

Γενική Χημεία

Ενότητα 4^η: Ιοντικοί Δεσμοί – Χημεία Κύριων Ομάδων



Πανεπιστήμιο
Θεσσαλίας

Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής

Οκτώβριος 2018

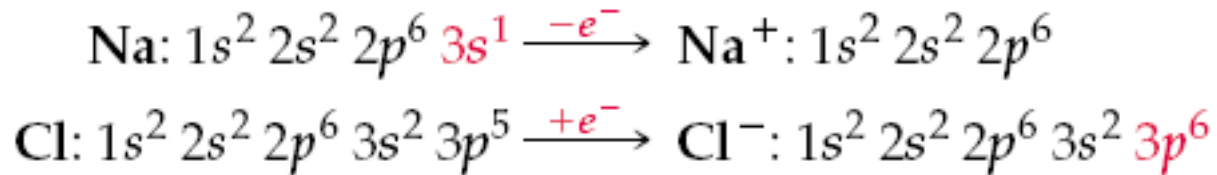
Δρ. Δημήτρης Π. Μακρής – Αναπληρωτής Καθηγητής

Δόμηση Ηλεκτρονίων στα Ιόντα

2

Για τα στοιχεία των κύριων ομάδων, η απώλεια ηλεκτρονίων από ένα μέταλλο για τον σχηματισμό ενός κατιόντος γίνεται από το τροχιακό με την υψηλότερη ενέργεια.

Αντιθέτως, τα ηλεκτρόνια που προσλαμβάνονται από ένα μη-μέταλλο για το σχηματισμό ανιόντος, τοποθετούνται στο χαμηλότερης ενέργειας μη-κατειλημμένο τροχιακό, σύμφωνα με την αρχή aufbau.



Na⁺: Ηλεκτρονιακή δόμηση νέου (Ne).

Cl⁻: Ηλεκτρονιακή δόμηση αργού (Ar).

Δόμηση Ηλεκτρονίων στα Ιόντα

Στοιχεία ομάδας 1A: Χάνουν ένα ηλεκτρόνιο σθένους για να σχηματίσουν θετικά ιόντα.

Στοιχεία ομάδας 2A: Χάνουν δύο ηλεκτρόνια σθένους για να σχηματίσουν ιόντα με φορτίο +2.

Στοιχεία ομάδας 6A: Προσλαμβάνουν 2 ηλεκτρόνια και σχηματίζουν ανιόντα με φορτίο - 2.

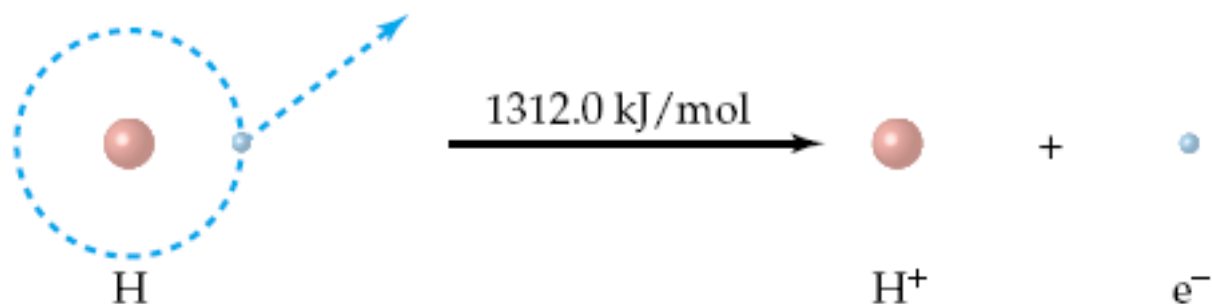
Στοιχεία ομάδας 7A: Προσλαμβάνουν ένα ηλεκτρόνιο και δημιουργούν αρνητικά φορτισμένα ιόντα.

Σε όλες τις περιπτώσεις, τα ιόντα που προκύπτουν έχουν ηλεκτρονιακή δόμηση ευγενούς αερίου.

Ενέργεια Ιοντισμού

4

Η ποσότητα της ενέργειας που είναι απαραίτητη για την απόσπαση του ηλεκτρονίου με την υψηλότερη ενέργεια από ένα ουδέτερο άτομο στην αέρια φάση του ονομάζεται **ενέργεια ιοντισμού (E_i)**. Η τιμές της ενέργειας ιοντισμού είναι πάντα θετικές.



Οι μικρότερες τιμές E_i αντιστοιχούν στα στοιχεία της ομάδας 1A (αλκαλιμέταλλα) και οι μεγαλύτερες στα στοιχεία της ομάδας 8A (ευγενή αέρια).

Ηλεκτρονική Συγγένεια

Η **ηλεκτρονική συγγένεια** (E_{ea}) ενός ατόμου είναι η μεταβολή της ενέργειας που συμβαίνει όταν ένα ηλεκτρόνιο προστίθεται σ' ένα άτομο στην αέρια φάση του. Η τιμές της ηλεκτρονικής συγγένειας είναι αρνητικές.

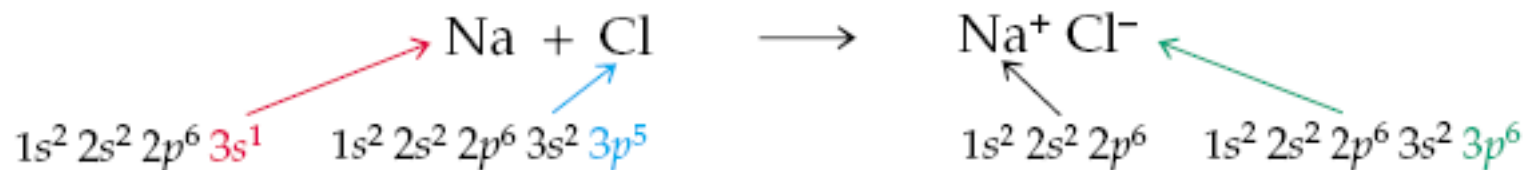
Όσο πιο αρνητική μια τιμή E_{ea} , τόσο μεγαλύτερη η τάση ενός ατόμου να δέχεται ηλεκτρόνια και τόσο μεγαλύτερη η σταθερότητα του προκύπτοντος ανιόντος.

Τα στοιχεία της ομάδας 7A έχουν τις πιο αρνητικές τιμές, που αντιστοιχούν σε μεγάλη έκλυση ενέργειας, ενώ τα στοιχεία των ομάδων 2A και 8A ηλεκτρονικές συγγένειες κοντά στο μηδέν ή θετικές (απορρόφηση ενέργειας).

Ιοντικοί Δεσμοί & Σχηματισμός Ιοντικών Στερεών

6

Ένα στοιχείο με χαμηλή E_i μπορεί να μεταφέρει ένα ηλεκτρόνιο σ' ένα στοιχείο με αρνητική E_{ea} , δημιουργώντας ένα ανιόν και ένα κατιόν. Για παράδειγμα, το Na αντιδρά με το Cl και δίνει ιόντα Na^+ και Cl^- .

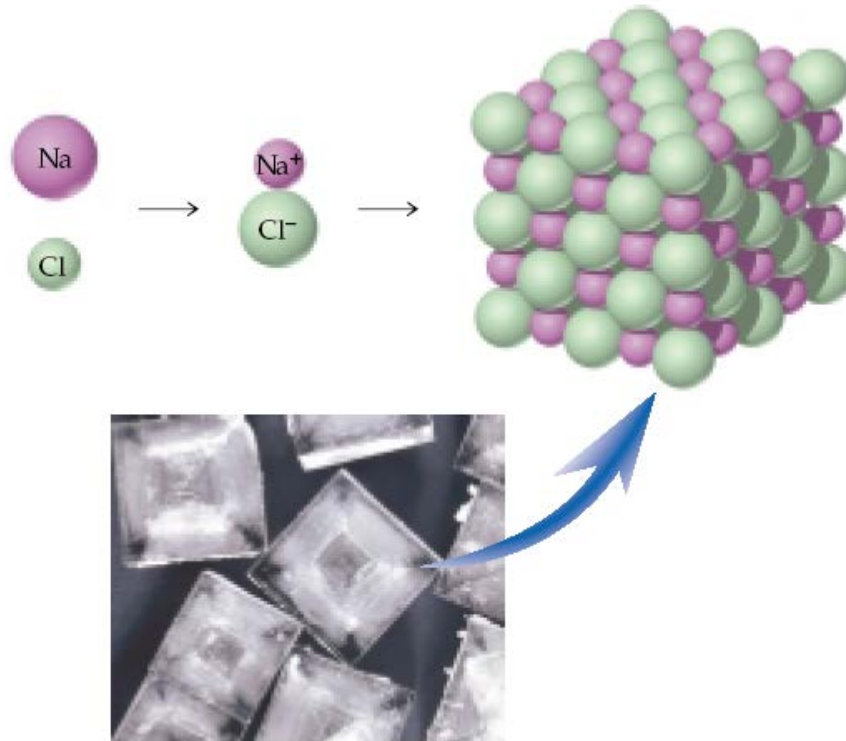


Τα αντιθέτως φορτισμένα ιόντα Na^+ και Cl^- που προκύπτουν όταν ένα άτομο Na μεταφέρει ένα ηλεκτρόνιο στο άτομο Cl έλκονται μεταξύ τους με ηλεκτροστατικές δυνάμεις· ενώνονται δηλαδή με **ιοντικό δεσμό**. Η κρυσταλλική ουσία που προκύπτει ονομάζεται **ιοντικό στερεό**.

Ιοντικοί Δεσμοί & Σχηματισμός Ιοντικών Στερεών

7

Ένας ορατός κρύσταλλος NaCl δεν αποτελείται από ξεχωριστά ζεύγη ιόντων Na^+ και Cl^- . Στην πραγματικότητα, το στερεό NaCl αποτελείται από ένα τεράστιο τρισδιάστατο δίκτυο ιόντων, στο οποίο κάθε Na^+ περιβάλλεται και έλκεται από πολλά Cl^- . Το ίδιο ισχύει και για το Cl^- .



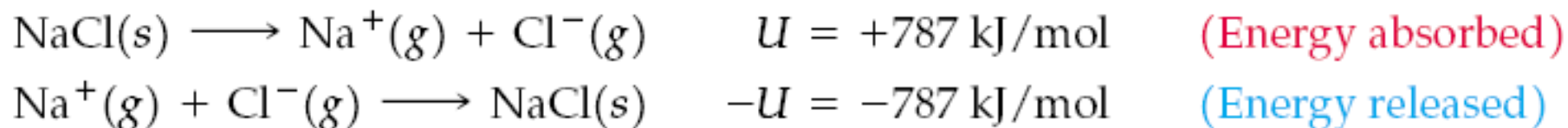
Ενέργεια Πλέγματος (Lattice Energy)

8

Το άθροισμα των ενεργειών των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ιόντων σ' ένα κρύσταλλο, δηλαδή το μέτρο δύναμης των ιοντικών δεσμών του κρυστάλλου, ονομάζεται **ενέργεια πλέγματος (U)**.

Η ενέργεια πλέγματος είναι το ποσό ενέργειας που απαιτείται για να διασπαστεί το ιοντικό στερεό σε αέριας φάσης ιόντα. Συνεπώς είναι μια θετική τιμή γιατί απαιτείται ενέργεια για τον διαχωρισμό των φορτισμένων ιόντων.

Επειδή η δημιουργία κρυστάλλου είναι το ανάστροφο της διάσπασης, για το σχηματισμό κρυστάλλου η ενέργεια πλέγματος έχει αρνητική τιμή.



Ενέργεια Πλέγματος (Lattice Energy)

Η ισχύς F ως αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων των ηλεκτρικών φορτίων περιγράφεται από το νόμο του Coulomb και ισούται με τη σταθερά k επί τα φορτία στα ιόντα, z_1 και z_2 , δια την μεταξύ τους απόσταση εις το τετράγωνο.

$$\text{COULOMB'S LAW} \quad F = k \times \frac{z_1 z_2}{d^2}$$

Επειδή όμως η ενέργεια είναι ίση με την ισχύ επί την απόσταση, τότε:

$$-U = F \times d = k \times \frac{z_1 z_2}{d}$$

Η τιμή της σταθεράς εξαρτάται από τη διευθέτηση των ιόντων σε μια συγκεκριμένη ένωση και είναι διαφορετική στις διαφορετικές ενώσεις.

Ενέργεια Πλέγματος (Lattice Energy)

Οι ενέργειες πλέγματος είναι μεγαλύτερες όταν η απόσταση d μεταξύ των ιόντων είναι μικρή και όταν τα φορτία z_1 και z_2 είναι μεγάλα. Μικρή απόσταση σημαίνει ότι τα ιόντα είναι κοντά, δηλαδή έχουν μικρές ιοντικές ακτίνες. Για δεδομένα φορτία z_1 και z_2 , δηλαδή, οι μεγαλύτερες ενέργειες ανήκουν σε ενώσεις με τα μικρότερα ιόντα.

Lattice Energies of Some Ionic Solids (kJ/mol)

Cation	Anion				
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	O ²⁻
Li ⁺	1036	853	807	757	2925
Na ⁺	923	787	747	704	2695
K ⁺	821	715	682	649	2360
Be ²⁺	3505	3020	2914	2800	4443
Mg ²⁺	2957	2524	2440	2327	3791
Ca ²⁺	2630	2258	2176	2074	3401
Al ³⁺	5215	5492	5361	5218	15,916

Τα Αλκαλιμέταλλα (Ομάδα 1A)

11

Τα αλκαλιμέταλλα της ομάδας 1A – Li, K, Na, Ca, Rb, Cs και Fr – έχουν τις μικρότερες ενέργειες ιοντισμού απ' όλα τα στοιχεία, εξαιτίας της ns^1 ηλεκτρονιακής δόμησης της στοιβάδας σθένους.

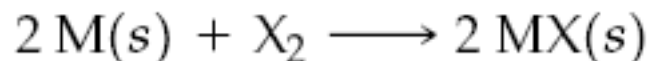
Χάνουν, λοιπόν, εύκολα αυτό το ns^1 ηλεκτρόνιο στις χημικές αντιδράσεις και δίνουν ιόντα +1. Γι' αυτό και συγκαταλέγονται στα πιο ισχυρά αναγωγικά μέσα του περιοδικού πίνακα.

A simplified periodic table diagram showing the layout of elements. The first column is highlighted in purple and labeled '1A'. The second column is labeled '2A'. The transition metal block is represented by a vertical line. The main group elements from the third to the seventh periods are labeled '3A', '4A', '5A', '6A', and '7A'. The noble gas column is labeled '8A'. The lanthanide and actinide series are shown as separate blocks below the main table.

Αντιδράσεις των Αλκαλιμετάλλων

Αντίδραση με αλογόνα

Τα αλκαλιμέταλλα αντιδρούν γρήγορα με τα στοιχεία της ομάδας 7A (αλογόνα) και σχηματίζουν άχρωμα, κρυσταλλικά ιοντικά άλατα που ονομάζονται *αλογονίδια* (halides).



A metal halide

where M = Alkali metal (Li, Na, K, Rb, or Cs)

X = Halogen (F, Cl, Br, or I)

Η δραστηκότητά τους αυξάνει καθώς μειώνεται η ενέργεια ιοντισμού.

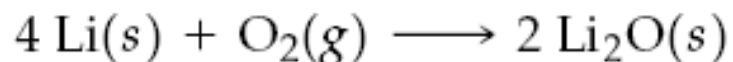


Αντιδράσεις των Αλκαλιμετάλλων

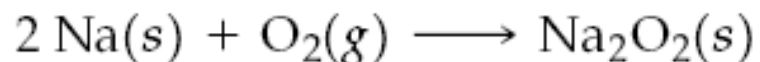
Αντίδραση με οξυγόνο

Τα αλκαλιμέταλλα αντιδρούν γρήγορα με το οξυγόνο, αλλά δίνουν διάφορα προϊόντα. Αυτό εξαρτάται από τις συνθήκες της εκάστοτε αντίδρασης (π.χ. ποσότητα O_2).

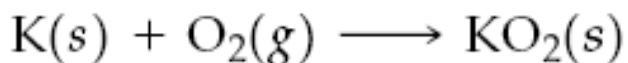
Τα ιόντα των αλκαλιμετάλλων έχουν πάντα αριθμό οξείδωσης +1, αλλά ο αριθμός οξείδωσης των ατόμων οξυγόνου στα ιόντα O^{2-} , O_2^{2-} και O_2^- μπορεί να κυμαίνεται από -2 έως $-1/2$.



An *oxide*; oxidation number of O = -2



A *peroxide*; oxidation number of O = -1



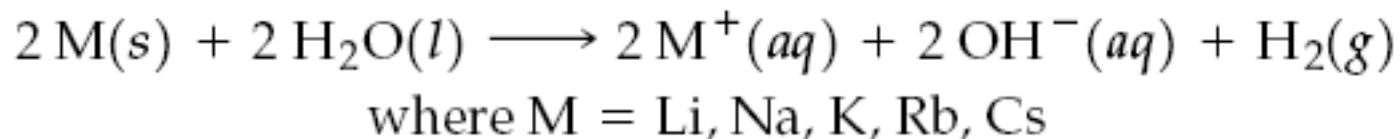
A *superoxide*; oxidation number of O = $-1/2$

Αντιδράσεις των Αλκαλιμετάλλων

14

Αντίδραση με νερό

Τα αλκαλιμέταλλα αντιδρούν βίαια με το νερό και παράγουν αέριο υδρογόνο και μεταλλικό υδροξείδιο. Το διάλυμα του μεταλλικού υδροξειδίου που προκύπτει από την αντίδραση είναι *αλκαλικό* (βασικό).





(a)



(b)



(c)

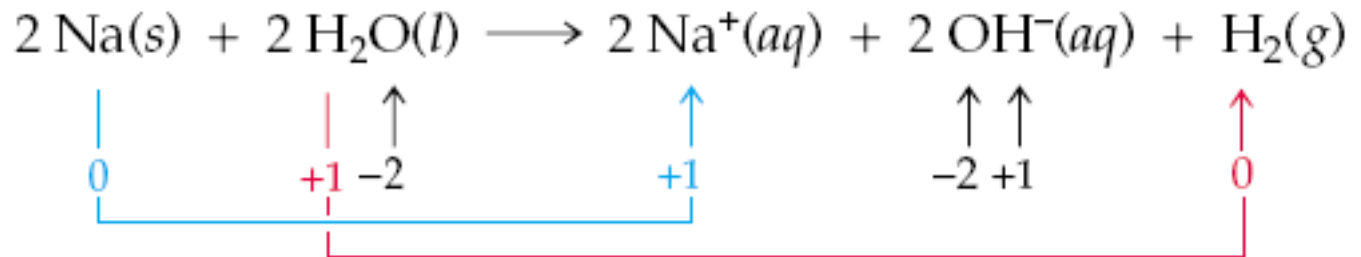
◀ All the alkali metals react with water to generate H_2 gas. (a) Lithium reacts vigorously with bubbling, (b) sodium reacts violently, and (c) potassium reacts almost explosively.

Αντιδράσεις των Αλκαλιμετάλλων

16

Αντίδραση με νερό

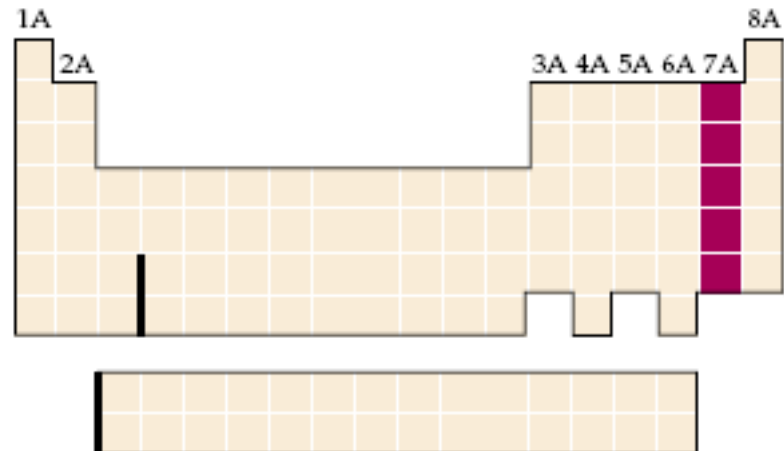
Η αντίδραση με νερό είναι μια διεργασία O/A, κατά τη οποία το μέταλλο χάνει ένα ηλεκτρόνιο και οξειδώνεται σε ιόν +1. Το υδρογόνο προσλαμβάνει ένα ηλεκτρόνιο και ανάγεται σε H₂. Δεν ανάγονται όμως όλα τα H. Αυτά στο OH⁻ έχουν αριθμό οξείδωσης +1.



Τα Αλογόνα (Ομάδα 7A)

17

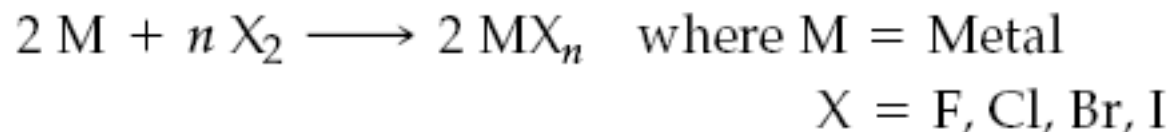
Τα αλογόνα – F, Cl, Br, I και At – είναι μη-μέταλλα, υπάρχουν ως διατομικά μόρια και έχουν την τάση να προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια όταν συμμετέχουν σε αντιδράσεις O/A, εξαιτίας της $ns^2 np^5$ ηλεκτρονιακής δομής. Τα αλογόνα, δηλαδή, είναι ισχυρά οξειδωτικά μέσα.



Αντιδράσεις Αλογόνων

Αντίδραση με μέταλλα

Τα αλογόνα αντιδρούν με κάθε μέταλλο του περιοδικού πίνακα και παράγουν μεταλλικά αλογονίδια.



Η δραστηριότητα των αλογόνων μειώνεται προς τα κάτω στον περιοδικό πίνακα, γιατί γενικά μειώνεται η ηλεκτρονιακή τους συγγένεια. Έτσι, η δραστηριότητά τους είναι:

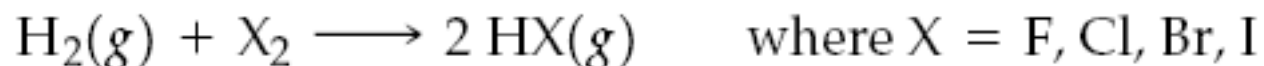


Αντιδράσεις Αλογόνων

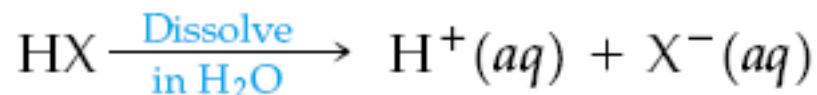
19

Αντίδραση με υδρογόνο

Τα αλογόνα αντιδρούν με αέριο υδρογόνο και παράγουν υδρογονοαλογονίδια, HX:



Τα υδρογονοαλογονίδια είναι χρήσιμα γιατί συμπεριφέρονται ως οξέα όταν διαλυθούν στο νερό.



Ο Κανόνας Octet

Τα στοιχεία των κύριων ομάδων τείνουν να υπόκεινται σε αντιδράσεις έτσι ώστε να έχουν οκτώ ηλεκτρόνια στην εξώτερη στοιβάδα.

Δηλαδή, τα στοιχεία των κύριων ομάδων αντιδρούν έτσι ώστε να επιτυγχάνουν μια δόμηση ηλεκτρονίων ευγενούς αερίου, με κατειλημμένες τις s και p υποστοιβάδες της στοιβάδας σθένους τους. Υπάρχουν όμως και εξαιρέσεις στον κανόνα αυτό.

Το οκτώ είναι λοιπόν ο «μαγικός αριθμός» για τα ηλεκτρόνια της στοιβάδας σθένους. Η απόσπαση ηλεκτρονίων από μια συμπληρωμένη octet είναι δύσκολη, γιατί συγκρατούνται ισχυρά από υψηλή Z_{eff} .

Η προσθήκη ηλεκτρονίων σε μια συμπληρωμένη octet είναι επίσης δύσκολη, γιατί δεν υπάρχουν τροχιακά χαμηλής ενέργειας.