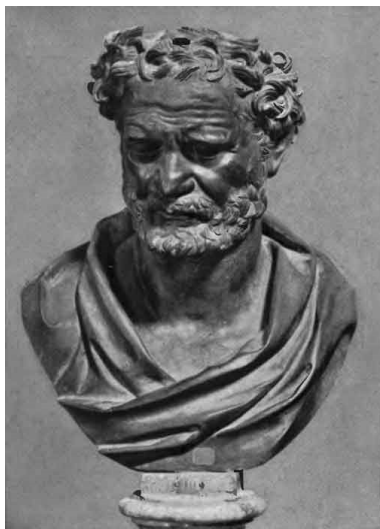


Ο χημικός δεσμός



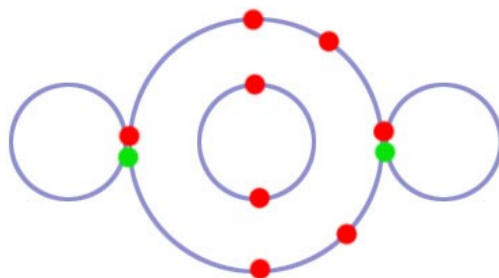


Δημόκριτος
460-370 π.Χ.

... Και καθώς τα άτομα κινούνται στο κενό, συγκρούονται και αλληλοσυμπλέκονται και μερικά αναπηδούν και άλλα ενώνονται και παραμένουν μαζί σύμφωνα με το σχήμα και το μέγεθος και την τάξη τους. Και έτσι σχηματίζονται τα σύνθετα αντικείμενα.

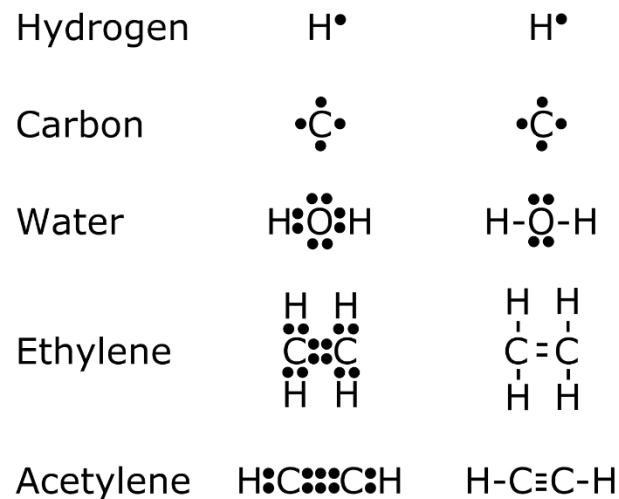
Απλοϊκή εικόνα του
μορίου του νερού

Hydrogen Oxygen Hydrogen



Water - H₂O

Ηλεκτρονιακοί τύποι κατά Lewis

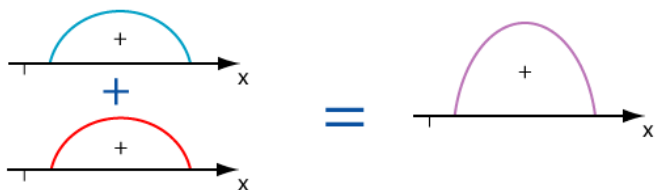


Θεωρία μοριακών τροχιακών

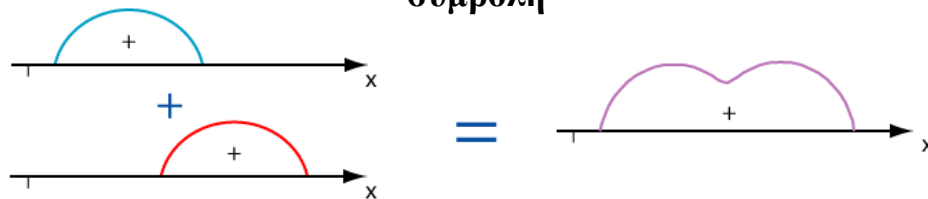


Ας υποθέσουμε δύο στάσιμα κύματα -όπως ακριβώς οι κυματοσυναρτήσεις ψ - τα οποία συμβάλουν μεταξύ τους

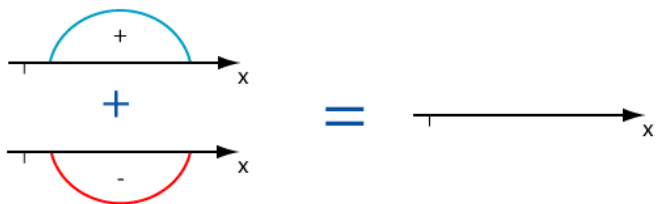
Πλήρως ενισχυτική συμβολή



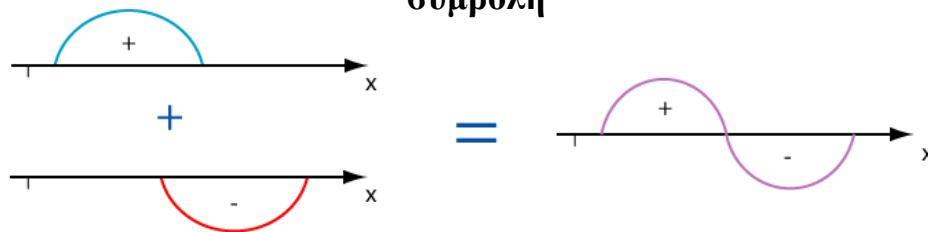
Μερικώς ενισχυτική συμβολή



Πλήρως καταστρεπτική συμβολή



Μερικώς καταστρεπτική συμβολή



Θεωρία μοριακών τροχιακών

ψ_A η κυματοσυνάρτηση για το άτομο A ψ_B η κυματοσυνάρτηση για το άτομο B

Σύμφωνα με τη μέθοδο του γραμμικού συνδυασμού των ατομικών τροχιακών (LCAO), η κυματοσυνάρτηση ψ για το ηλεκτρόνιο ενός διατομικού μορίου μπορεί να γραφτεί ως

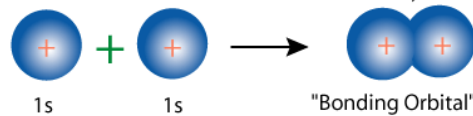
$$\psi = c_A \psi_A + c_B \psi_B$$

c_A, c_B αριθμητικοί συντελεστές που το τετράγωνο του μέτρου τους δίνει τη σχετική συνεισφορά του κάθε ατομικού τροχιακού

Για διατομικό ομοπυρηνικό μόριο αναμένουμε ότι $c_B = \pm c_A$ επομένως αγνοώντας για απλότητα τους αριθμητικούς συντελεστές, η κυματοσυνάρτηση ψ μπορεί να πάρει την απλούστερη μορφή

$$\psi = \psi_A \pm \psi_B$$

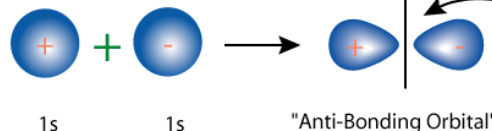
$$\psi = \psi_A + \psi_B$$



Bond is region of constructive interference. (higher e^- probability)

Δεσμικό τροχιακό
(συνεισφέρει στην ισχύ του δεσμού)

$$\psi = \psi_A - \psi_B$$



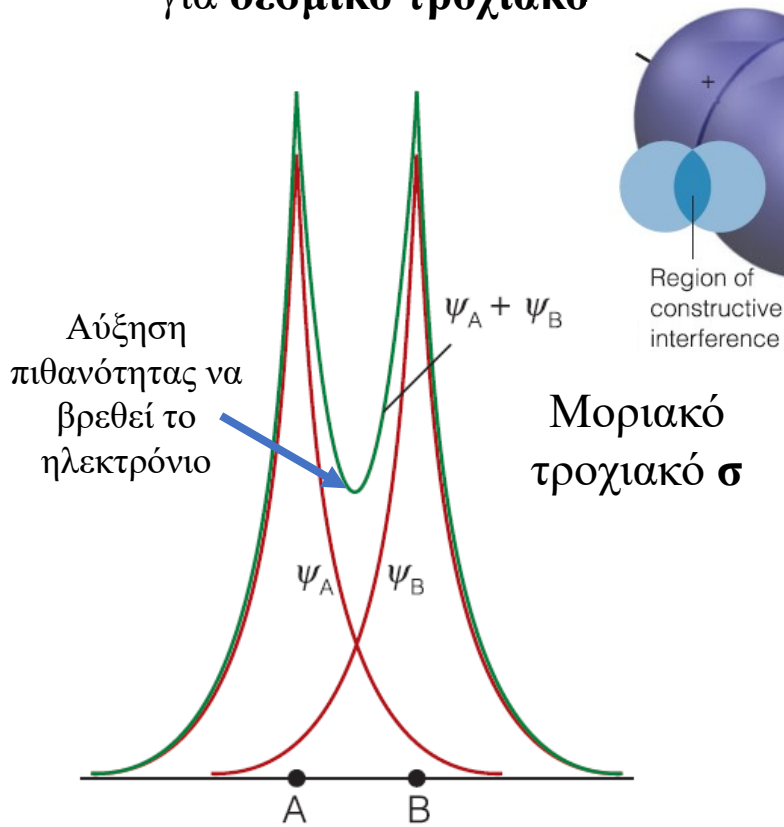
Anti-bonding region of destructive interference. (low e^- probability)

Αντιδεσμικό τροχιακό (μειώνει την ισχύ του δεσμού)



Δεσμικά και αντιδεσμικά τροχιακά

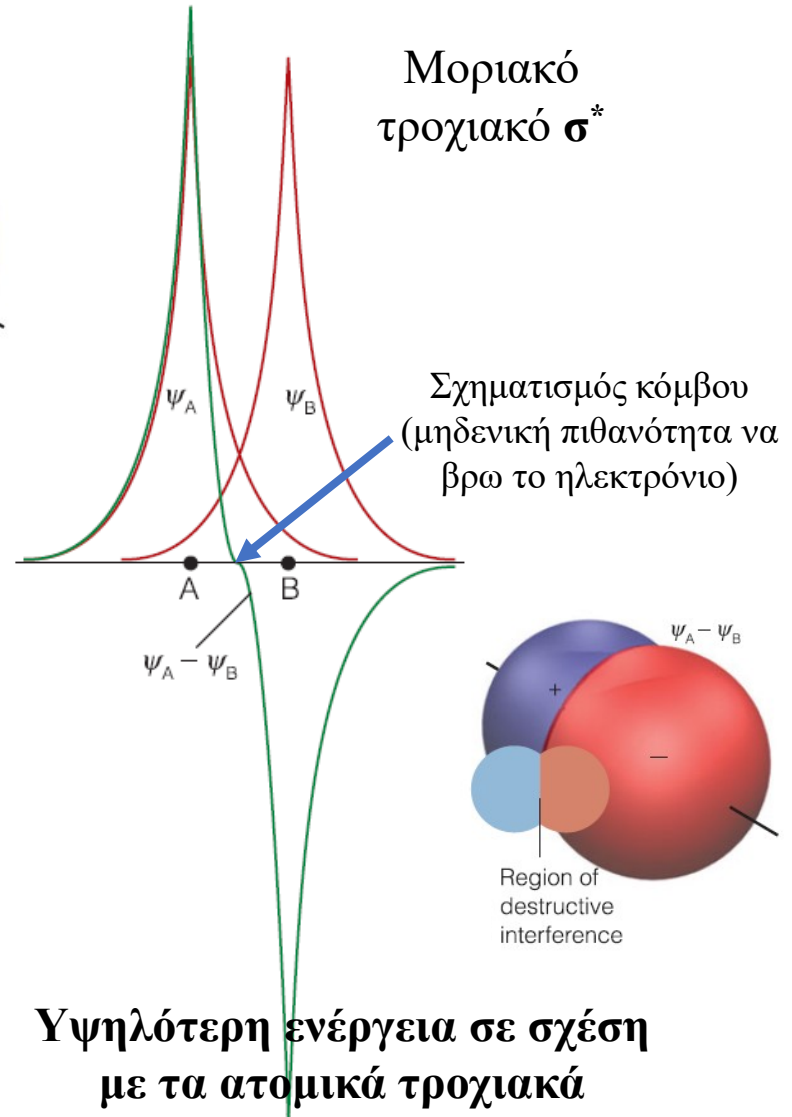
Προφίλ μοριακής κυματοσυνάρτησης κατά μήκος του διαπυρηνικού άξονα για δεσμικό τροχιακό



Μοριακό τροχιακό σ

Χαμηλότερη ενέργεια σε σχέση με τα ατομικά τροχιακά

Προφίλ μοριακής κυματοσυνάρτησης κατά μήκος του διαπυρηνικού άξονα για αντιδεσμικό τροχιακό



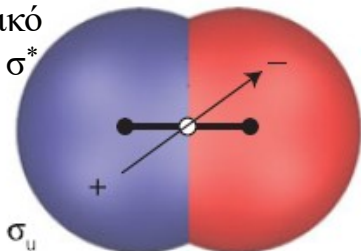
Μοριακό τροχιακό σ^*

Υψηλότερη ενέργεια σε σχέση με τα ατομικά τροχιακά

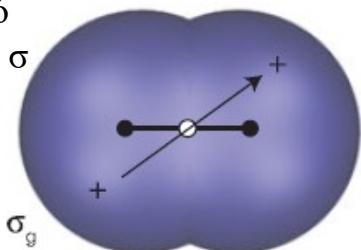


Συμμετρία αναστροφής

Αντιδεσμικό τροχιακό σ^*



Δεσμικό τροχιακό σ



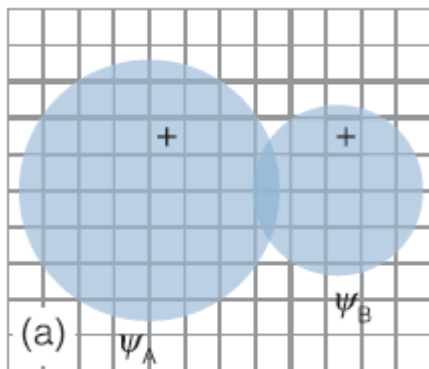
Αν θεωρήσουμε οποιοδήποτε σημείο στο μοριακό τροχιακό 1σ και το προβάλουμε μέσω του κέντρου του μορίου σε ίση απόσταση από την άλλη πλευρά έχουμε:

- **Περιττή συμμετρία** αν το σημείο προβολής έχει την ίδια τιμή αλλά αντίθετο πρόσημο (σ_u)
- **Άρτια συμμετρία** αν το σημείο προβολής έχει την ίδια τιμή και πρόσημο (σ_g)

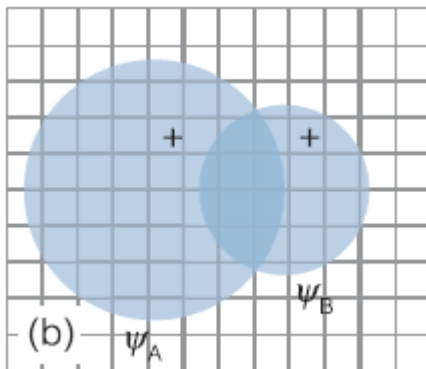
Το ολοκλήρωμα αλληλεπικάλυψης δείχνει το βαθμό S που επικαλύπτονται δύο τροχιακά

$$S = \int \psi_A \psi_B d\tau$$

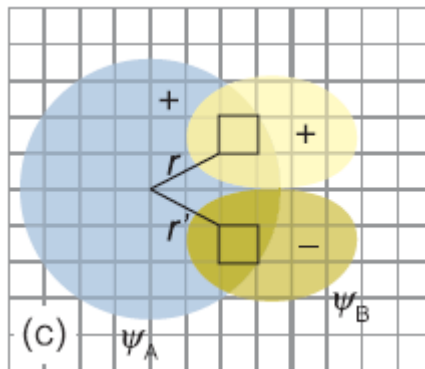
Στοιχειώδης όγκος



Μικρό S



Μεγαλύτερο S



$S=0$

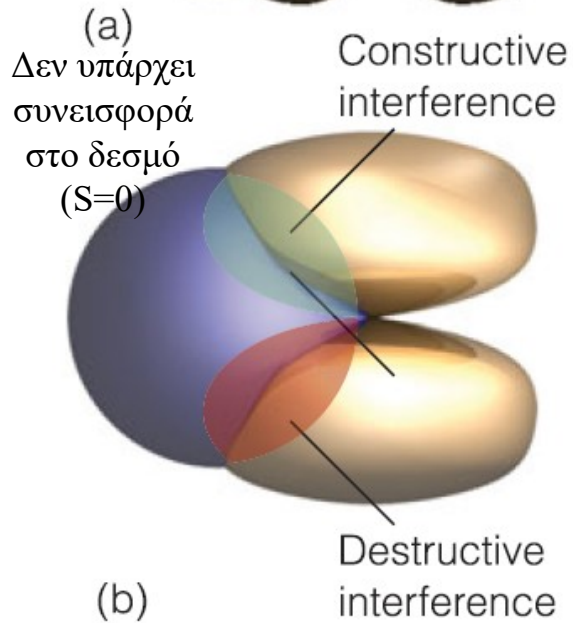
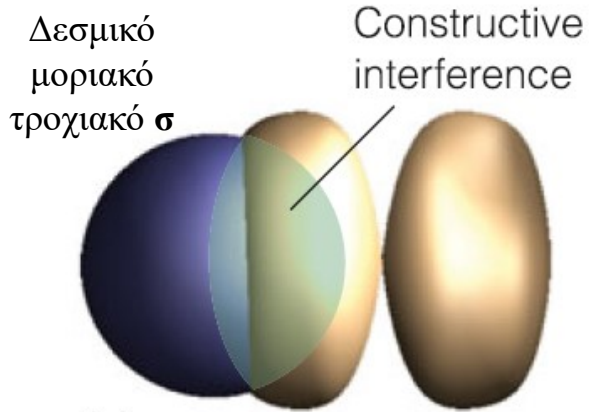
Ολοκλήρωμα αλληλεπικάλυψης για δύο τροχιακά $1s$

$$S = \left\{ 1 + \frac{R}{a_0} + \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a_0} \right)^2 \right\} e^{-R/a_0}$$

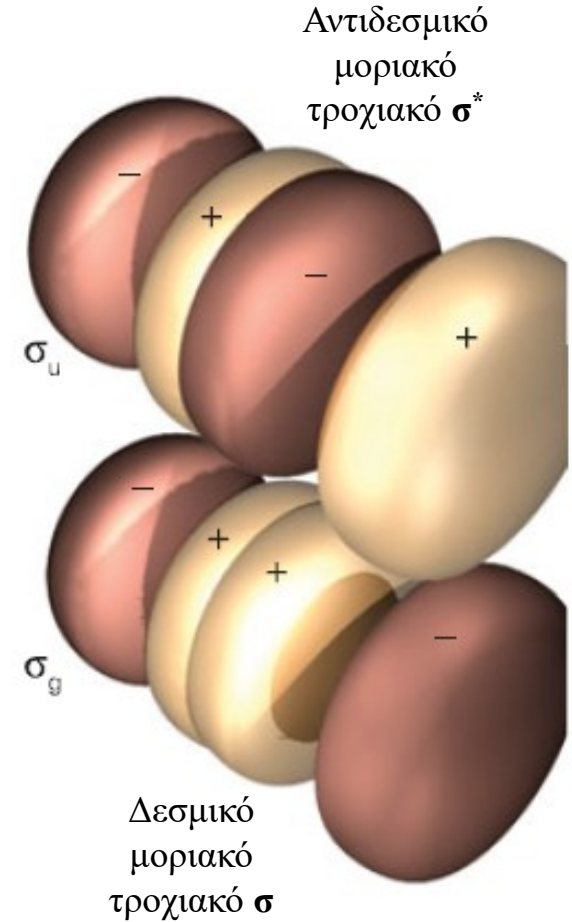
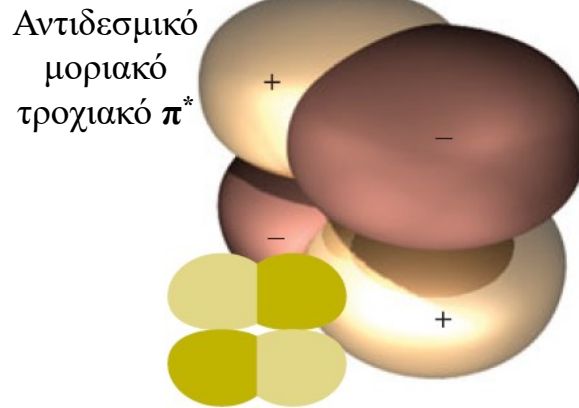
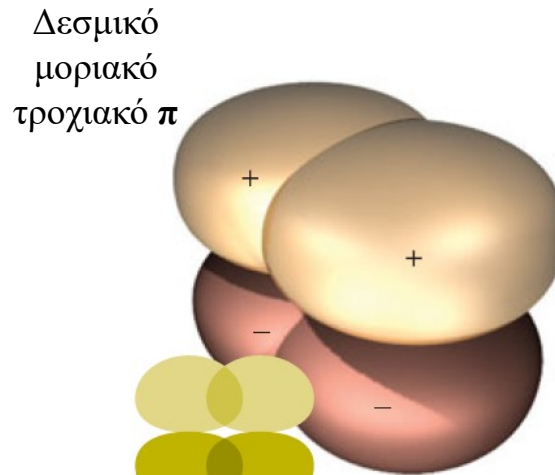
R : απόσταση πυρήνων
 a_0 : ακτίνα Bohr



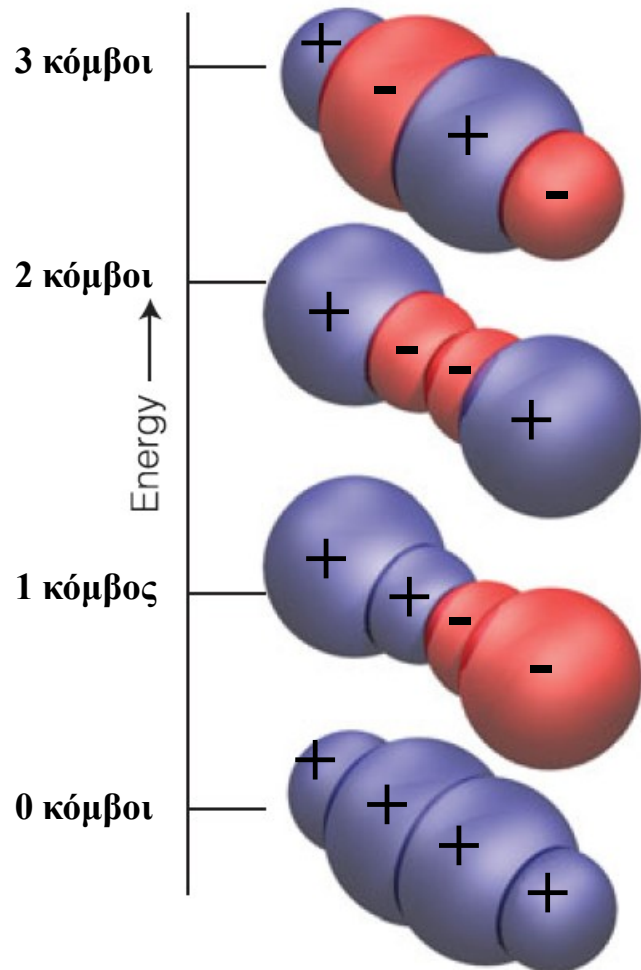
Αλληλεπικάλυψη τροχιακών s και p



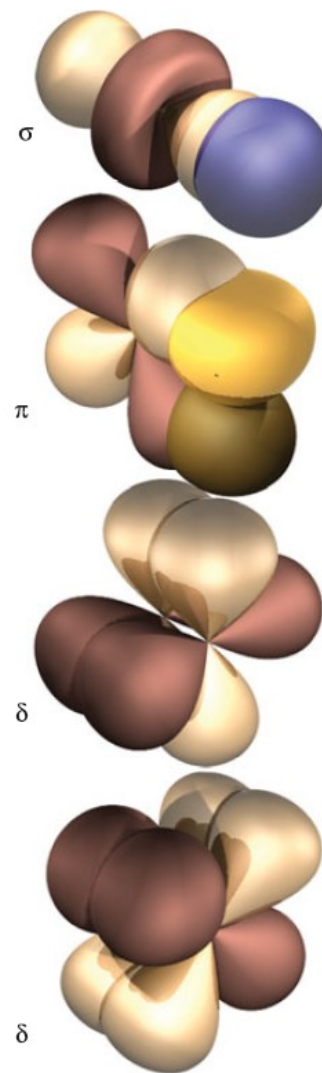
Αλληλεπικάλυψη τροχιακών p



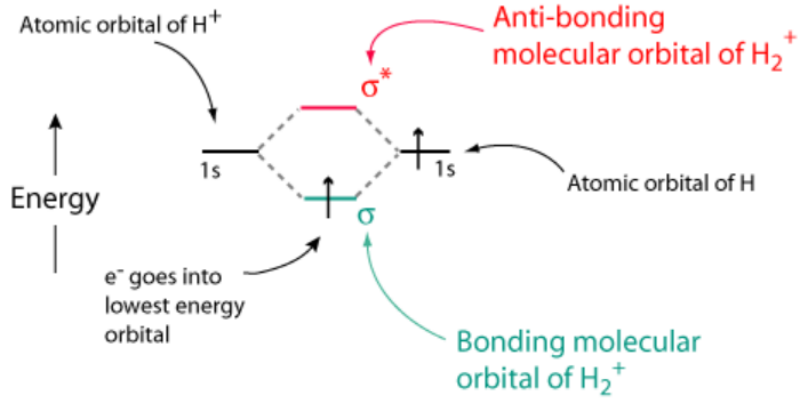
Αναπαράσταση μοριακών τροχιακών που σχηματίζονται από 4 s ατομικά τροχιακά



Είδη μοριακών τροχιακών που προκύπτουν από τη συνεισφορά d ατομικών τροχιακών



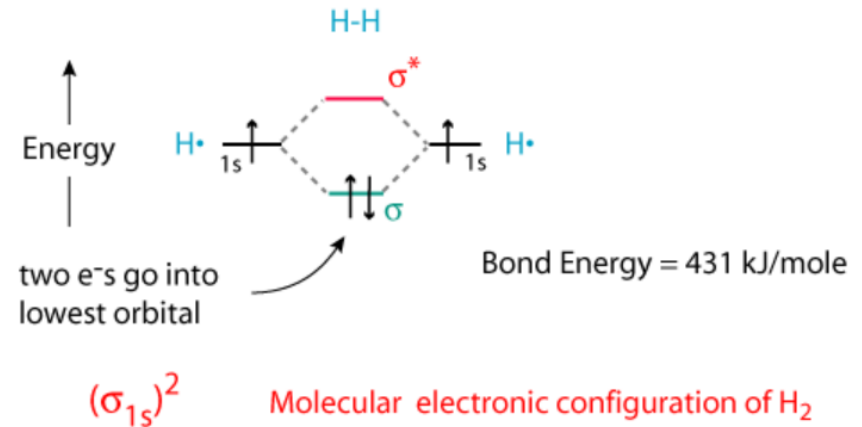
Ιόν μορίου H_2^+



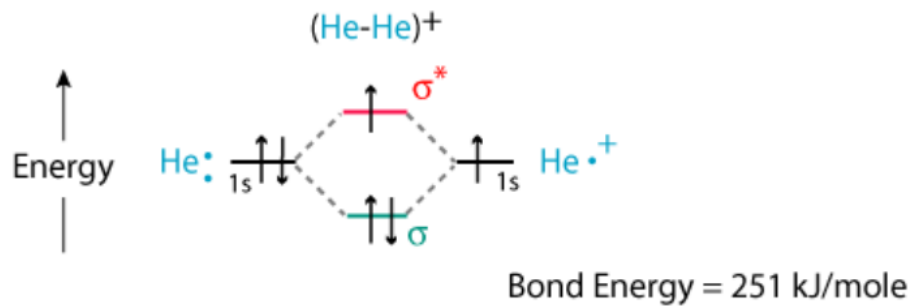
Bond Energy = 255 kJ/mole

$(\sigma_{1s})^1$ Molecular electronic configuration of H_2^+
(similar to atomic electron configurations)

Μοριακό υδρογόνο H_2

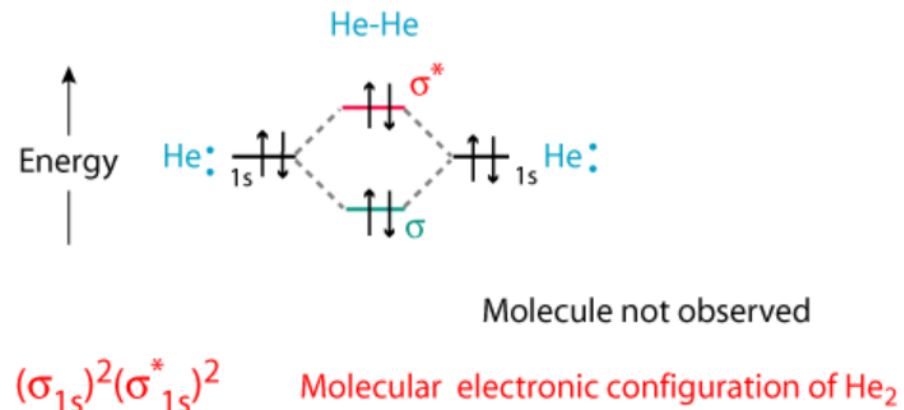


Διμερές ήλιο He_2^+



$(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^1$ Molecular electronic configuration of He_2^+

Υποθετικό μόριο He_2



Τάξη δεσμού

$$b = \frac{1}{2}(n - n^*)$$

Bond	Bond Order
H_2^+	1/2
H_2	1
He_2^+	1/2
He_2	0



Για να υπάρξει ένα μόριο στη φύση θα πρέπει η τάξη δεσμού να είναι θετική

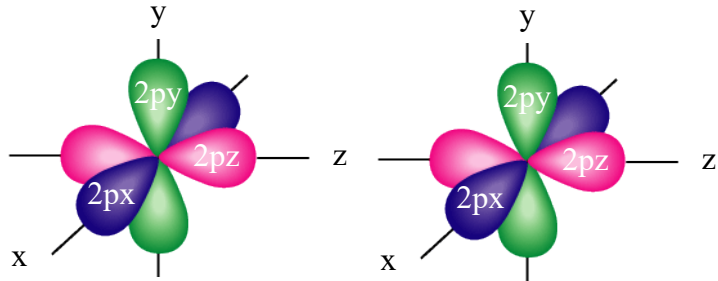
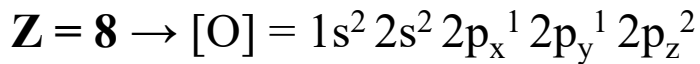


$b = 1/2$: ασθενικός δεσμός /μεγάλη δραστικότητα



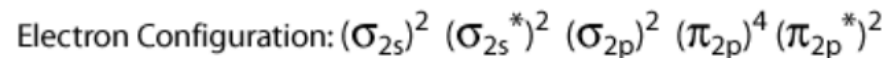
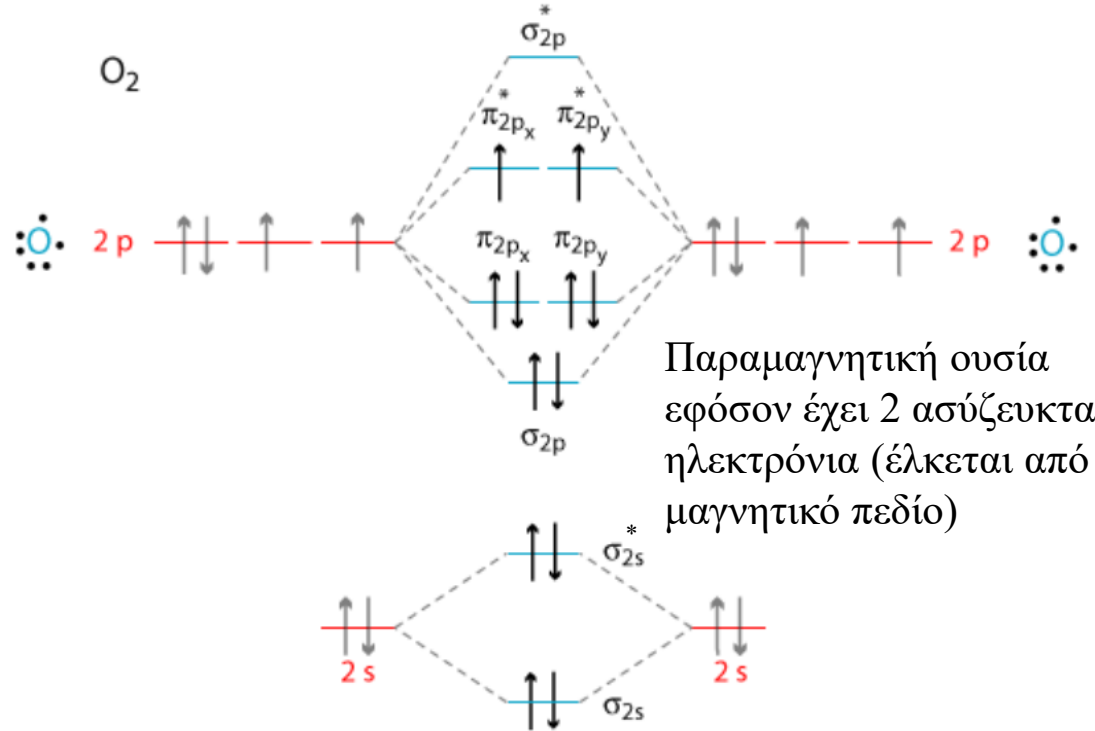
Γενικά, όσο μεγαλύτερη η τάξη δεσμού τόσο πιο ισχυρός είναι ο δεσμός!



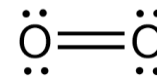


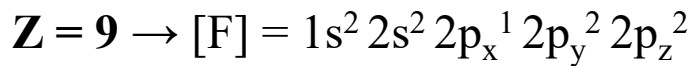
- Τα 2s τροχιακά του κάθε ατόμου αλληλεπικαλύπτονται για να σχηματίσουν δεσμικά και αντιδεσμικά τροχιακά σ_{2s} και σ_{2s}^*
- Τα 2 p_z τροχιακά βρίσκονται κατά σύμβαση κατά μήκος του **διαπυρηνικού άξονα**, οπότε σχηματίζουν δεσμούς σ_{2p} και σ_{2p}^*
- Τα 2 p_x τροχιακά σχηματίζουν π δεσμικά και αντιδεσμικά τροχιακά π_{2p_x} και $\pi_{2p_x}^*$
- Αντίστοιχα θα προκύψουν και π_{2p_y} και $\pi_{2p_y}^*$ τροχιακά

Μοριακό οξυγόνο O_2

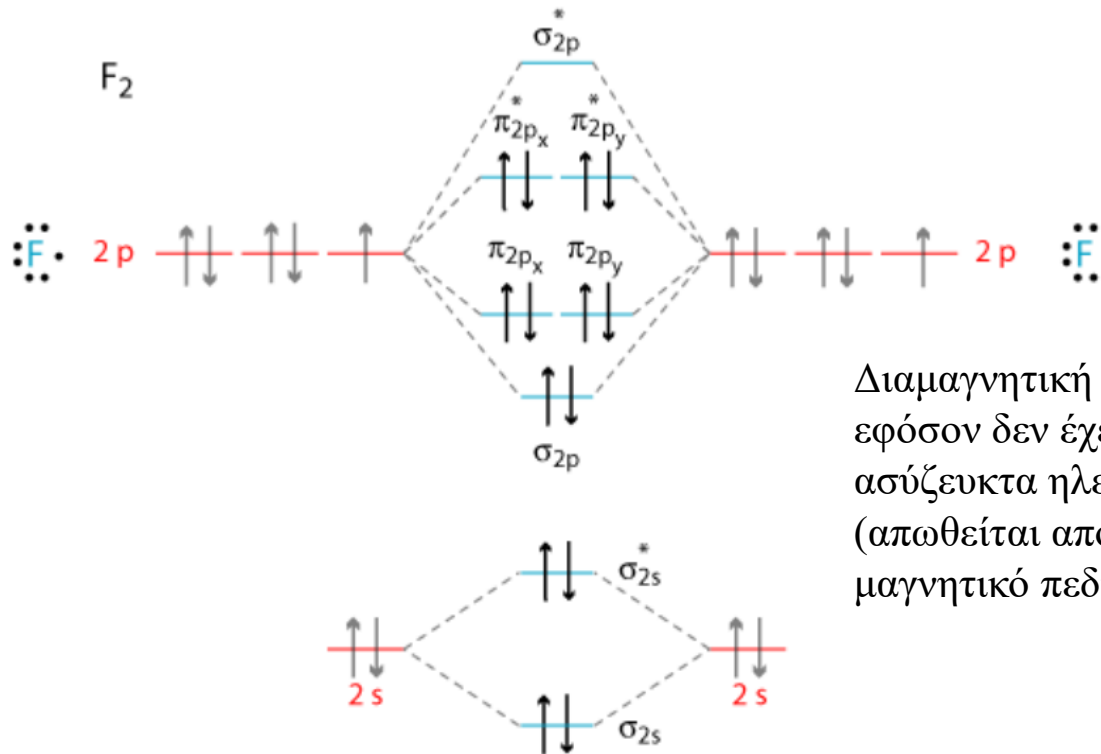


$$\text{Bond Order} = \frac{1}{2} (2 - 2 + 2 + 4 - 2) = 2 \quad \text{Double Bond}$$

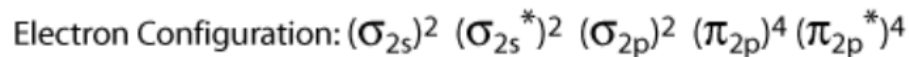




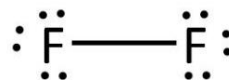
Το μόριο F_2



Διαμαγνητική ουσία
εφόσον δεν έχει
ασύζευκτα ηλεκτρόνια
(απωθείται από
μαγνητικό πεδίο)

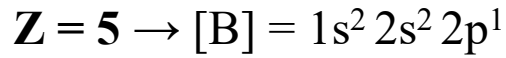


$$\text{Bond Order} = \frac{1}{2} (2 - 2 + 2 + 4 - 4) = 1 \quad \text{Single Bond}$$

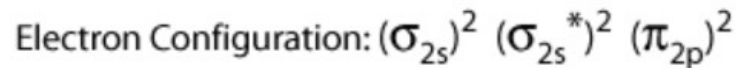
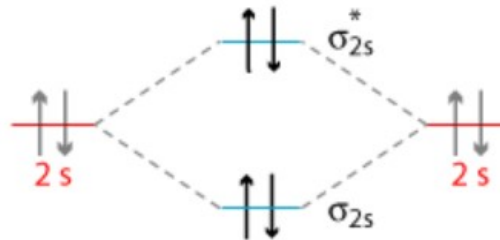
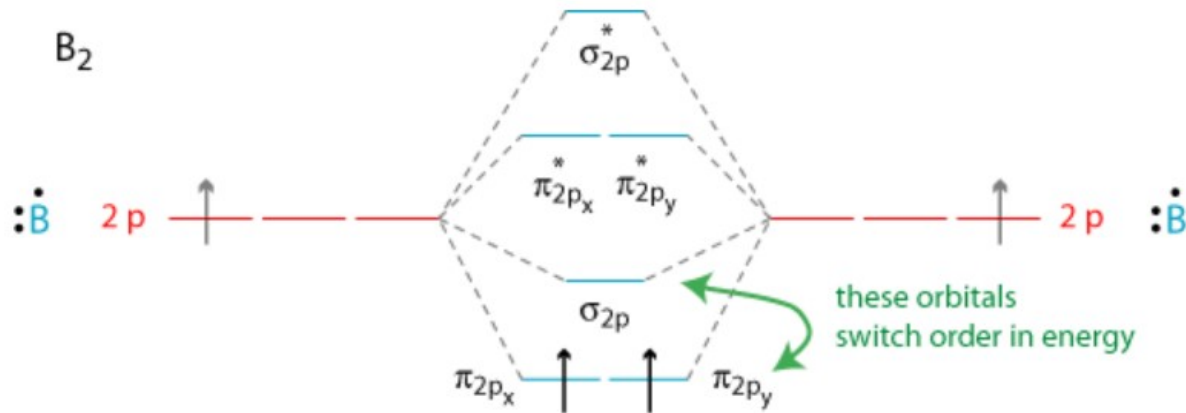


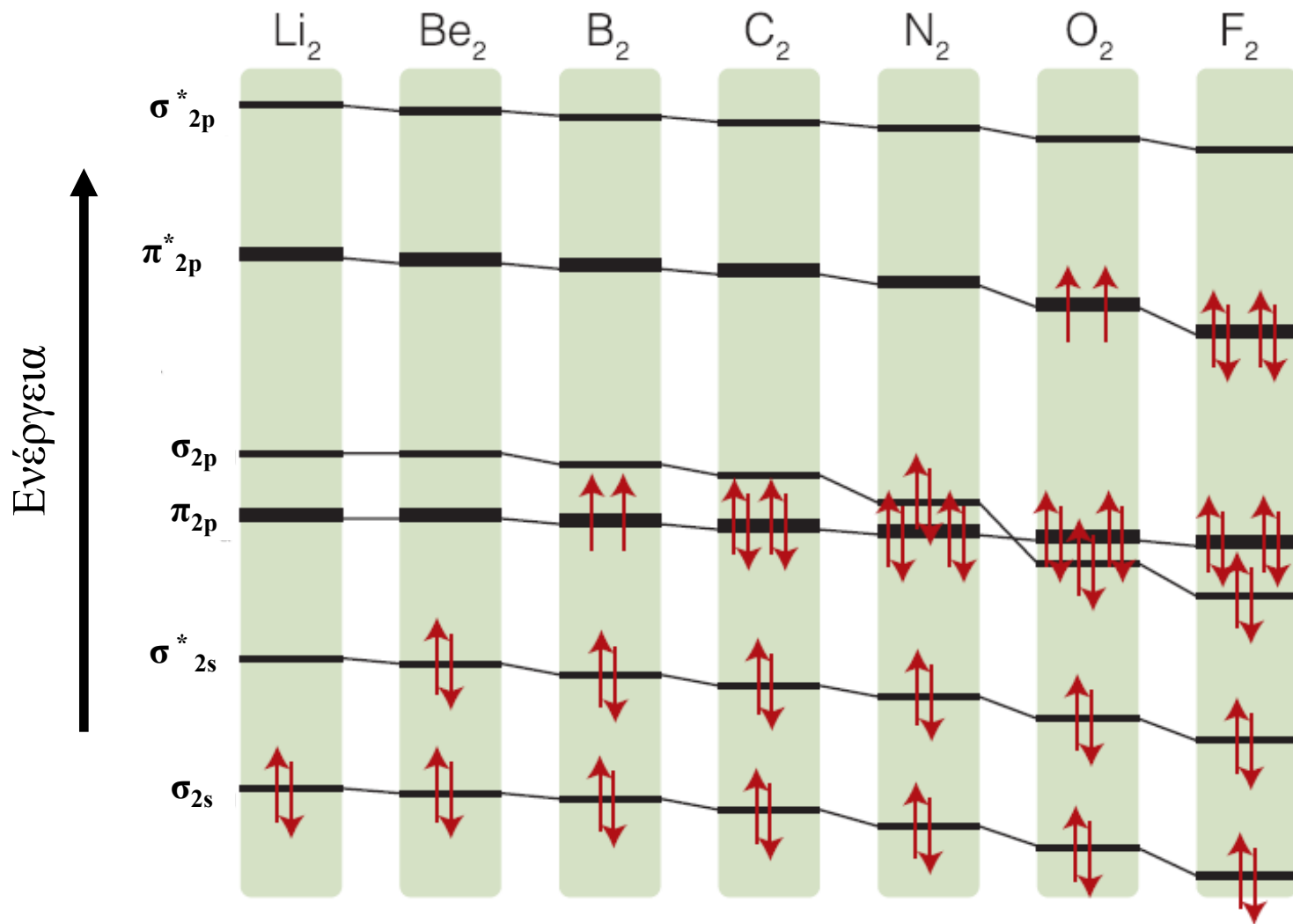


Οι ενέργειες των μοριακών τροχιακών είναι ελαφρώς διαφορετικές στην περίπτωση του B_2 , C_2 , and N_2



Το μόριο B_2







Ηλεκτραρνητικότητα χ είναι η τάση ενός στοιχείου να έλκει ηλεκτρόνια όταν συμμετέχει σε μια ένωση

$$|\chi_A - \chi_B| = 0.102 \times (\Delta E / \text{kJ mol}^{-1})^{1/2}$$

Κλίμακα ηλεκτραρνητικότητας κατά Pauling

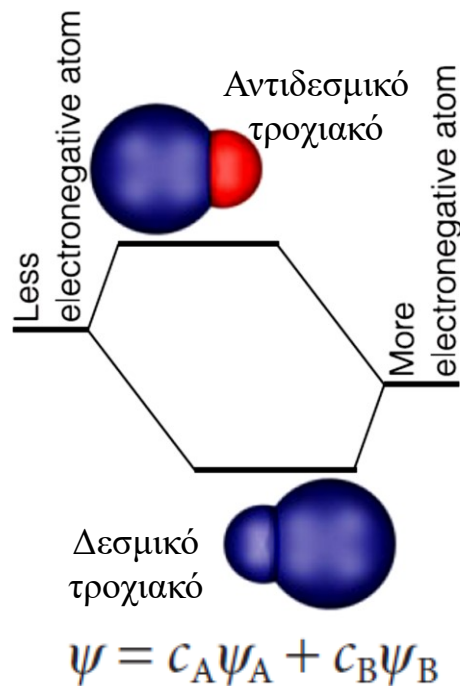
$$\Delta E = E(A-B) - \frac{1}{2}\{E(A-A) + E(B-B)\}$$

E: ενέργεια διάσπασης δεσμού

Ηλεκτραρνητικότητες στοιχείων

H						
2.1						
Li	Be	B	C	N	O	F
1.01	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
0.8	1.0	1.6	1.8	2.0	2.4	2.8
Rd	Sr	In	Sn	Sb	Te	I
8.0	1.0	1.7	1.8	1.9	2.1	2.5
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	
0.7	0.9	1.8	1.8	1.9	2.0	

LCAO για ετεροπυρηνικά μόρια



For $\chi_A > \chi_B$:

Bonding orbitals

$$c_A^2 > c_B^2$$

Antibonding orbitals

$$c_B^2 > c_A^2$$

Ο δεσμός τότε θα είναι πολικός!

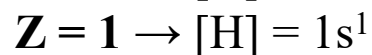
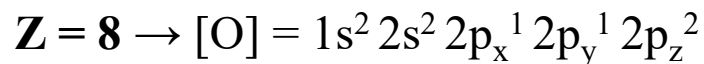
Όταν $c_A^2 = c_B^2$

ο δεσμός είναι μη πολικός

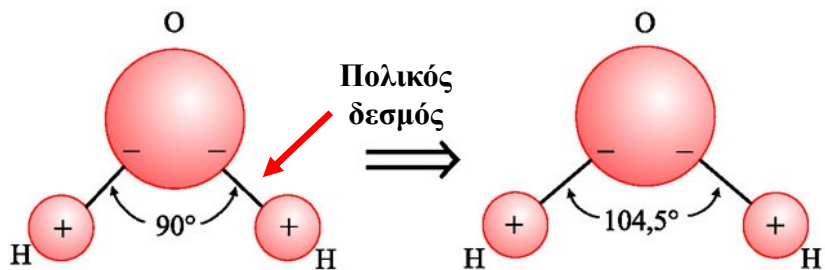
Τι συμβαίνει αν $c_A^2 = 0$ και $c_B^2 = 1$;



Το μόριο του H₂O

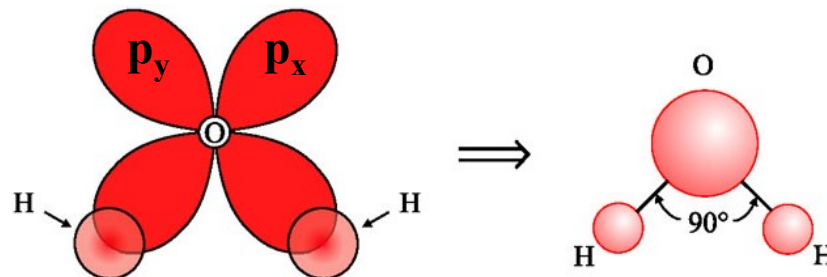


Η τελική διαμόρφωση του μορίου ωστόσο είναι διαφορετική εφόσον το O είναι **ηλεκτραρνητικότερο** άτομο από το H: τα εξωτερικά ηλεκτρόνια κινούνται περισσότερο προς το μέρος του οξυγόνου δημιουργώντας πλεόνασμα και έλλειμμα αρνητικού φορτίου στο O και H αντίστοιχα.



Η γωνία τελικά «ανοίγει» στις 104.5 μοίρες λόγω της άπωσης των ομόσημα φορτισμένων H. Στη γωνία αυτή το μόριο επιτυγχάνει την ελάχιστη δυνατή ενέργεια.

Η χημική ένωση αυτών των δύο στοιχείων θα πρέπει να είναι του τύπου OH₂ (ένα οξυγόνο, δύο υδρογόνα) και θα λαμβάνει χώρα σε μια πρώτη προσέγγιση κατά δύο ορθογώνιες κατευθύνσεις.



Σχετικά με την ηλεκτραρνητικότητα...

Εξαρτάται από

- Τον αριθμό των πρωτονίων στον πυρήνα (Z).
- Την απόσταση των ηλεκτρονίων από τον πυρήνα.
- Τη θωράκιση από τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στιβάδων.

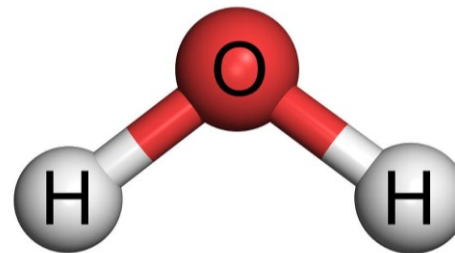
Η ηλεκτραρνητικότητα αυξάνεται κατά τη μετακίνηση από τα αριστερά προς τα δεξιά στον περιοδικό πίνακα.



Οι ιδιότητες του H₂O

Το γεγονός ότι το μόριο του νερού είναι σχετικά μικρό και έχει μεγάλη πολικότητα εξηγεί την προνομιά του στην ύπαρξη τη ζωής εφόσον εμφανίζει τις εξής σημαντικές ιδιότητες:

- **Μεγάλη θερμοχωρητικότητα:** Το νερό μπορεί να απορροφά ή να αποβάλλει τεράστια ποσά θερμότητας με ελάχιστη μεταβολή στη θερμοκρασία του.
- **Είναι άριστος διαλύτης:** Το νερό είναι ο ιδανικός διαλύτης άλλων πολικών ουσιών όπως π.χ. το NaCl.
- **Διατήρηση υγρής μορφής:** Το νερό διατηρεί την υγρή μορφή του σε μια μεγάλη περιοχή θερμοκρασιών (0 -100 °C).
- **Ανώμαλη διαστολή:** Ο πάγος έχει μικρότερη πυκνότητα σε σχέση με την υγρή μορφή του νερού (γι' αυτό τα παγόβουνα επιπλέουν).



Και η εξήγηση...

Γιατί μεγάλο μέρος της προσφερόμενης θερμότητας καταναλώνεται στο να «ξεκολλήσουν» τα ισχυρώς ελκόμενα πολικά μόρια.

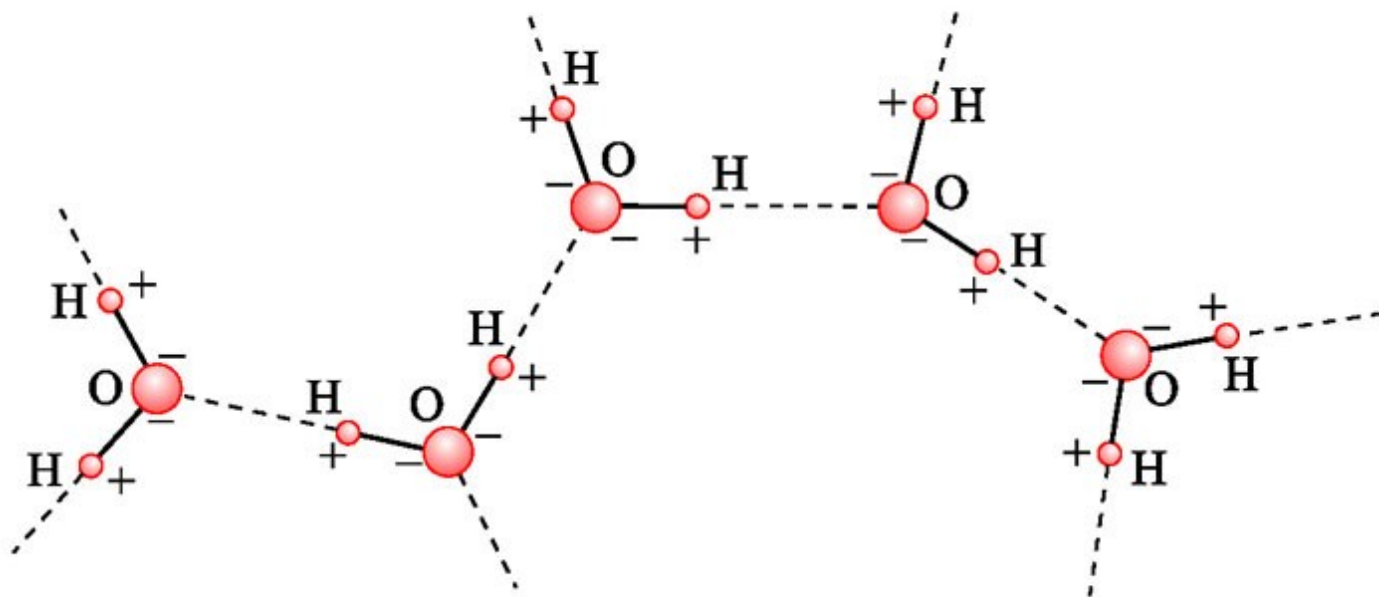
Τα θετικά ιόντα Na έλκονται από την αρνητικά φορτισμένη περιοχή ενός μορίου H₂O (το O) και τα αρνητικά ιόντα Cl από τη θετικά φορτισμένη περιοχή των H, με αποτέλεσμα τη διάσταση του κρυστάλλου.

Λόγω των ισχυρών δυνάμεων μεταξύ των πολικών μορίων, το νερό έχει υγρή μορφή σε θερμοκρασίες μακριά από το απόλυτο μηδέν σε αντίθεση π.χ. με το H₂.

Στον πάγο, τα μόρια διατάσσονται έτσι ώστε οι ετερόσημα φορτισμένες περιοχές (τα H του ενός με το O του άλλου) να είναι κοντά μεταξύ τους με στόχο την ελαχιστοποίηση της ενέργειας. Μια τέτοια διάταξη αφήνει πολλά κενά ανάμεσα και άρα μειώνει την πυκνότητα.



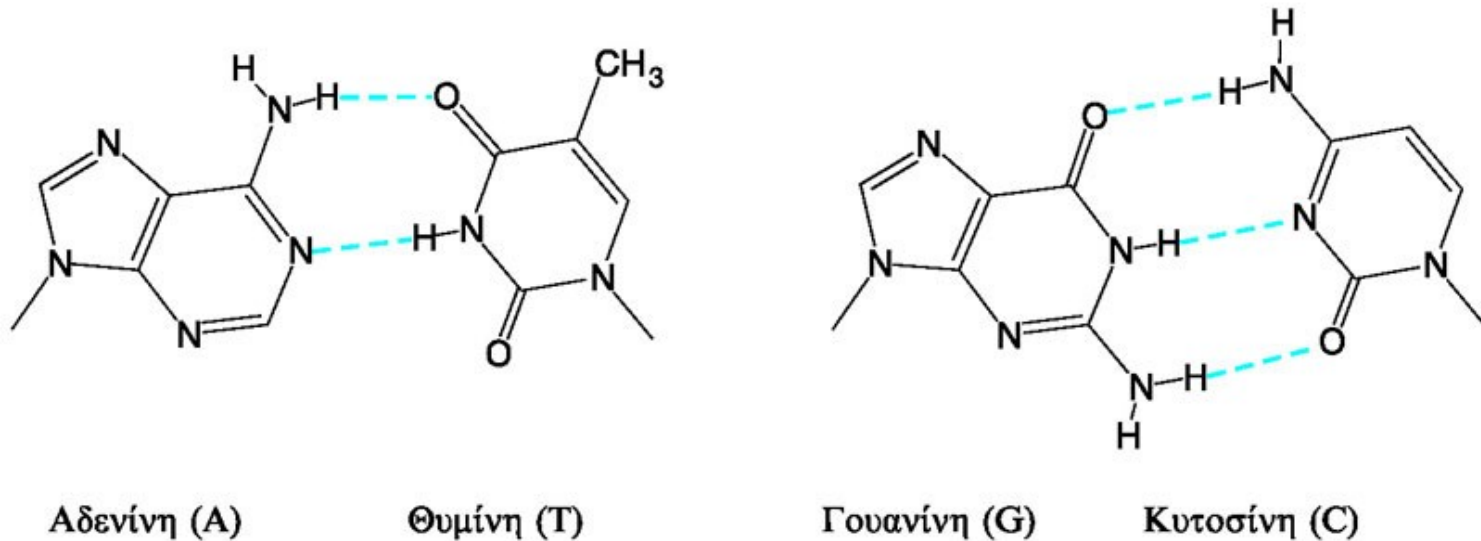
Ο δεσμός υδρογόνου



ΣΧΗΜΑ 12.15: Μια διάταξη μορίων H_2O που φέρνει κοντά τις ετερόσημα φορτισμένες περιοχές τους. Οι βαριές γραμμές δηλώνουν τον συμβατικό χημικό δεσμό μεταξύ O και H, ενώ οι διακεκομμένες την ασθενέστερη σύνδεση ενός οξυγόνου από ένα μόριο και ενός υδρογόνου από ένα άλλο, που οφείλεται στην ηλεκτροστατική έλξη των ετερόσημων φορτίων τους. Με αυτή την αμφίπλευρη δράση του, το υδρογόνο λειτουργεί ως ένα είδος γέφυρας που διασυνδέει δύο άτομα οξυγόνου και αυτός ακριβώς ο «δεσμός» αποκαλείται δεσμός υδρογόνου.



Δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των βάσεων στο DNA

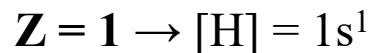
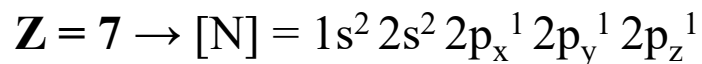


ΣΧΗΜΑ 12.17: Δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των βάσεων στη διπλή έλικα του DNA (Watson και Crick, 1951). Η αδενίνη ζευγαρώνει με τη θυμίνη (A–T) και η γουανίνη με την κυτοσίνη (G–C). Οι διακεκομμένες γραμμές αντιπροσωπεύουν δεσμούς υδρογόνου. Πηγή: Berg – Tymoczko – Stryer, *Βιοχημεία*, τ. 1, Παν/κές Εκδόσεις Κρήτης, 2004.

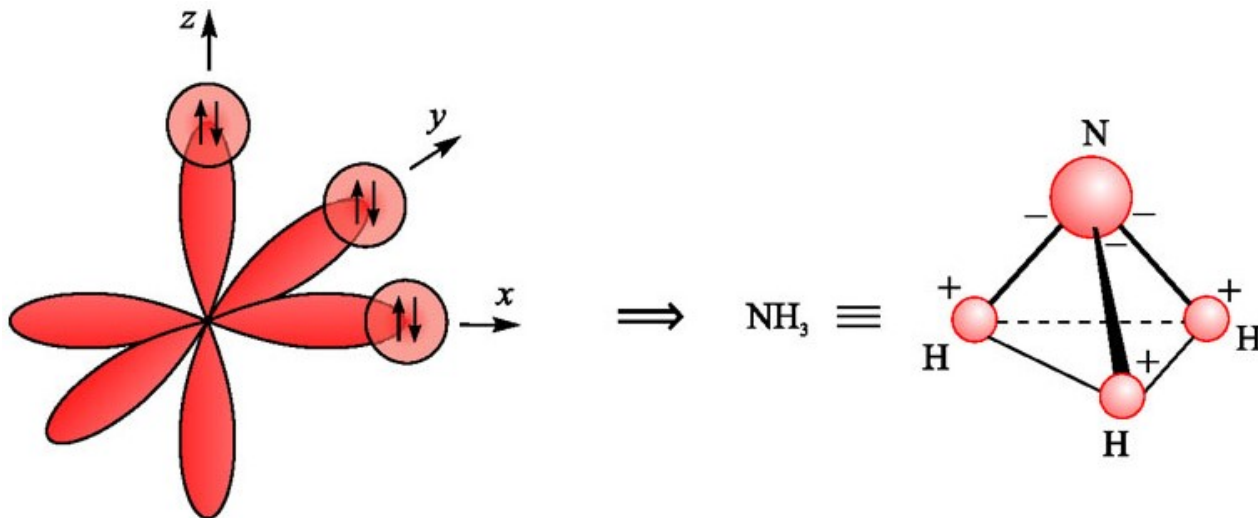
Συμπέρασμα: Οι δεσμοί υδρογόνου είναι όσο είναι ισχυροί χρειάζεται ώστε το βιομόριο να διατηρήσει τη μορφή του υπό κανονικές συνθήκες, αλλά και όχι τόσο ισχυροί ταυτόχρονα ώστε να μπορούν να «σπάσουν» και να επιτρέψουν την αλλαγή της μορφής του μορίου όταν αυτό είναι αναγκαίο.



Το μόριο της NH_3



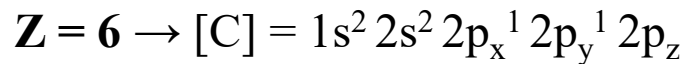
Η χημική ένωση αυτών των δύο στοιχείων θα πρέπει να είναι του τύπου NH_3 (ένα άζωτο, τρία υδρογόνα) και θα λαμβάνει χώρα σε μια πρώτη προσέγγιση κατά τρεις ορθογώνιες κατευθύνσεις.



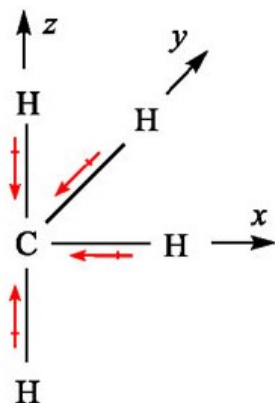
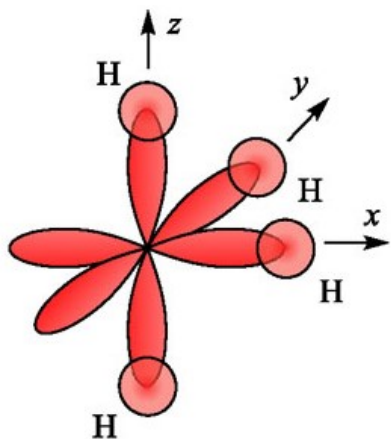
- Η τελική διαμόρφωση του μορίου έχει τη γεωμετρική μορφή μιας πυραμίδας με γωνία δεσμού HNH ίση με 107° λόγω μεγαλύτερης ηλεκτραρνητικότητας του N και αμοιβαίας άπωσης των θετικά φορτισμένων H.
- Η αμμωνία προβλέπεται να είναι και αυτή ένα ισχυρά πολικό μόριο μικρού μεγέθους με ιδιότητες παρόμοιες με εκείνες του νερού (όπως π.χ. το να διαλύει πολικές ουσίες), αν και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι σε αέρια μορφή (υγροποίηση στους -33°C).
- Κατά μία έννοια η αμμωνία θα μπορούσε να θεωρηθεί ο πλησιέστερος βιολογικός αντίπαλος του νερού σε κάποιο «εξωτικό» σενάριο δημιουργίας ζωής.



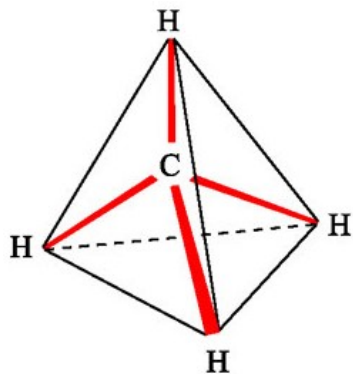
Η λανθασμένη πρόβλεψη του LCAO για το μόριο του CH₄



Ως τετρασθενές στοιχείο, ο άνθρακας έχει τροχιακά σθένους p_x , p_y με μια κενή θέση και το p_z με δύο κενές θέσεις.



Η πραγματική δομή του μορίου του μεθανίου

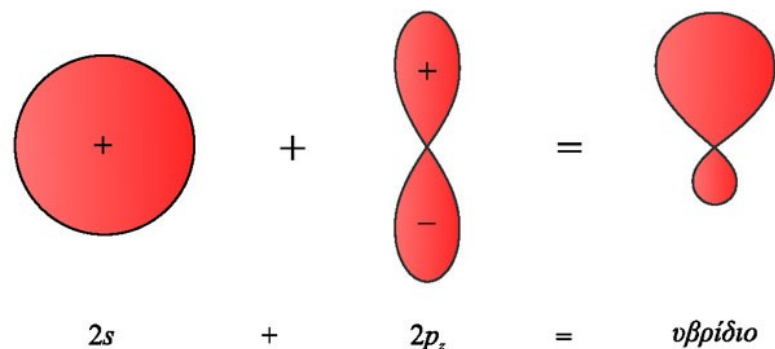


Ο C βρίσκεται στο κέντρο ενός νοητού τετραέδρου και τα H στις κορυφές του. Οι διπολικές ροπές **αλληλοαναιρούνται** και έτσι το μόριο είναι τελικά **μη πολικό**.

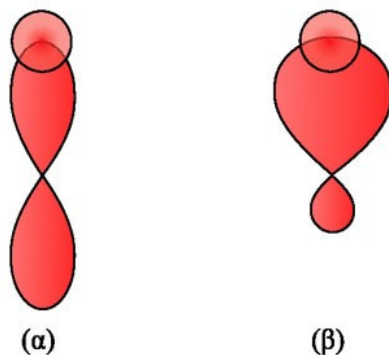
- Επειδή οι διπολικές ροπές δεν αλληλοαναιρούνται στο επίπεδο xy, το μόριο του CH₄ θα περιμέναμε να είναι έντονα πολικό όπως π.χ. το H₂O ή η NH₃ έχοντας όλες τις ανάλογες φυσικές ιδιότητες (π.χ. υψηλό σημείο ζέσεως, μεγάλη θερμοχωρητικότητα).
- Ωστόσο το μεθάνιο δεν εμφανίζει καθόλου τέτοιες ιδιότητες – αντίθετα συμπεριφέρεται ως ένα τυπικό μη πολικό μόριο. Για παράδειγμα, το σημείο ζέσεως του CH₄ είναι -162 °C έναντι -33 °C για την NH₃ και 100 °C για το H₂O.
- Η θεωρία LCAO έχει **αστοχήσει παταγωδώς** να προβλέψει τις ιδιότητες του μορίου αυτού!



Υβριδισμένα τροχιακά – η τροποποίηση του LCAO



ΣΧΗΜΑ 13.3: Η επαλληλία (\equiv υβριδισμός) των τροχιακών s και p παράγει ένα ισχυρά μονοκατευθυντικό τροχιακό πολύ καταλληλότερο για τη χημική αλληλεπίδραση με άλλα άτομα.

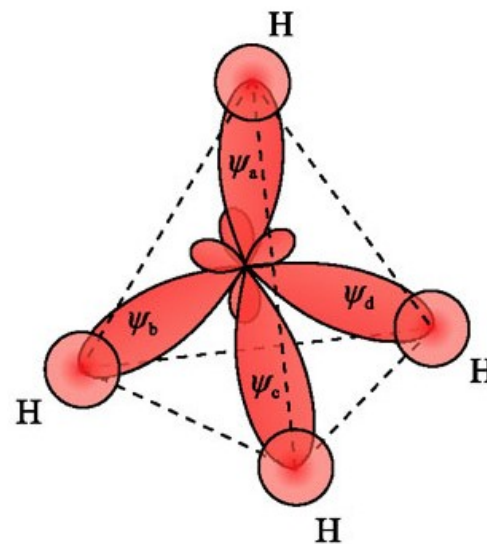
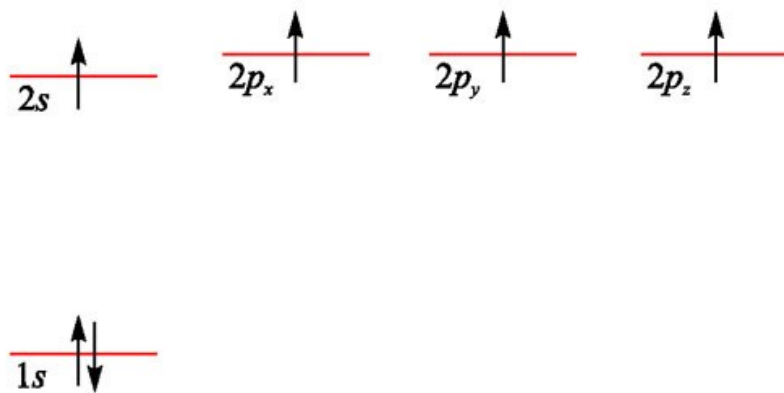


ΣΧΗΜΑ 13.4: Σύγκριση ενός καθαρόαιμου(!) τροχιακού p (Σχ. 13.4α) και ενός υβριδισμένου τροχιακού (Σχ. 13.4β) ως προς τη δυνατότητά τους να σχηματίσουν έναν ισχυρό δεσμό –δηλαδή να έχουν *μεγάλη επικάλυψη*– με το τροχιακό $1s$ ενός άλλου ατόμου.

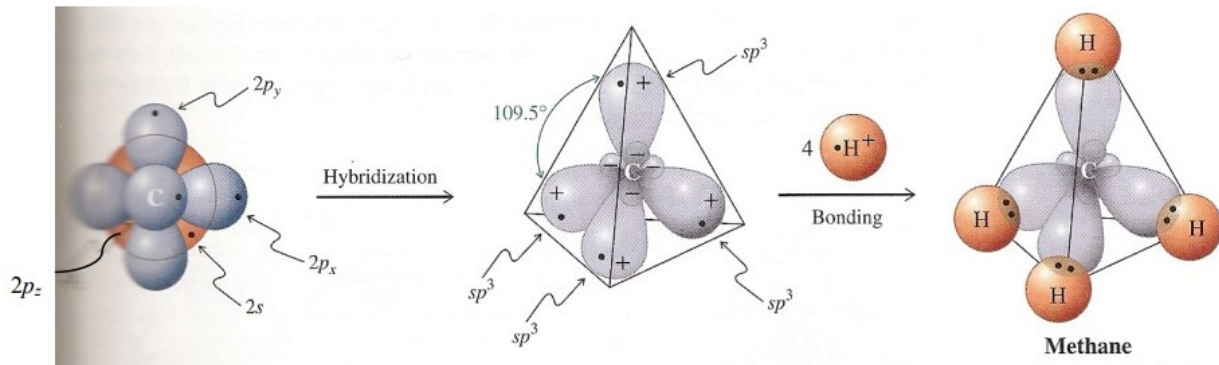


Υβριδισμένα τροχιακά – η τροποποίηση του LCAO

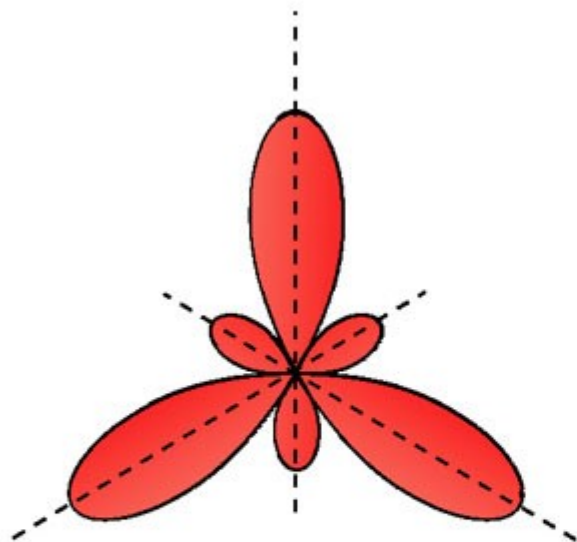
$$Z = 6 \rightarrow [C] = 1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$$



ΣΧΗΜΑ 13.5: Προκειμένου να «υβριδίσει» τα τροχιακά s και p το άτομο του C «σηκώνει» το ένα από τα δύο ηλεκτρόνια της στάθμης $2s$ και το φέρνει στην κενή στάθμη $2p_z$. Έτσι –αν αγνοηθεί και η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των καταστάσεων $2s$ και $2p$ – όλες οι καταστάσεις $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ είναι εξίσου διαθέσιμες για χημικό δεσμό όπως και κάθε γραμμικός τους συνδυασμός.



Μερικός υβριδισμός τροχιακών



(α): υβριδισμός sp^2



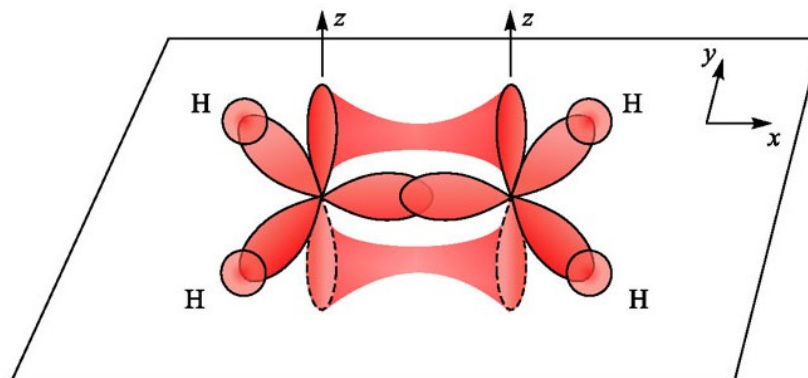
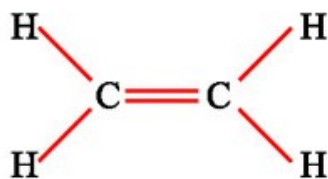
(β): υβριδισμός sp^1

ΣΧΗΜΑ 13.8: Τα υβριδισμένα τροχιακά κατά τον υβριδισμό sp^2 και sp^1 .

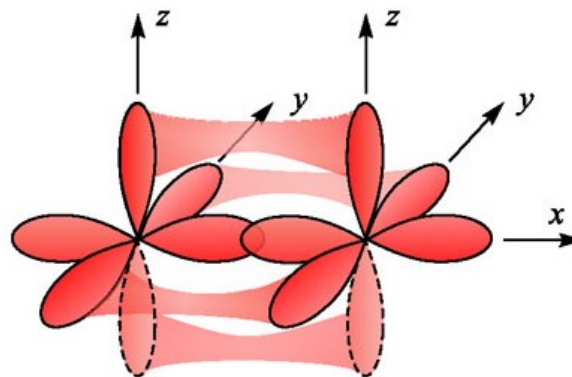


Μερικός υβριδισμός τροχιακών - Παραδείγματα

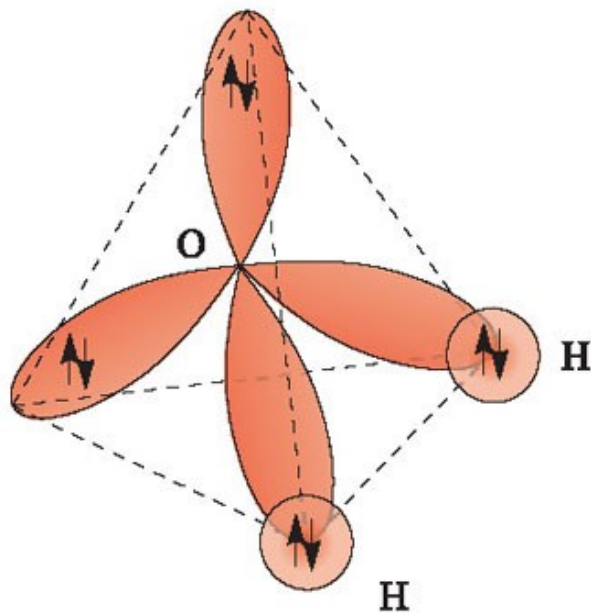
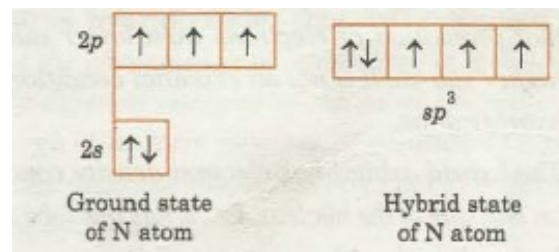
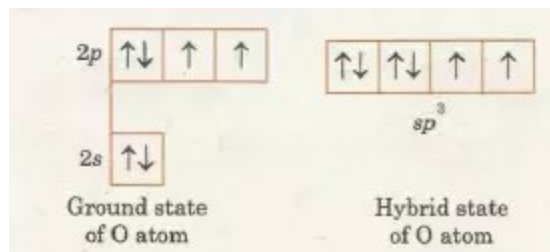
Αιθένιο (C_2H_4) \rightarrow sp^2 υβριδισμός



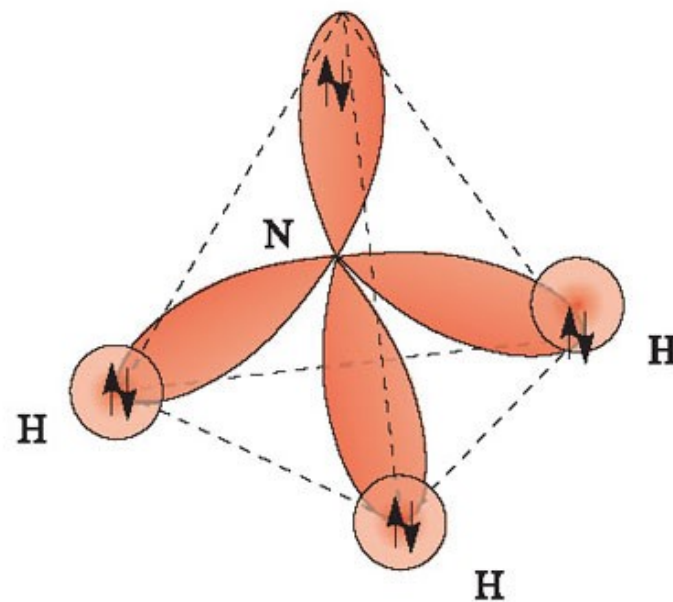
Ακετυλένιο (C_2H_2) \rightarrow sp υβριδισμός



Εφαρμογή θεωρίας υβριδισμού (sp^3) για το νερό και την αμμωνία



Μόριο νερού



Μόριο αμμωνίας

