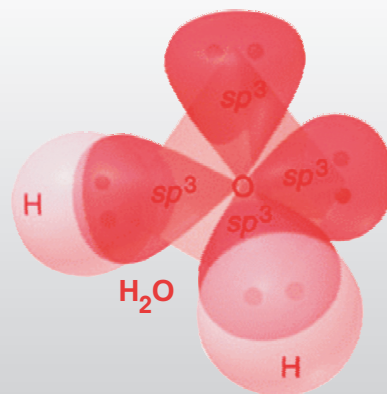


9

Υβριδισμός

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

- 9.1 Εισαγωγή
- 9.2 Υβριδισμός & υβριδικά τροχιακά
- 9.3 Είδη υβριδισμού και υβριδικών τροχιακών
- 9.4 Υβριδισμός και πολλαπλοί δεσμοί
- 9.5 Υβριδισμός και μοριακή γεωμετρία
- 9.6 Ερωτήσεις & Προβλήματα
- 9.7 Βιβλιογραφία



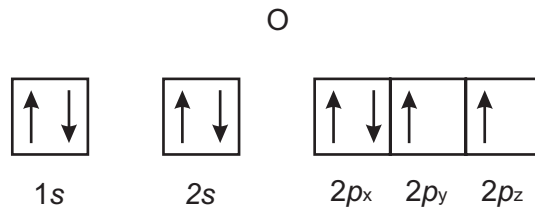
ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΑ ΜΕΛΕΤΗΣ

Μετά από προσεκτική μελέτη αυτού του κεφαλαίου, θα πρέπει να γνωρίζετε:

- ✓ Ποια είναι η ανάγκη εισαγωγής της έννοιας του υβριδισμού
- ✓ Ποια είναι τα βασικότερα είδη υβριδισμού
- ✓ Πως περιγράφεται ο σχηματισμός απλών ή πολλαπλών δεσμών με βάση τον υβριδισμό
- ✓ Ποια η σχέση του υβριδισμού με τη μοριακή γεωμετρία

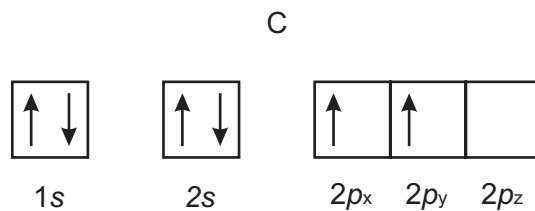
9.1 Εισαγωγή

Με βάση τη θεωρία του δεσμού σθένους, θα περίμενε κανείς ότι ο αριθμός των δεσμών που δύναται να σχηματίσει ένα άτομο θα είναι ίσος με τον αριθμό των μονήρων ηλεκτρονίων της στιβάδας σθένους του ατόμου αυτού. Πράγματι, όπως αναπτύχθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, στο άζωτο υπάρχουν τρία μονήρη ηλεκτρόνια τα οποία και σχηματίζουν τρεις δεσμούς, όπως για παράδειγμα στα μόρια του αζώτου (ένανς τριπλός δεσμός) και της αμμωνίας (τρεις απλοί δεσμοί). Επίσης, το οξυγόνο με ηλεκτρονιακή διαμόρφωση όπως αυτή που φαίνεται παρακάτω,



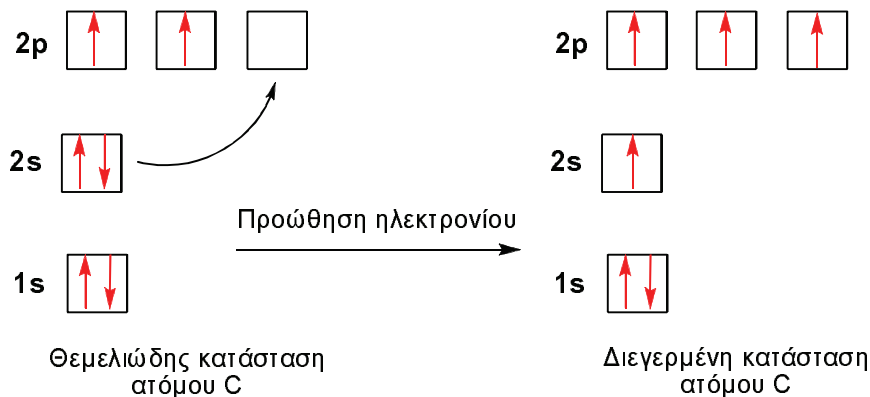
έχει δυο μονήρη ηλεκτρόνια σε p τροχιακά, τα οποία είναι διαθέσιμα για σχηματισμό δυο δεσμών μέσω της επικάλυψης με ατομικά τροχιακά που περιέχουν επίσης μονήρη ηλεκτρόνια. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν τα μόρια του οξυγόνου (O_2) και του νερού (H_2O).

Ας εξετάσουμε τώρα το άτομο του άνθρακα, του οποίου η ηλεκτρονιακή διαμόρφωση είναι:



Με βάση τη διαμόρφωση αυτή, θα περίμενε κανείς το άτομο του άνθρακα να σχηματίζει δυο δεσμούς με άλλα άτομα, αφού έχει δυο μονήρη ηλεκτρόνια διαθέσιμα για σχηματισμό δεσμών. Θα περιμέναμε δηλαδή να σχηματίζονται μόρια της μορφής CA_2 , όπου A το στοιχείο με το οποίο ενώνονται τα άτομα C μέσω απλών δεσμών. Όμως, είναι γνωστό ότι ο άνθρακας μπορεί να ενωθεί με τέσσερα άτομα και να σχηματίσει ενώσεις όπως το μεθάνιο (CH_4). Στην πραγματικότητα αυτό που συμβαίνει και έχει αποδειχθεί πειραματικά είναι ότι ο C σχηματίζει τέσσερις δεσμούς και όχι δυο. Πώς μπορεί, λοιπόν, να εξηγηθεί αυτό;

Μια λογική εξήγηση είναι να θεωρήσουμε ότι λόγω της μικρής ενεργειακής διαφοράς των τροχιακών $2s$ και $2p$ είναι δυνατόν κάποιο ηλεκτρόνιο να προωθηθεί (*electron promotion*) από το $2s$ τροχιακό στο $2p$ τροχιακό. Η κατάσταση αυτή του ατόμου του C ονομάζεται **διεγερμένη κατάσταση** και μπορεί να περιγραφεί με βάση το Σχήμα 9.1.



Σχήμα 9.1: Μηχανισμός ηλεκτρονιακής προώθησης στο άτομο του άνθρακα. Θεμελιώδης και διεγερμένη κατάσταση.

Να σημειωθεί ότι η ενέργεια που απαιτείται για την προώθηση του ηλεκτρονίου από το $2s$ στο $2p$ τροχιακό, μπορεί να εξοικονομηθεί από την ενέργεια που απελευθερώνεται κατά την ανάπτυξη των χημικών δεσμών (γενικά, η δημιουργία χημικού δεσμού είναι φαινόμενο που συνοδεύεται από απελευθέρωση ενέργειας).

Με βάση την παραπάνω διεγερμένη κατάσταση είναι πλέον δυνατός ο σχηματισμός τεσσάρων δεσμών ανάμεσα στο άτομο C και σε τέσσερα άτομα H, αφού υπάρχουν τέσσερα μονήρη ηλεκτρόνια στο άτομο του άνθρακα. Οι δεσμοί αυτοί θα προκύψουν από τις κάτωθι επικαλύψεις τροχιακών:

1ος δεσμός: επικάλυψη του $2s$ τροχιακού του ατόμου του C με το $1s$ τροχιακό του ατόμου του H

2ος δεσμός: επικάλυψη του $2p_x$ τροχιακού του ατόμου του C με το $1s$ τροχιακό του ατόμου του H

3ος δεσμός: επικάλυψη του $2p_y$ τροχιακού του ατόμου του C με το $1s$ τροχιακό του ατόμου του H

4ος δεσμός: επικάλυψη του $2p_z$ τροχιακού του ατόμου του C με το $1s$ τροχιακό του ατόμου του H.

Με βάση τις παραπάνω επικαλύψεις δικαιολογείται ο σχηματισμός τεσσάρων δεσμών στο άτομο του άνθρακα και ως εκ τούτου ο σχηματισμός του μεθανίου (CH_4). Αυτό όμως που δεν μπορεί να δικαιολογηθεί με βάση τον παραπάνω μηχανισμό είναι η απόλυτη ισοδυναμία και των τεσσάρων δεσμών C-H, η οποία έχει αποδειχθεί πειραματικά. Πράγματι, ο ένας δεσμός προκύπτει από επικάλυψη $s - s$, ενώ οι άλλοι τρεις προκύπτουν από επικαλύψεις $s - p$, με αποτέλεσμα να είναι διαφορετικό σε κάθε περίπτωση το εύρος της επικάλυψης και ως εκ τούτου διαφορετική και η ισχύς του δεσμού.

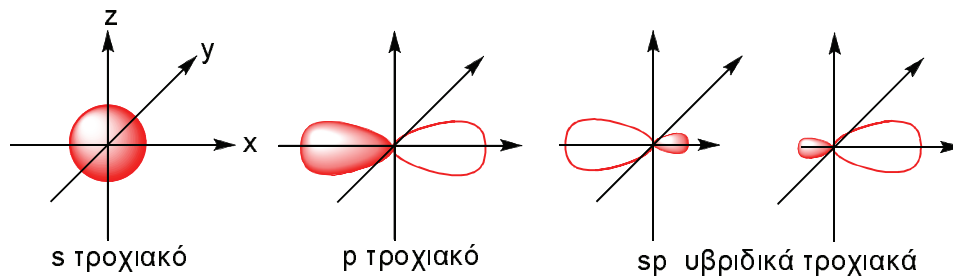
Η αδυναμία της θεωρίας σθένους, όπως έχει αναπτυχθεί μέχρι τώρα, να εξηγήσει το σχηματισμό μορίων όπως το μεθάνιο (CH_4), το χλωριούχο βηρύλλιο (BeCl_2) κ.α., στάθηκε η αιτία για την επέκτασή της, έτσι ώστε να συμπεριλάβει και τον υβριδισμό των ατομικών τροχιακών, ο οποίος και αποτελεί το αντικείμενο μελέτης του παρόντος Κεφαλαίου.

9.2 Υβριδισμός & υβριδικά τροχιακά

Υβριδισμός (*hybridization*) είναι η μίξη ατομικών τροχιακών του ίδιου ατόμου, που οδηγεί στη δημιουργία νέων ισότιμων τροχιακών τα οποία ονομάζονται υβριδικά τροχιακά (*hybrid orbitals*). Τα βασικά σημεία στα οποία στηρίζεται ο υβριδισμός είναι:

- Τα υβριδικά τροχιακά προκύπτουν από τον γραμμικό συνδυασμό ατομικών τροχιακών του ίδιου ατόμου. Πρόκειται ουσιαστικά για μια μαθηματική διεργασία μετατροπής των ατομικών τροχιακών (*atomic orbitals*) σε ισοδύναμα υβριδικά τροχιακά.
- Ο αριθμός των υβριδικών τροχιακών είναι ίσος με τον αριθμό των ατομικών τροχιακών που συγχωνεύονται.
- Ο αριθμός ηλεκτρονίων στα υβριδικά τροχιακά είναι ίσος με τον αριθμό ηλεκτρονίων στα προς συγχώνευση ατομικά τροχιακά.
- Ο υβριδισμός πραγματοποιείται σε ατομικά τροχιακά του ίδιου ατόμου με παραπλήσια ενέργεια.
- Η συνολική ενέργεια των υβριδικών τροχιακών είναι μικρότερη από το άθροισμα των ενεργειών των ατομικών τροχιακών που συγχωνεύονται, γι' αυτό και ευνοείται ο σχηματισμός τους.
- Τα υβριδικά τροχιακά έχουν όμοιο σχήμα διαφέρουν μόνο ως προς την κατεύθυνση στο χώρο. Όλα τα υβριδικά τροχιακά έχουν σχήμα ζεύγους

λοβών (ομοαξονικών), με τον ένα λοβό να είναι κατά πολύ μεγαλύτερος του άλλου (Σχήμα 9.2).



Σχήμα 9.2: Σχηματισμός δυο υβριδικών τροχιακών (sp) κατά την μίξη ενός s ατομικού τροχιακού και ενός p .

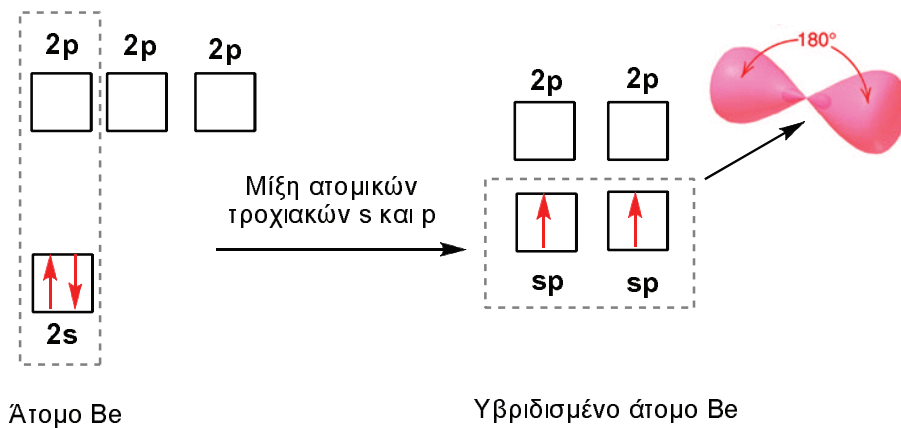
9.3 Είδη υβριδισμού και υβριδικών τροχιακών

9.3.1 Υβριδισμός sp

Προκύπτει από τη συγχώνευση ενός s και ενός p τροχιακού του ίδιου ατόμου. Το τελικό αποτέλεσμα είναι η δημιουργία δυο ισότιμων υβριδικών τροχιακών sp , τα οποία είναι διαθέσιμα για τη δημιουργία ισοδύναμων δεσμών. Η γωνία που σχηματίζουν οι άξονες των sp τροχιακών είναι 180° (γραμμικός υβριδισμός).

Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί ο σχηματισμός της ένωσης BeCl_2 . Το Be έχει ηλεκτρονιακή διαμόρφωση $1s^2 2s^2$. Πώς είναι, λοιπόν, δυνατόν να σχηματίζει δεσμούς με άτομα Cl αφού έχει συμπληρωμένη την εξωτερική του στιβάδα με δυο ηλεκτρόνια; Για να συμβεί αυτό θα πρέπει με κάποιο τρόπο να έχουμε δυο μονήρη ηλεκτρόνια στη στοιβάδα σθένους του Be τα οποία θα ενωθούν με άλλα δυο μονήρη ηλεκτρόνια από δυο άτομα Cl έτσι ώστε να σχηματιστεί το μόριο του BeCl_2 . Αυτό ακριβώς επιτυγχάνεται με τον υβριδισμό ενός s και ενός p τροχιακού στο άτομο του Be οπότε προκύπτουν δυο νέα υβριδικά τροχιακά (sp τροχιακά), τα οποία περιέχουν από ένα ηλεκτρόνιο το καθένα. Ο σχηματισμός των δυο sp τροχιακών στο άτομο του Be περιγράφεται στο Σχήμα 9.3.

Τα δυο sp υβριδικά τροχιακά που προκύπτουν μετά τον υβριδισμό του Be ενώνονται με τα δυο p τροχιακά των δυο ατόμων Cl , τα οποία επίσης περιέχουν ένα ηλεκτρόνιο (Cl : $[\text{Ne}]3s^2 3p_y^2 3p_z^2 3p_x^1$), οπότε και σχηματίζεται το μόριο του BeCl_2 . Στο Σχήμα 9.4 παρουσιάζεται παραστατικά ο σχηματισμός του BeCl_2

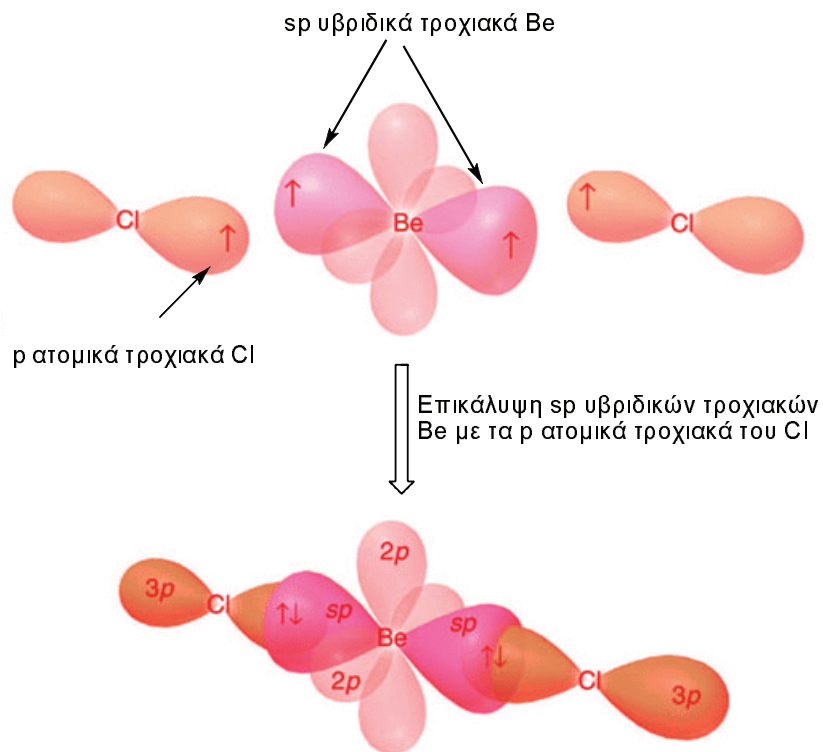


Σχήμα 9.3: Σχηματισμός δυο sp υβριδικών τροχιακών στο άτομο του Be από μίξη ενός s και ενός p ατομικού τροχιακού. Τα δυο p τροχιακά του ατόμου του Be που δε λαμβάνουν μέρος στον υβριδισμό παραμένουν έως έχουν.

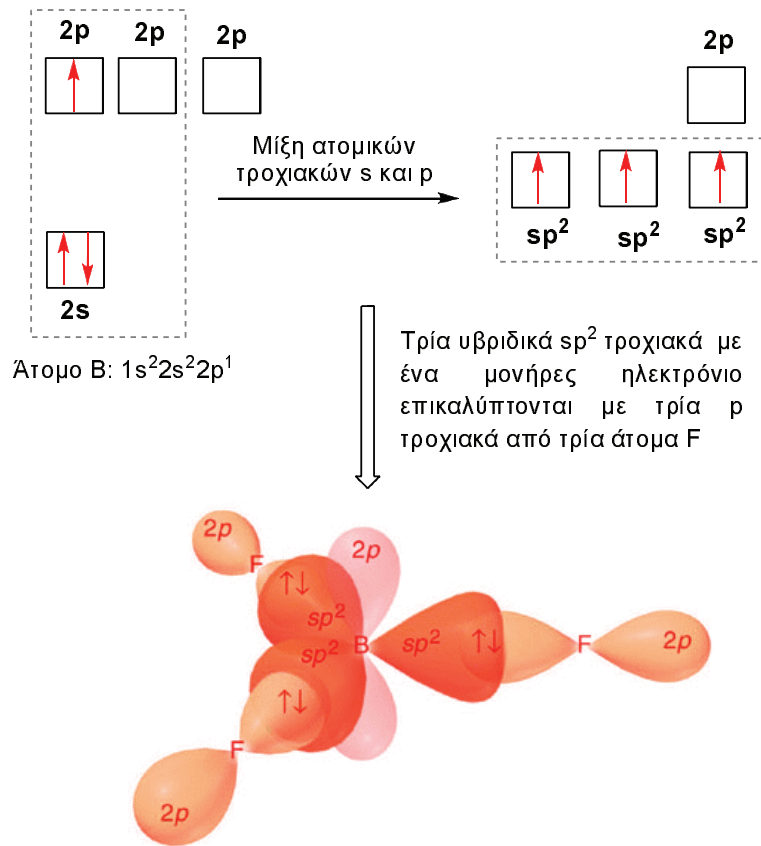
με βάση την επικάλυψη των sp υβριδικών τροχιακών του Be με τα p τροχιακά των δυο ατόμων Cl.

9.3.2 Υβριδισμός sp^2

Ο υβριδισμός sp^2 προκύπτει από τη συγχώνευση ενός s τροχιακού με δυο p τροχιακά του ίδιου ατόμου. Στην περίπτωση αυτή σχηματίζονται τρία ισότιμα υβριδικά τροχιακά, τα οποία ονομάζονται sp^2 υβριδικά τροχιακά. Ο συμβολισμός sp^2 ουσιαστικά δείχνει ότι τα υβριδικά αυτά τροχιακά προέρχονται από τη συγχώνευση ενός s τροχιακού (s^1) και δυο p τροχιακών (p^2). Τα τροχιακά αυτά έχουν επίπεδη τριγωνική διευσθέτηση σχηματίζοντας γωνίες 120° . Παράδειγμα sp^2 υβριδισμού αποτελεί το βόριο (B) στην ένωση BF_3 , όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 9.5. Το άτομο του B με ηλεκτρονιακή διαμόρφωση $1s^2 2s^2 2p^1$ έχει μόνο ένα μονήρες ηλεκτρόνιο στο τροχιακό p . Πώς, λοιπόν, εξηγείται η δημιουργία τριών δεσμών με τα άτομα του φθορίου (F);



Σχήμα 9.4: Σχηματισμός χλωριούχου βηρυλλίου (BeCl_2) από επικάλυψη των δυο sp υβριδικών τροχιακών του ατόμου βηρυλλίου (Be) με τα p τροχιακά του ατόμου του χλωρίου (Cl).

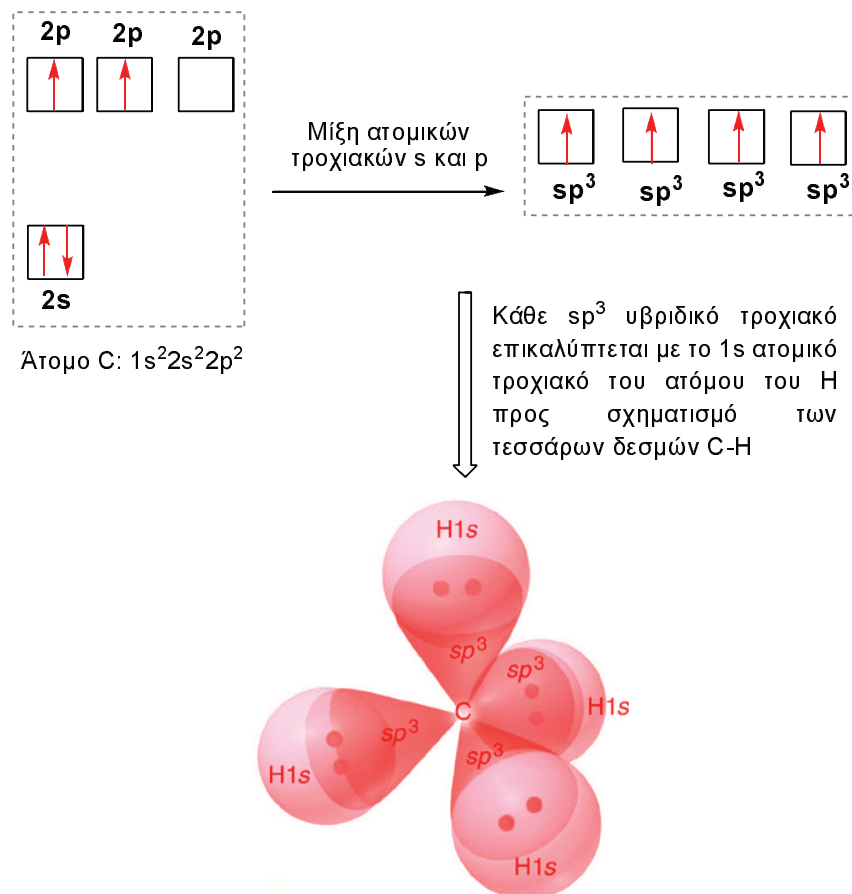


Σχήμα 9.5: Σχηματισμός του μορίου BF_3 από επικάλυψη τριών υβριδικών sp^2 τροχιακών του ατόμου του B με τρία p τροχιακά του ατόμου του φθορίου (F: $1s^2 2s^2 2p_y^2 2p_z^2 2p_x^1$).

Αυτό που γίνεται στην περίπτωση αυτή είναι συγχώνευση του τροχιακού 2s (που περιέχει δυο ηλεκτρόνια) με τα δυο p τροχιακά, εκ των οποίων μόνο το ένα περιέχει ηλεκτρόνιο. Το αποτέλεσμα αυτής της συγχώνευσης είναι η δημιουργία τριών ισότιμων υβριδικών τροχιακών sp^2 , στα οποία και κατανέμονται, σύμφωνα με τους κανόνες της ατομικής δόμησης, τα ηλεκτρόνια που υπήρχαν στα προς συγχώνευση ατομικά τροχιακά. Το τελικό αποτέλεσμα είναι η δημιουργία τριών υβριδικών τροχιακών, καθένα εκ των οποίων περιέχει ένα μονήρες ηλεκτρόνιο διαθέσιμο για τη δημιουργία δεσμών. Η επικάλυψη αυτών των τροχιακών του B με τα p τροχιακά του ατόμου του F, τα οποία επίσης περιέχουν ένα μονήρες ηλεκτρόνιο, οδηγεί στη δημιουργία των τριών δεσμών B-F στο μόριο BF_3 .

9.3.3 Υβριδισμός sp^3

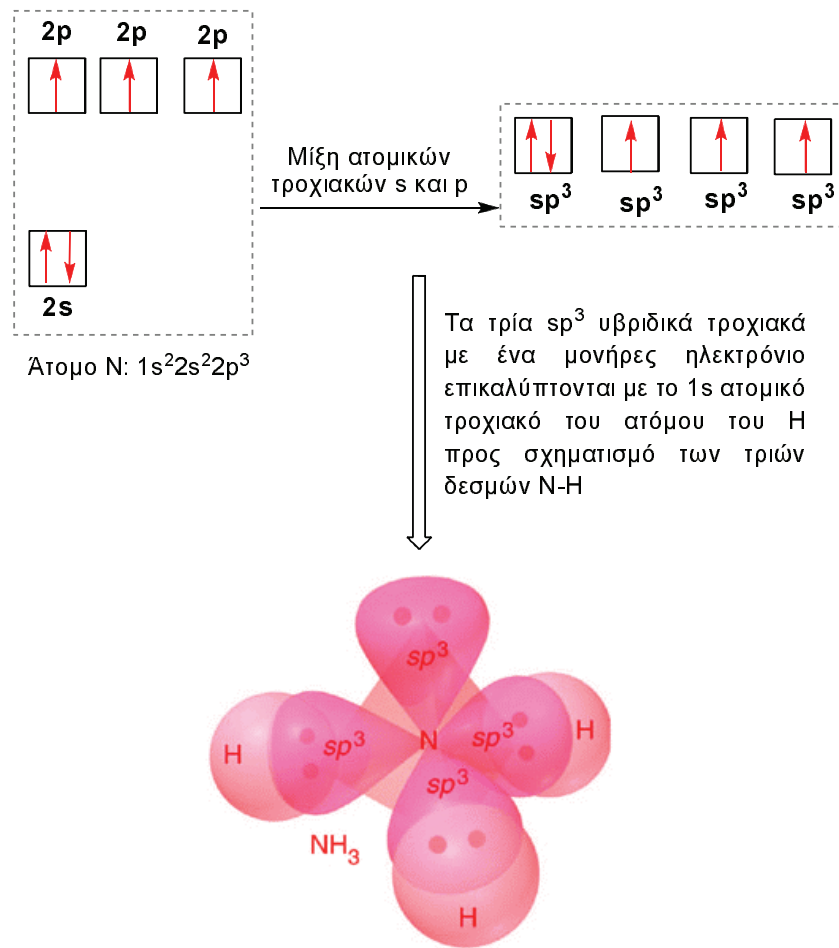
Ο υβριδισμός sp^3 προκύπτει από τη συγχώνευση ενός s τροχιακού με τρία p τροχιακά του ίδιου ατόμου. Τα τροχιακά αυτά έχουν τετραεδρική γεωμετρική διάταξη. Χαρακτηριστικό παράδειγμα sp^3 υβριδισμού αποτελεί το άτομο του άνθρακα στο μόριο του μεθανίου (CH_4), όπως περιγράφεται στο Σχήμα 9.6.



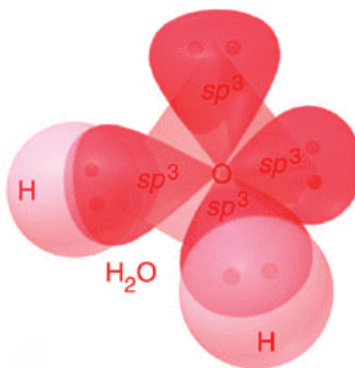
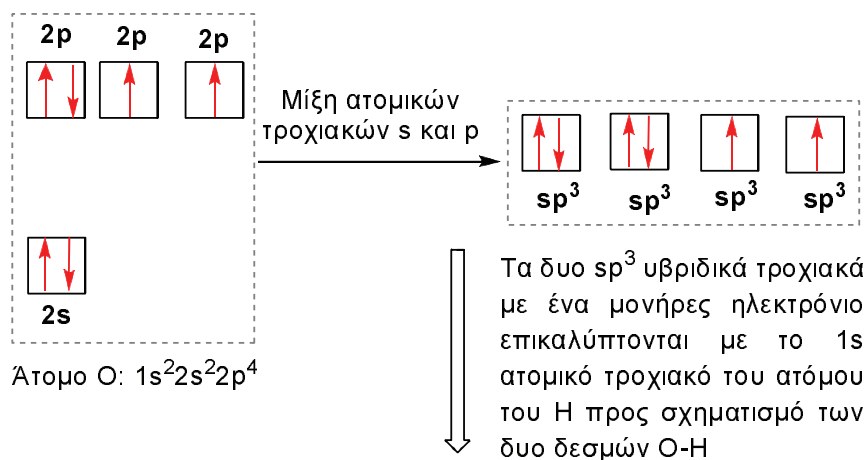
Σχήμα 9.6: Σχηματισμός του μορίου CH_4 από επικάλυψη τεσσάρων υβριδικών sp^3 τροχιακών του ατόμου του C με τέσσερα s τροχιακά ατόμων H (H: $1s^1$).

Υβριδισμό sp^3 έχουμε και στην περίπτωση των μορίων της αμμωνίας (NH_3) και του νερού (H_2O), όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στα Σχήματα 9.7 και 9.8, αντίστοιχα. Αυτό που είναι ενδιαφέρον να τονίσουμε είναι η διαφορετική γεωμετρία των μορίων CH_4 , NH_3 και H_2O καθώς και η διαφορετική γωνία δεσμών, παρά το ότι και στα τέσσερα μόρια έχουμε υβριδισμό sp^3 . Οι διαφορές αυτές

εξηγούνται με βάση τη θεωρία VSEPR και οφείλονται στο διαφορετικό αριθμό μη δεσμικών ζευγών ηλεκτρονίων σε κάθε μόριο (βλ. Κεφάλαιο 7). Στην περίπτωση της NH_3 και του H_2O υπάρχουν αντίστοιχα ένα και δυο μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα η γεωμετρία των μορίων να παρεκκλίνει από την ιδανική τετραεδρική που θα είχαμε εάν όλα τα ζεύγη ηλεκτρονίων ήταν δεσμικά (όπως στο CH_4).



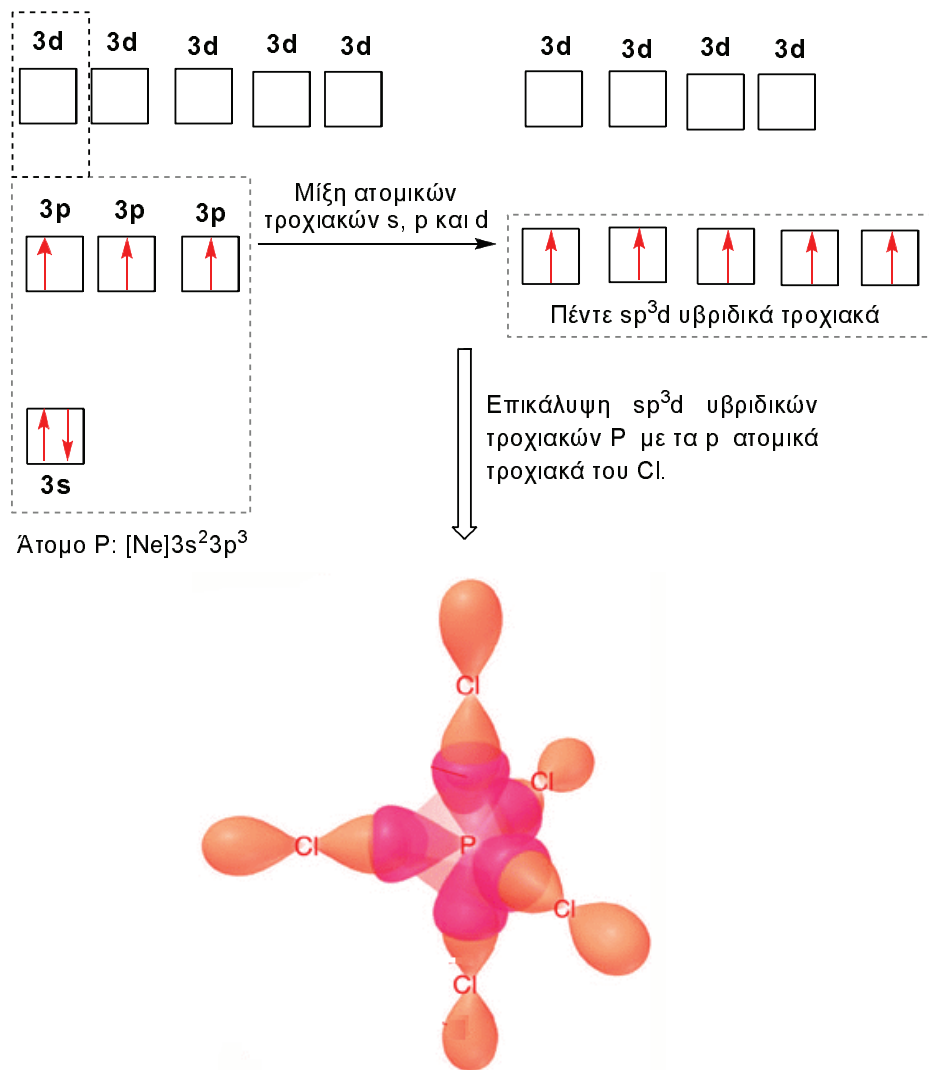
Σχήμα 9.7: Υβριδισμός sp^3 στο άτομο του N κατά το σχηματισμό του μορίου της NH_3 .



Σχήμα 9.8: Υβριδισμός sp^3 στο άτομο του O κατά το σχηματισμό του μορίου του H_2O .

9.3.4 Υβριδισμός sp^3d

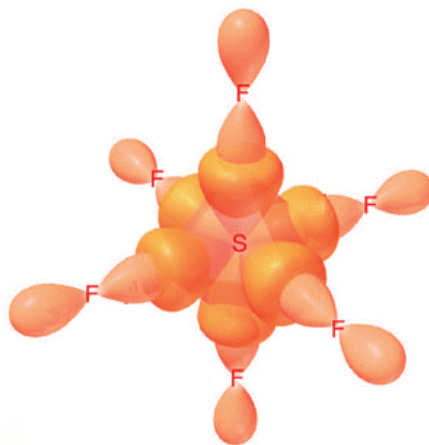
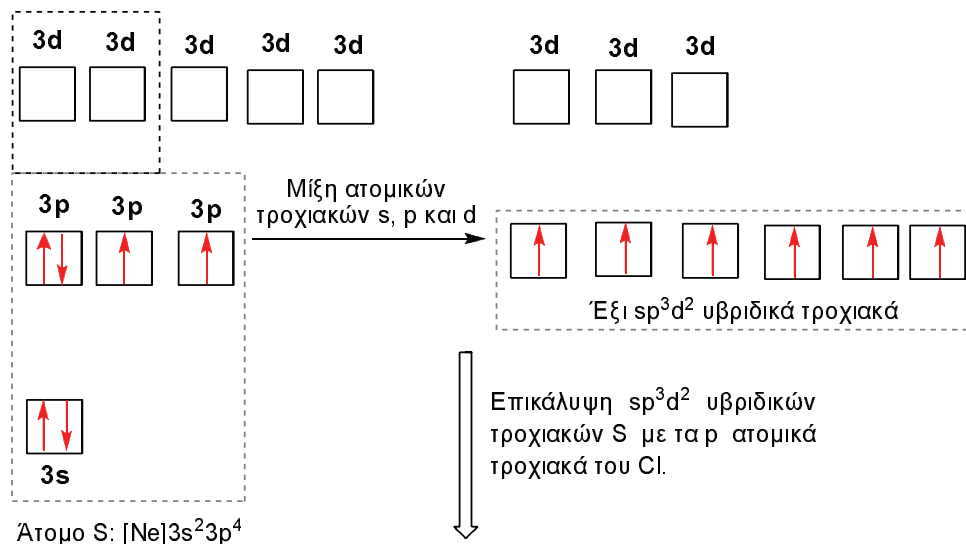
Προκύπτει από την συγχώνευση ενός s , ενός d και τριών p τροχιακών του ίδιου ατόμου. Τα τροχιακά αυτά είναι ισοδύναμα μεταξύ τους και κατευθύνονται στις κορυφές μιας τριγωνικής διπυραμίδας. Από τα πέντε υβριδικά τροχιακά τα τρία βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο σχηματίζοντας μεταξύ τους γωνίες 120° και χαρακτηρίζονται ως ισημερινά τροχιακά. Τα άλλα δυο διευθετούνται κάθετα στο επίπεδο και χαρακτηρίζονται ως αξονικά τροχιακά. Παράδειγμα sp^3d υβριδισμού αποτελεί το άτομο του φωσφόρου (P) στην ένωση PCl_5 , όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 9.9.



Σχήμα 9.9: Υβριδισμός sp^3d στο άτομο του P και σχηματισμός του μορίου PCl_5 .

9.3.5 Υβριδισμός sp^3d^2

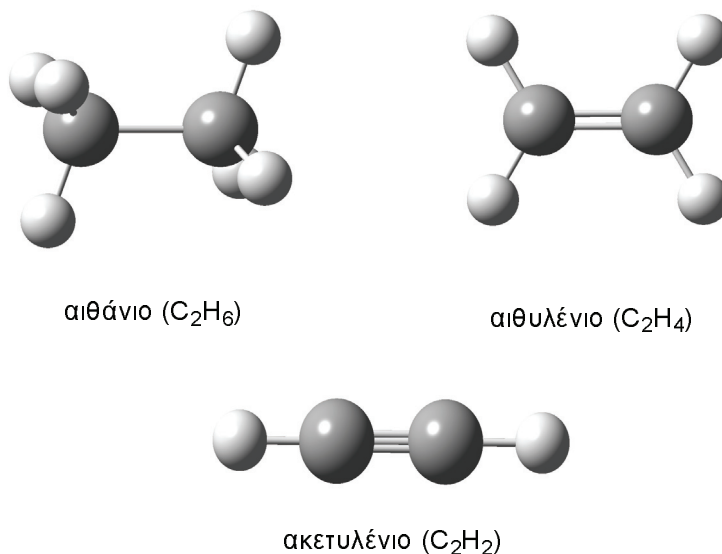
Προκύπτει από τη συγχώνευση ενός s , δυο d και τριών p τροχιακών του ίδιου ατόμου. Τα τροχιακά αυτά είναι ισοδύναμα μεταξύ τους και κατευθύνονται στις κορυφές ενός κανονικού οκταέδρου. Με βάση τον υβριδισμό sp^3d^2 μπορεί να ερμηνευτεί ο σχηματισμός του μορίου SF_6 (Σχήμα 9.10), πράγμα που αδυνατεί να εξηγήσει η θεωρία *Lewis*.



Σχήμα 9.10: Υβριδισμός sp^3d^2 στο άτομο του S κατά τον σχηματισμό του μορίου SF_6 .

9.4 Υβριδισμός και πολλαπλοί δεσμοί

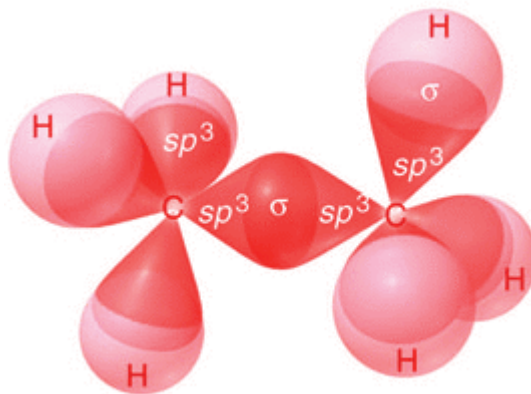
Προκειμένου να κατανοηθεί η σχέση του υβριδισμού με τη δημιουργία πολλαπλών δεσμών, παρακάτω εξετάζονται τρεις διαφορετικοί υδρογονάνθρακες με τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα αλλά με διαφορετικό αριθμό πολλαπλών δεσμών. Οι υδρογονάνθρακες αυτοί είναι το αιθάνιο (C_2H_6), το αιθυλένιο (C_2H_4) και το ακετυλένιο (C_2H_2), οι οποίοι χαρακτηρίζονται από τη παρουσία απλού, διπλού και τριπλού δεσμού αντίστοιχα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 9.11.



Σχήμα 9.11: Διαφορετικός αριθμός πολλαπλών δεσμών ανάμεσα σε δυο άτομα άνθρακα.

9.4.1 Απλός δεσμός

Στο αιθάνιο και γενικότερα στα αλκάνια, οι δεσμοί C-H είναι σ δεσμοί που προκύπτουν από αλληλοεπικάλυψη sp^3 υβριδικών τροχιακών με s ατομικά τροχιακά, ενώ οι απλοί δεσμοί C-C είναι επίσης σ δεσμοί που οφείλονται σε επικαλύψεις $sp^3 - sp^3$ υβριδικών τροχιακών (Σχήμα 9.12).



Σχήμα 9.12: Δημιουργία σ δεσμών στο μόριο του αιθανίου. Η επικάλυψη $sp^3 - sp^3$ οδηγεί στον απλό δεσμό C-C, ενώ η επικάλυψη sp^3 υβριδικών τροχιακών του ατόμου του άνθρακα με s τροχιακά των ατόμων του H οδηγεί στη δημιουργία των δεσμών C-H.

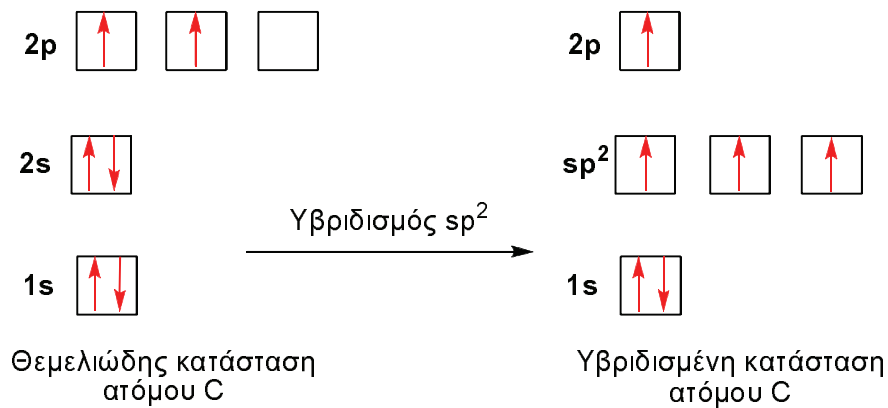
9.4.2 Διπλός δεσμός

Στο αιθυλένιο η παρουσία διπλού δεσμού ανάμεσα στα άτομα του άνθρακα μπορεί να ερμηνευτεί με βάση τον sp^2 υβριδισμό. Αν το άτομο του άνθρακα υποστεί sp^2 υβριδισμό τότε θα προκύψουν τρία sp^2 υβριδικά τροχιακά, ενώ ένα p τροχιακό δεν θα επηρεαστεί από τη διεργασία του υβριδισμού, όπως φαίνεται στο Σχήμα 9.13.

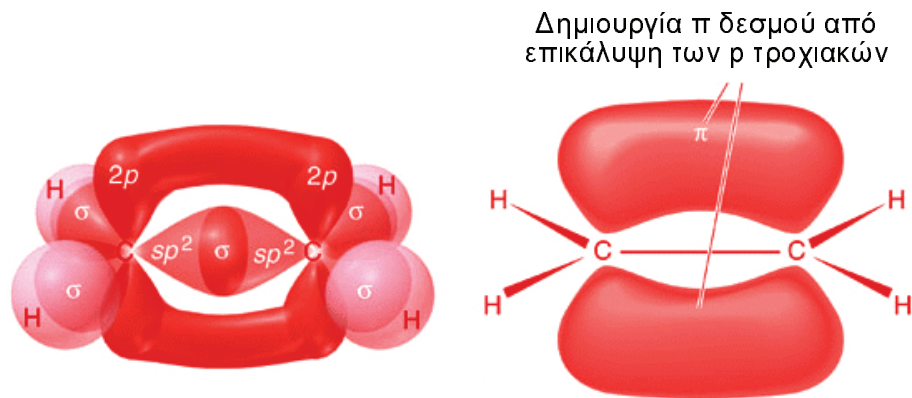
Ο διπλός δεσμός ανάμεσα στα δυο άτομα άνθρακα προκύπτει από την επικάλυψη των κάτωθι τροχιακών:

- επικάλυψη $sp^2 - sp^2$ υβριδικών τροχιακών των δυο ατόμων άνθρακα για το σχηματισμό ενός σ δεσμού, και
- πλευρική επικάλυψη των p τροχιακών για το σχηματισμό ενός π δεσμού.

Ο διπλός δεσμός δηλαδή ανάμεσα στα δυο άτομα άνθρακα συνίσταται από ένα σ και ένα π δεσμό. Οι δεσμοί C-H είναι σ δεσμοί που δημιουργούνται από επικάλυψη των δυο sp^2 υβριδικών τροχιακών του κάθε ατόμου C με s τροχιακά των ατόμων του H. Ο σχηματισμός όλων των δεσμών στο μόριο του αιθυλενίου απεικονίζεται στο Σχήμα 9.14.



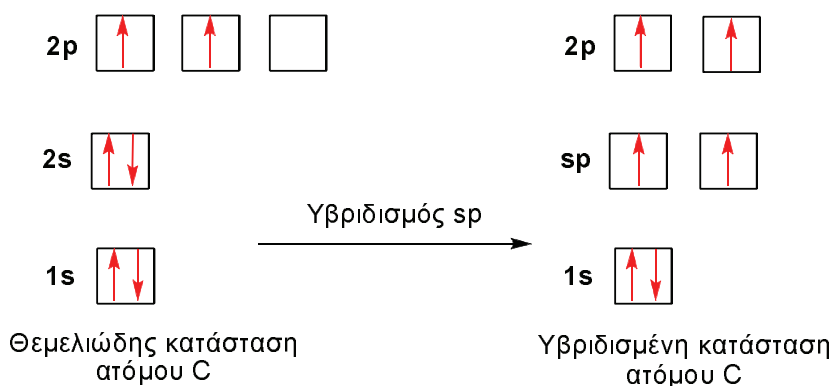
Σχήμα 9.13: Δημιουργία τριών sp^2 υβριδικών τροχιακών στο άτομο του άνθρακα.



Σχήμα 9.14: Δημιουργία σ και π δεσμών στο μόριο του αιθυλενίου. Η επικάλυψη $sp^2 - sp^2$ (σ δεσμός) καθώς και η πλευρική επικάλυψη $p - p$ (π δεσμός) οδηγεί στο διπλό δεσμό $C=C$, ενώ η επικάλυψη sp^2 υβριδικών τροχιακών του ατόμου του άνθρακα με s τροχιακά των ατόμων του H οδηγεί στη δημιουργία των δεσμών $C-H$.

9.4.3 Τριπλός δεσμός

Για να σχηματιστεί το μόριο του ακετυλενίου απαιτείται η επικάλυψη τριών τροχιακών ανάμεσα στα δυο άτομα άνθρακα, έτσι ώστε να σχηματιστεί ο τριπλός δεσμός, καθώς και η επικάλυψη ενός επιπλέον τροχιακού από κάθε άτομο άνθρακα με το $1s$ τροχιακό του ατόμου του H, έτσι ώστε να δημιουργηθούν οι δεσμοί C-H. Για να συμβεί αυτό πρέπει τα άτομα του άνθρακα να υποστούν sp υβριδισμό, όπως φαίνεται στο Σχήμα 9.15. Μετά τον υβριδισμό κάθε άτομο άνθρακα έχει τέσσερα τροχιακά (δυο sp υβριδικά τροχιακά καθώς και δυο p τροχιακά), τα οποία περιέχουν από ένα ηλεκτρόνιο και είναι διαθέσιμα για τη δημιουργία δεσμών.

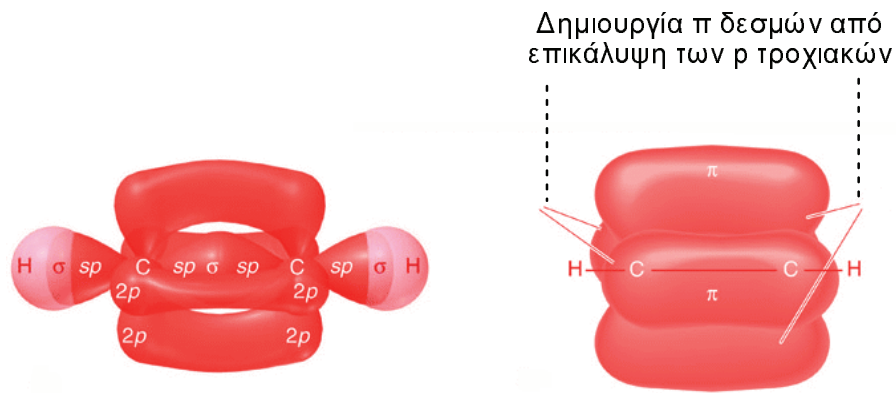


Σχήμα 9.15: Δημιουργία δυο sp υβριδικών τροχιακών στο άτομο του άνθρακα.

Ο τριπλός δεσμός ανάμεσα στα δυο άτομα άνθρακα προκύπτει από την επικάλυψη των κάτωθι τροχιακών:

- επικάλυψη $sp-sp$ υβριδικών τροχιακών των δυο ατόμων άνθρακα, οπότε σχηματίζεται ένας σ δεσμός, και
- πλευρική επικάλυψη των δυο p τροχιακών από κάθε άτομο, οπότε σχηματίζονται δυο π δεσμοί.

Ο τριπλός δεσμός δηλαδή ανάμεσα στα δυο άτομα άνθρακα συνίσταται από ένα σ δεσμό και δυο π δεσμούς. Οι δυο δεσμοί C-H είναι σ δεσμοί που δημιουργούνται από επικάλυψη sp υβριδικών τροχιακών του ατόμου του C με s τροχιακά των ατόμων του H. Ο σχηματισμός όλων των δεσμών στο μόριο του ακετυλενίου, απεικονίζεται στο Σχήμα 9.16.



Σχήμα 9.16: Δημιουργία σ και π δεσμών στο μόριο του ακετυλενίου. Η επικάλυψη $sp - sp$ (σ δεσμός) καθώς και οι πλευρικές επικαλύψεις $p - p$ (δυο π δεσμοί) οδηγούν στον τριπλό δεσμό $C \equiv C$, ενώ η επικάλυψη sp υβριδικών τροχιακών του ατόμου του άνθρακα με s τροχιακά των ατόμων του H οδηγεί στη δημιουργία των δυο δεσμών C-H.

9.5 Υβριδισμός και μοριακή γεωμετρία

Στους Πίνακες 9.1 και 9.2 που ακολουθούν παρουσιάζονται τα κυριότερα είδη υβριδισμού καθώς και η διευθέτηση των υβριδικών τροχιακών στο χώρο. Αυτό που πρέπει να παρατηρηθεί είναι η άμεση σχέση του είδους του υβριδισμού με τη γεωμετρική διάταξη των υβριδικών τροχιακών. Η παρατήρηση αυτή είναι πολύ σημαντική καθώς μας επιτρέπει, εάν γνωρίζουμε τη διάταξη των υβριδικών τροχιακών, να προσδιορίσουμε το είδος του υβριδισμού και κατά συνέπεια τα τροχιακά τα οποία συμμετέχουν στη δημιουργία δεσμών. Όμως, η γεωμετρική διευθέτηση των υβριδικών τροχιακών στο χώρο ουσιαστικά συμπίπτει με τη διευθέτηση των ηλεκτρονιακών ζευγών γύρω από ένα κεντρικό άτομο, η οποία μπορεί να προσδιοριστεί με βάση τους κανόνες της θεωρίας VSEPR (βλ. Κεφάλαιο 7).



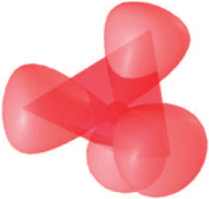


Συμπερασματικά, με βάση τους κανόνες της θεωρίας VSEPR μπορεί αρχικά να προσδιοριστεί η διευθέτηση όλων των ηλεκτρονιακών ζευγών γύρω από το κεντρικό άτομο μιας ένωσης, η οποία θα συμπίπτει με τη γεωμετρική διάταξη των υβριδικών τροχιακών. Στη συνέχεια, με βάση τους Πίνακες 9.1 και 9.2 μπορεί να προσδιοριστεί και το είδος του υβριδισμού. Για παράδειγμα, εάν γύρω από το κεντρικό άτομο υπάρχουν δυο ζεύγη ηλεκτρονίων τότε αυτά θα διατάσσονται γραμμικά και ο υβριδισμός του κεντρικού ατόμου θα είναι sp . Αντίστοιχα, για

τρία ζεύγη ηλεκτρονίων γύρω από το κεντρικό άτομο, η διάταξη των υβριδικών τροχιακών θα είναι επίπεδη τριγωνική και ο υβριδισμός sp^2 .




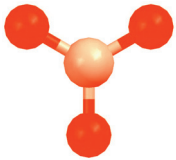


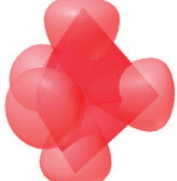

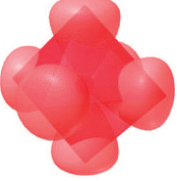
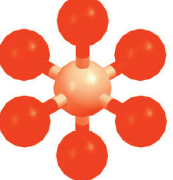
Με βάση το σκεπτικό που ακολουθήθηκε παραπάνω, μπορούμε πλέον να αναπτύξουμε ένα γενικό σχήμα για την περιγραφή των δεσμών και το είδος των επικαλύψεων τόσο στα απλά μόρια όσο και στα μόρια με πολλαπλούς δεσμούς. Το σχήμα αυτό βασίζεται στα παρακάτω βήματα:

1. γράφουμε τον τύπο *Lewis* του μορίου,
2. με βάση τη δομή *Lewis* βρίσκουμε τον αριθμό ηλεκτρονιακών ζευγών γύρω από το κεντρικό άτομο,
3. χρησιμοποιώντας τους κανόνες της θεωρίας VSEPR βρίσκουμε τη διεύθυνση των ηλεκτρονιακών ζευγών γύρω από το κεντρικό άτομο,
4. από τη διεύθυνση των ηλεκτρονιακών ζευγών (δεσμικών και μονήρων συνολικά) συμπεραίνουμε βάσει του Πίνακα 9.1 το είδος του υβριδισμού. Για παράδειγμα, εάν έχουμε τριγωνική διάταξη, τότε το είδος του υβριδισμού θα είναι sp^2 , ενώ σε περίπτωση τετραεδρικής διεύθυνσης των ηλεκτρονιακών ζευγών θα έχουμε sp^3 υβριδισμό, και
5. βρίσκουμε το είδος των επικαλύψεων ανάμεσα στα υβριδικά τροχιακά του κεντρικού ατόμου και τα ατομικά τροχιακά των περιφερειακών ατόμων.

Πίνακας 9.1: Είδη υβριδισμού και διεύθετηση υβριδικών τροχιακών στο χώρο.

Υβριδισμός	sp	sp^2	sp^3	sp^3d	sp^3d^2
Μίξη ατομικών τροχιακών	ένα s + ένα p	ένα s + δύο p	ένα s + τρία p	ένα s + τρία p + ένα d	ένα s + τρία p + δύο d
Μη υβριδοποιημένα ατομικά τροχιακά	δύο p	ένα p	κανένα	τέσσερα d	τρία d
Γεωμετρία	Γραμμική	Επίπεδη τριγωνική	Τετραεδρική	Τριγωνική διπυραμειδική	Οκταεδρική
Αναπαράσταση στο χώρο					

Πίνακας 9.2: Υβριδικά τροχιακά και γεωμετρία.

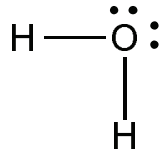
Υβριδισμός	Γεωμετρία	Γωνίες δεσμών	Παράδειγμα
sp 	Γραμμική 	180°	BeCl_2 BeH_2 CO_2
sp^2 	Επίπεδη τριγωνική 	120°	BF_3 NO_3^-
sp^3 	Τετραεδρική 	109,5°	CH_4 NH_3 BF_4
sp^3d 	Τριγωνική διπυραμιδική 	120° & 90°	PCl_5 PF_5
sp^3d^2 	Οκταεδρική 	90°	SF_6 XeF_4

Παράδειγμα 9.1

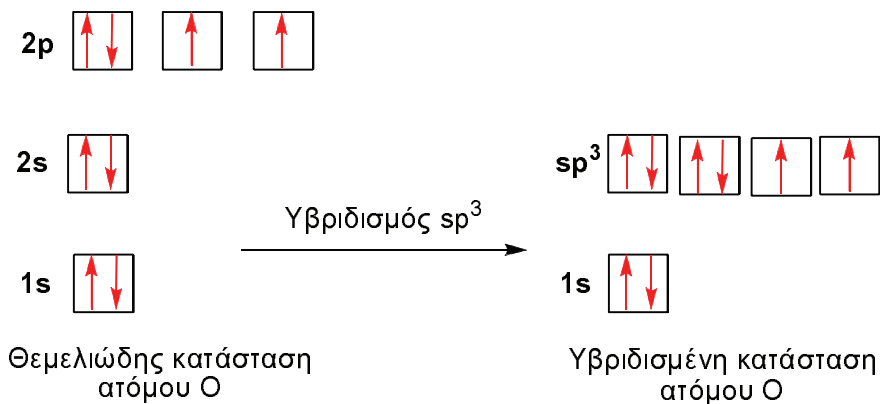
Πώς περιγράφονται οι δεσμοί στο μόριο του νερού με βάση τον υβριδισμό του κεντρικού ατόμου (οξυγόνου);



Ο τύπος *Lewis* για το H_2O είναι:



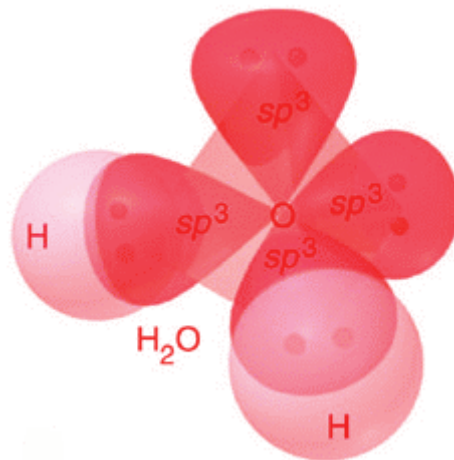
Γύρω από το κεντρικό άτομο (οξυγόνο) υπάρχουν τέσσερα ζεύγη ηλεκτρονίων. Σύμφωνα με το μοντέλο VSEPR τα ζεύγη αυτά διατάσσονται τετραεδρικά. Από τον Πίνακα 9.1 βλέπουμε ότι η τετραεδρική γεωμετρία αντιστοιχεί σε υβριδισμό sp^3 . Επομένως τα τροχιακά που πρέπει να χρησιμοποιήσουμε προκειμένου να περιγράψουμε τους δεσμούς στο μόριο του νερού είναι τα τέσσερα υβριδικά τροχιακά sp^3 του κεντρικού ατόμου (οξυγόνου), τα οποία προκύπτουν όπως περιγράφεται στο Σχήμα 9.17.



Σχήμα 9.17: Δημιουργία τεσσάρων sp^3 υβριδικών τροχιακών στο άτομο του οξυγόνου.

Μετά τη διαδικασία του υβριδισμού προκύπτουν τέσσερα sp^3 τροχιακά, εκ των οποίων τα δυο είναι κατειλημμένα και δε συμμετέχουν στη δημιουργία δεσμών, ενώ τα άλλα δυο sp^3 τροχιακά περιέχουν από ένα ηλεκτρόνιο και επικαλύπτονται με τα τροχιακά $1s$ των δυο ατόμων H για να σχηματιστούν οι

δεσμοί O-H. Ο σχηματισμός των τεσσάρων υβριδικών τροχιακών καθώς και η τετραεδρική διευσθέτησή τους στο χώρο απεικονίζεται στο Σχήμα 9.18.



Σχήμα 9.18: Υβριδισμός sp^3 στο άτομο του O κατά τον σχηματισμό του H_2O .

Αυτό που πρέπει να τονίσουμε είναι ότι, με βάση την παραπάνω μεθοδολογία μπορούμε να περιγράψουμε τους δεσμούς που σχηματίζονται ανάμεσα στα άτομα, δε μπορούμε όμως να αποφανθούμε για την ακριβή γεωμετρική διάταξη των ατόμων στο χώρο. Για παράδειγμα, στο μόριο του H_2O , η γωνία μεταξύ των δεσμών O-H έχει προσδιοριστεί πειραματικά και είναι $104,5^\circ$, ενώ με βάση το παραπάνω σχήμα αυτή αντιστοιχεί ακριβώς στη τετραεδρική γωνία ($109,5^\circ$). Η ακριβής γεωμετρία του μορίου μπορεί να ληφθεί λαμβάνοντας υπόψη ότι τα δεσμικά υβριδικά τροχιακά (αυτά που συμμετέχουν στους δεσμούς) δεν είναι απολύτως ισοδύναμα με τα υβριδικά τροχιακά που περιέχουν μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων. Κατ' αναλογία με το μοντέλο VSEPR, τα υβριδικά τροχιακά που περιέχουν μονήρη ζεύγη καταλαμβάνουν περισσότερο χώρο με αποτέλεσμα να αυξάνεται η άπωση που αυτά ασκούν στα δεσμικά υβριδικά τροχιακά. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη συμπίεση των γωνιών δεσμού και την απόκλιση που παρατηρείται από την ιδανική γεωμετρία.

Συμπερασματικά, η ακριβής γεωμετρία των μορίων προκύπτει από τη διάταξη των δεσμικών ζευγών, αφού όμως λάβουμε υπόψη μας την επίδραση που εξασκούν πάνω σ' αυτά τα μονήρη ζεύγη. Ο καλύτερος τρόπος για να αποφανθούμε θεωρητικά για τη γεωμετρία των μορίων είναι να βασιστούμε στους κανόνες που διέπουν τη θεωρία απόσσεως των ηλεκτρονιακών ζευγών (VSEPR), όπως ήδη αυτοί έχουν περιγραφεί στο Κεφάλαιο 7.

Παρακάτω, παρουσιάζονται δυο παραδείγματα στα οποία φαίνεται πώς έννοιες, φαινομενικά άσχετες μεταξύ τους, όπως είναι ο συντονισμός (Κεφάλαιο 6) και ο υβριδισμός, συνδέονται άρρηκτα. Μέσα από τα παραδείγματα αυτά φαίνεται πως η κατανόηση του τρόπου σχηματισμού των μορίων αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση προκειμένου να εξηγήσουμε τις ιδιότητες και τη συμπεριφορά των ενώσεων που απαντούμε.

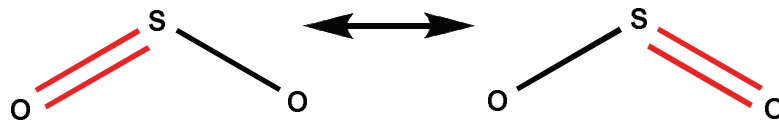
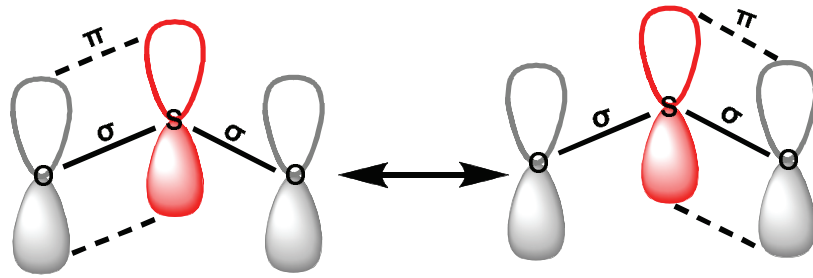
Παράδειγμα 9.2

Πώς περιγράφονται οι μεσομερείς δομές στο μόριο του διοξειδίου του θείου (SO₂) με βάση τον υβριδισμό των κεντρικών ατόμων;

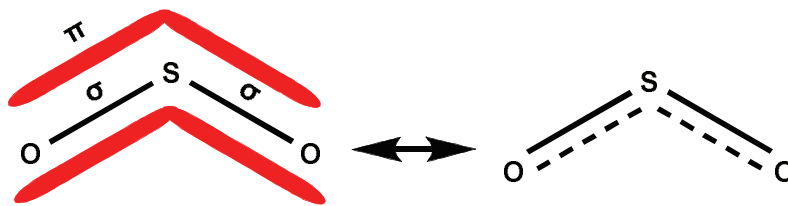
ΛΥΣΗ

Προκειμένου να περιγράψουμε τη δομή του SO₂ δεχόμαστε ότι, στα άτομα του O και του S (με ηλεκτρονιακή διαμόρφωση των ηλεκτρονίων σθένους, $s^2 p_x^2 p_y^1 p_z^1$) λαμβάνει χώρα υβριδισμός sp^2 , με αποτέλεσμα να προκύψουν τρία υβριδισμένα τροχιακά καθώς και ένα μη υβριδισμένο p τροχιακό, όπως φαίνεται στο Σχήμα 9.19. Δυο sp^2 τροχιακά του S που περιέχουν από ένα μονήρες ηλεκτρόνιο και ένα sp^2 από κάθε άτομο οξυγόνου σχηματίζουν με γραμμική επικάλυψη δυο σ δεσμούς, ενώ με παράλληλη επικάλυψη των p τροχιακών προκύπτουν π δεσμοί, οι οποίοι οδηγούν σε δυο δομές συντονισμού.

Από πειραματικά δεδομένα προκύπτει ότι η πραγματική δομή του μορίου του SO₂ δεν αντιστοιχεί σε καμιά από τις παραπάνω δομές συντονισμού. Στην πραγματικότητα και οι δυο δεσμοί S-O είναι απολύτως ισοδύναμοι, ενώ και τα δυο άτομα οξυγόνου είναι απολύτως ισοδύναμα ως προς το φορτίο τους. Προκειμένου να εξαλείψουμε το πρόβλημα αυτό δεχόμαστε ότι η πραγματική δομή του SO₂ μπορεί να περιγραφεί με μια ενδιάμεση δομή (υβρίδιο συντονισμού), όπως αυτή που απεικονίζεται στο Σχήμα 9.20. Η ενδιάμεση αυτή δομή διακρίνεται από ομοιόμορφη κατανομή του ηλεκτρονιακού νέφους σε όλο το μόριο, δικαιολογώντας την ισοδυναμία των δεσμών S-O.



Σχήμα 9.19: Δημιουργία σ και π δεσμών στο μόριο του SO_2 . Ανάλογα με την πλευρική επικάλυψη των p τροχιακών οδηγούμαστε σε δυο δομές συντονισμού.



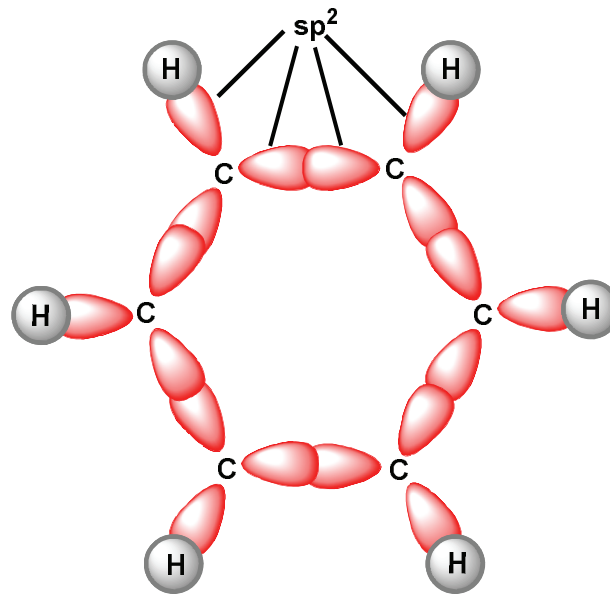
Σχήμα 9.20: Ενδιάμεση δομή συντονισμού για το μόριο του SO_2 .

Παράδειγμα 9.3

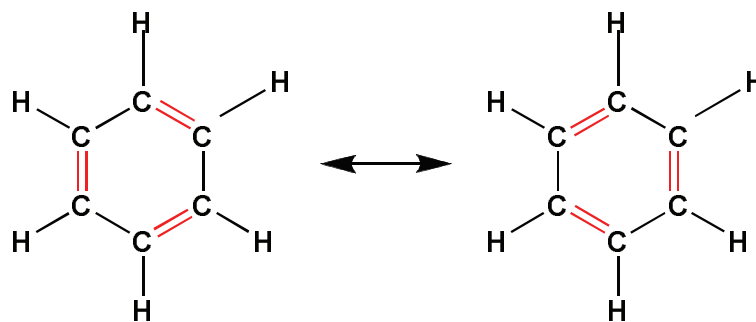
Πώς περιγράφονται οι μεσομερείς δομές στο μόριο του βενζολίου (C_6H_6) με βάση τον υβριδισμό των ατόμων C;

ΛΥΣΗ

Στο μόριο του βενζολίου λαμβάνει χώρα sp^2 υβριδισμός στα έξι άτομα άνθρακα, με αποτέλεσμα να προκύπτουν τρία υβριδικά τροχιακά sp^2 και ένα μη υβριδοποιημένο p τροχιακό για κάθε άτομο άνθρακα. Η συγχώνευση δυο sp^2 υβριδικών τροχιακών από κάθε άτομο άνθρακα με δυο sp^2 υβριδικά τροχιακά από τα δύο γειτονικά άτομα άνθρακα οδηγεί στη δημιουργία των δεσμών C-C και το σχηματισμό του εξαμελούς δακτυλίου. Η αλληλοεπικάλυψη του ενός εκ των τριών sp^2 τροχιακών από κάθε άτομο άνθρακα με το τροχιακό $1s$ του ατόμου του υδρογόνου οδηγεί στη δημιουργία των έξι δεσμών C-H (Σχήμα 9.21). Τα μη υβριδισμένα p τροχιακά με πλευρική επικάλυψη μπορούν να δώσουν τρεις π δεσμούς, των οποίων η θέση εξαρτάται από το ποια άτομα C συμμετέχουν στην επικάλυψη, οδηγώντας σε δυο δομές συντονισμού που απεικονίζονται στο Σχήμα 9.22.



Σχήμα 9.21: Δημιουργία σ δεσμών στο μόριο του βενζολίου από επικάλυψη των sp^2 υβριδισμένων τροχιακών.



Σχήμα 9.22: Δομές συντονισμού στο μόριο του βενζολίου.

Η ενδιάμεση δομή που προκύπτει από τις δυο δομές συντονισμού, και η οποία ουσιαστικά αντικατοπτρίζει την πραγματική δομή του μορίου, μπορεί να παρασταθεί στο Σχήμα 9.23, στο οποίο φαίνεται η ομοιόμορφη κατανομή του ηλεκτρονιακού νέφους σε όλο το δακτύλιο.



Σχήμα 9.23: Ενδιάμεση δομή του μορίου του βενζολίου, στην οποία διακρίνεται η ομοιόμορφη κατανομή του ηλεκτρονιακού νέφους σε όλο το δακτύλιο.

9.6 Ερωτήσεις & Προβλήματα

1. Εξηγήστε το σχηματισμό των μορίων CH_4 και BeCl_2 με βάση τη δημιουργία υβριδισμένων τροχιακών.
2. Εξηγήστε το σχηματισμό των μορίων (a) SF_6 , (b) H_2O , (c) PCl_5 και (d) NH_3 με βάση τον υβριδισμό των κεντρικών τους ατόμων. Περιγράψτε ακριβώς την όλη διεργασία σχηματισμού των μορίων από τη συνένωση των τροχιακών.
3. Ποια υβριδικά τροχιακά αναμένετε να χρησιμοποιεί το κεντρικό άτομο στις παρακάτω ενώσεις:
 - (a) PCl_5
 - (b) SO_2
 - (c) SO_3
 - (d) HCN .
4. Ποιος είναι ο προσανατολισμός των υβριδικών τροχιακών του κεντρικού ατόμου σε καθένα από τα παρακάτω χημικά είδη:
 - (a) ClF_3
 - (b) ClF_2^+
 - (c) NO_2^+
 - (d) OF_2
 - (e) NO_3^-
 - (f) NH_3 .
5. Περιγράψτε τη δημιουργία δεσμών στα μόρια της αμμωνίας (NH_3) και του νερού (H_2O) με βάση:
 - (a) τη θεωρία *Lewis*
 - (b) τη θεωρία δεσμού σθένους (απλή επικάλυψη ατομικών τροχιακών)
 - (c) τον υβριδισμό.

6. Προσδιορίστε το συνολικό αριθμό σ και π δεσμών στα παρακάτω μόρια:

- (a) CH_4
- (b) C_3H_8
- (c) C_3H_6
- (d) C_3H_4 .

7. Δίνονται τα μόρια:

- (a) AsCl_5
- (b) F_2O
- (c) SO_3
- (d) HCN .

Προσδιορίστε (i) τον υβριδισμό του κεντρικού ατόμου, (ii) τη γεωμετρία των μορίων, (iii) τον αριθμό μη δεσμικών ζευγών ηλεκτρονίων γύρω από το κεντρικό άτομο και (iv) τη γωνία δεσμών.

9.7 Βιβλιογραφία

- S.D. Gammon and D.D. Ebbing, *General Chemistry*, 7th edition, Houghton Mifflin Company, 2002.
- R.J. Gillespie and P.L.A. Popelier, *Chemical Bonding and Molecular Geometry: From Lewis to Electron Densities*, Oxford University Press, New York, 2001.
- R.H. Pertucci and W.S. Hardwood, *General Chemistry - Principles and Modern Applications*, 7th Edition, Prentice-Hall, New Jersey, 1997.
- D.F. Shriver and P.W. Atkins, *Inorganic Chemistry*, 3rd Edition, Oxford University Press, Oxford, 1999.
- P.W. Atkins and J.A. Beran, *General Chemistry*, 2nd Edition, W.H. Freeman, N. York, 1992.
- K.W. Whitten, R.E. Davis and M.L. Peck, *General Chemistry*, 6th Edition, Prentice-Hall, New Jersey, 2000.
- R.A. Burns, *Fundamentals of Chemistry*, 4th Edition, Prentice-Hall, New Jersey, 2002.
- M.J. Winter, *Chemical Bonding*, Oxford Science Publications, Oxford, 2000.
- R. Chang, *Chemistry*, 6th edition, McGraw-Hill, Boston, 1998.
- G.L. Miessler and D.A. Tarr, *Inorganic Chemistry*, 2nd Edition, Prentice-Hall, New Jersey, 1999.
- Γ. Μανουσάκης, *Γενική και Ανόργανη Χημεία*, Εκδόσεις Αδελφών Κυριακίδη, Θεσσαλονίκη, 1987.
- Ν.Δ. Κλούρας, *Βασική Ανόργανη Χημεία*, Εκδόσεις Τραυλός, Αθήνα, 2002.
- Σ. Λιοδάκης, *Εφαρμοσμένη Ανόργανη Χημεία*, Εκδόσεις Παρισιανού, Αθήνα, 2003.