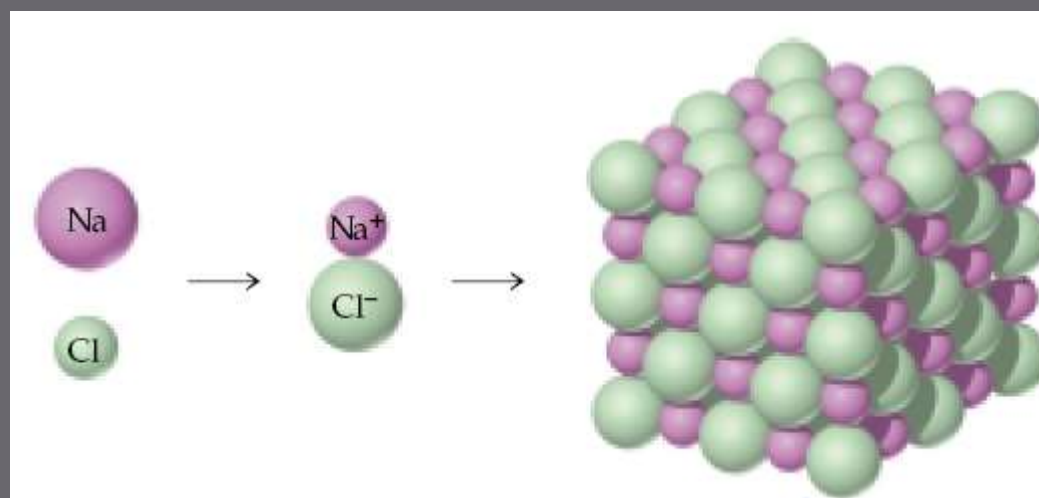


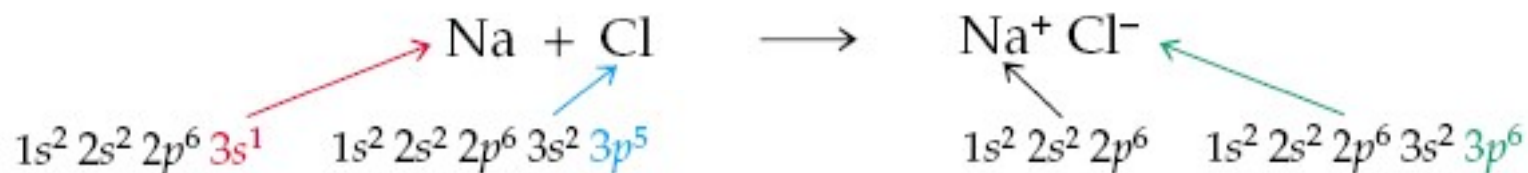
Ενότητα 5^η: Χημικοί Δεσμοί



Ιοντικοί Δεσμοί & Σχηματισμός Ιοντικών Στερεών

2

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^- .

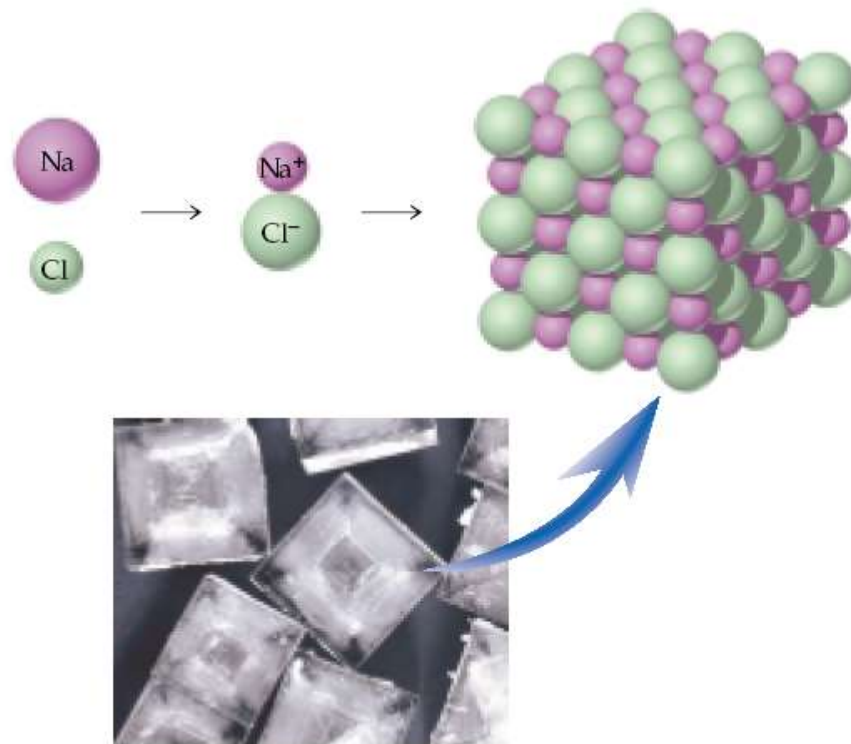


Τα αντιθέτως φορτισμένα ιόντα Na^+ και Cl^- που προκύπτουν όταν ένα άτομο Na μεταφέρει ένα ηλεκτρόνιο στο άτομο Cl **έλκονται** μεταξύ τους **με ηλεκτροστατικές δυνάμεις**, ενώνονται δηλαδή με **ιοντικό δεσμό**. Κάθε δεδομένο ιόν τείνει να ελκύει όσο το δυνατόν περισσότερα γειτονικά ιόντα αντίθετου φορτίου. Όταν συγκεντρωθεί ένας **μεγάλος αριθμός ιόντων μαζί**, σχηματίζεται ένα **ιοντικό στερεό**. Το στερεό έχει συνήθως μια κανονική (συμμετρική) κρυσταλλική δομή η οποία επιτρέπει οι μέγιστες δυνατές έλξεις ανάμεσα σε ιόντα δεδομένου μεγέθους.

Ιοντικοί Δεσμοί & Σχηματισμός Ιοντικών Στερεών

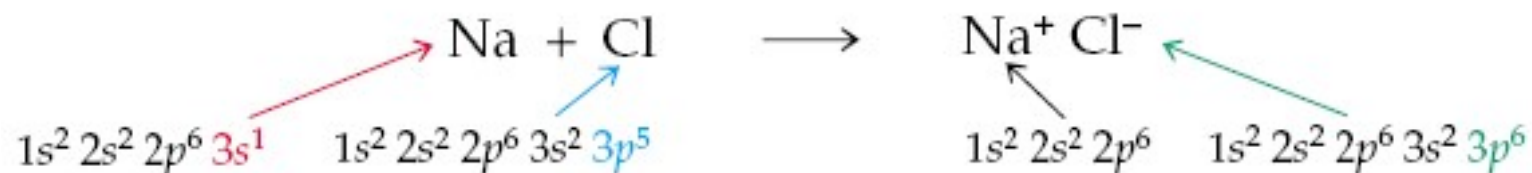
3

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^- .



Ιοντικοί Δεσμοί & Σχηματισμός Ιοντικών Στερεών

4

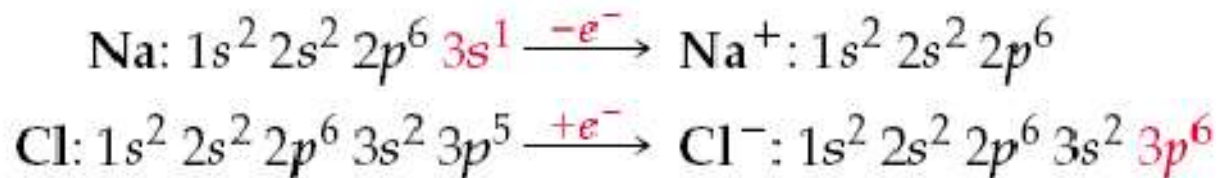


- Ως αποτέλεσμα της μεταφοράς του ηλεκτρονίου, σχηματίζονται ιόντα με **δομή ευγενούς αερίου**. Το άτομο του νατρίου έχει χάσει το ηλεκτρόνιο 3s και έχει πάρει τη δομή του Νέου. Το άτομο του χλωρίου έχει δεχθεί το ηλεκτρόνιο στον 3p υποφλοιό του και έχει πάρει την δομή του Αργού.
- Τέτοιες δομές ευγενών αερίων, καθώς και τα **αντίστοιχα ιόντα** είναι **ιδιαίτερα σταθερά**. Αυτή η σταθερότητα των ιόντων εξηγεί εν μέρει τον σχηματισμό του ιοντικού στερεού NaCl.

Δόμηση Ηλεκτρονίων στα Ιόντα

5

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, ενώ 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.

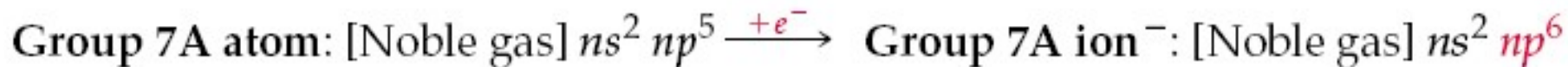
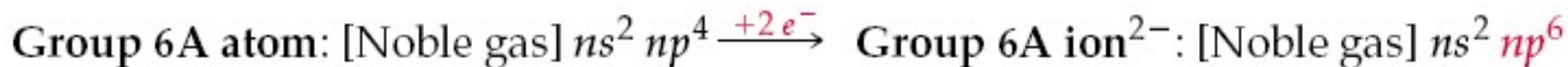
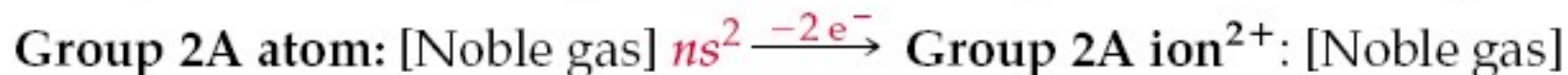
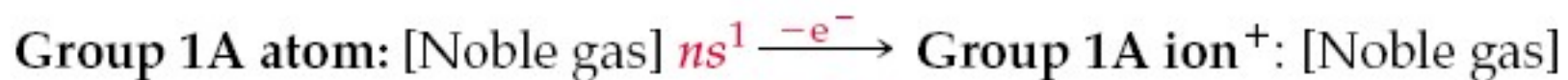
Στοιχεία ομάδας 6A: Προσλαμβάνουν 2 ηλεκτρόνια και σχηματίζουν ανιόντα με φορτίο – 2.

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

Δόμηση Ηλεκτρονίων στα Ιόντα

7

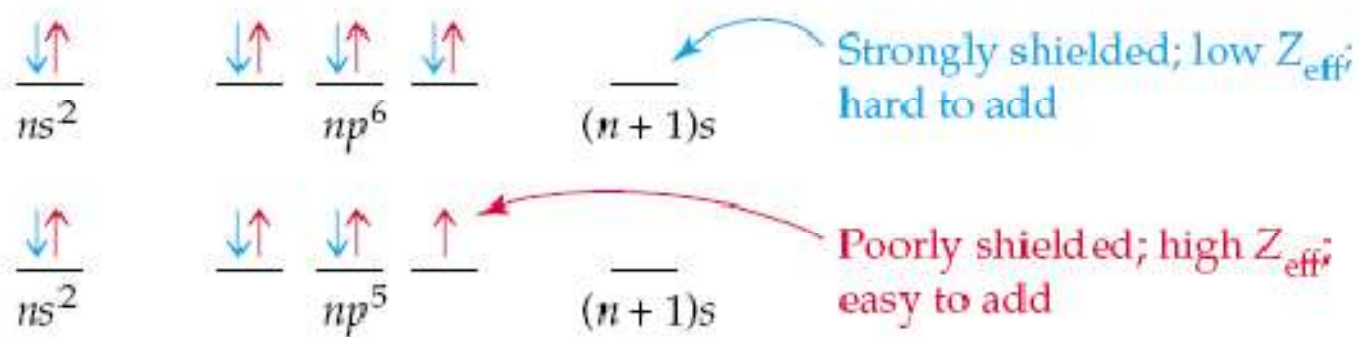
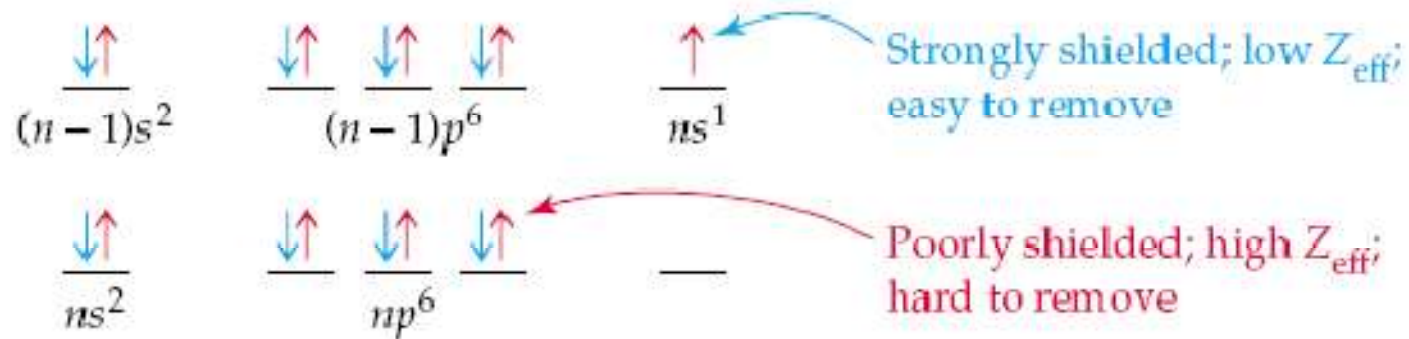
Σε όλες τις περιπτώσεις, τα ιόντα που προκύπτουν έχουν ηλεκτρονιακή δόμηση ευγενούς αερίου.



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.

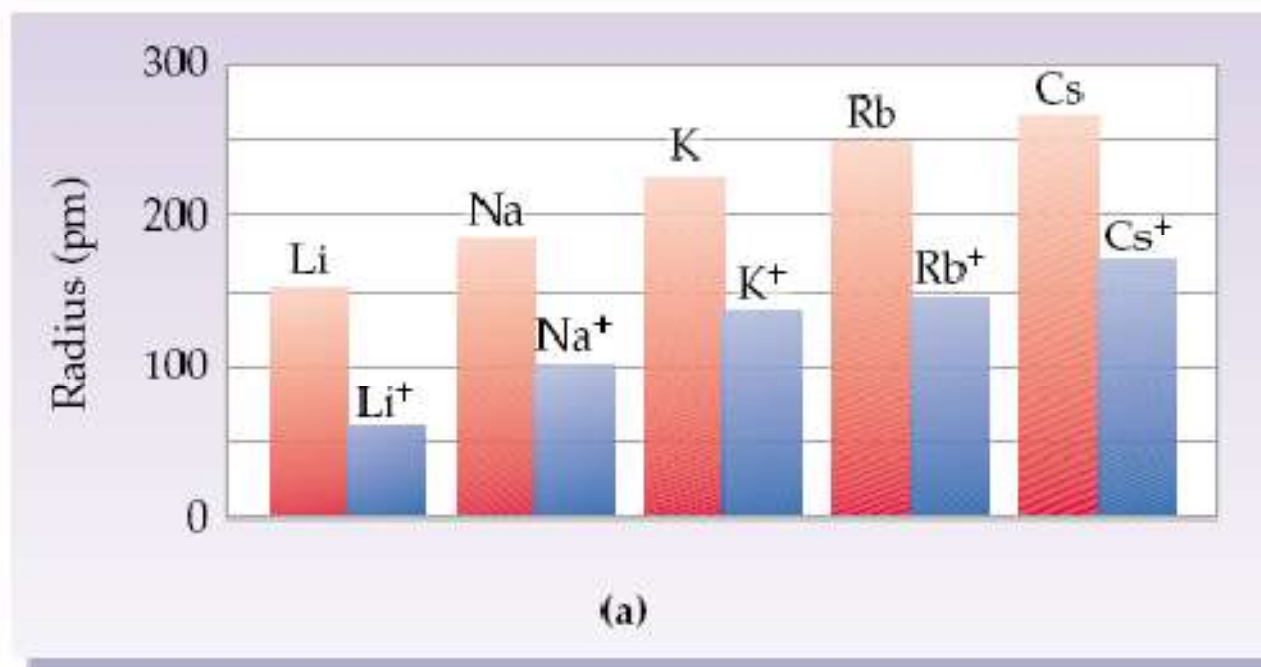
Το οκτώ είναι λοιπόν ο «μαγικός αριθμός» για τα ηλεκτρόνια της στοιβάδας σθένους. Η απόσπαση ηλεκτρονίων από μια συμπληρωμένη octet είναι δύσκολη, γιατί συγκρατούνται ισχυρά από υψηλή Z_{eff} . Η προσθήκη ηλεκτρονίων σε μια συμπληρωμένη octet είναι επίσης δύσκολη, γιατί δεν υπάρχουν τροχιακά χαμηλής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



Ιοντικές Ακτίνες

10

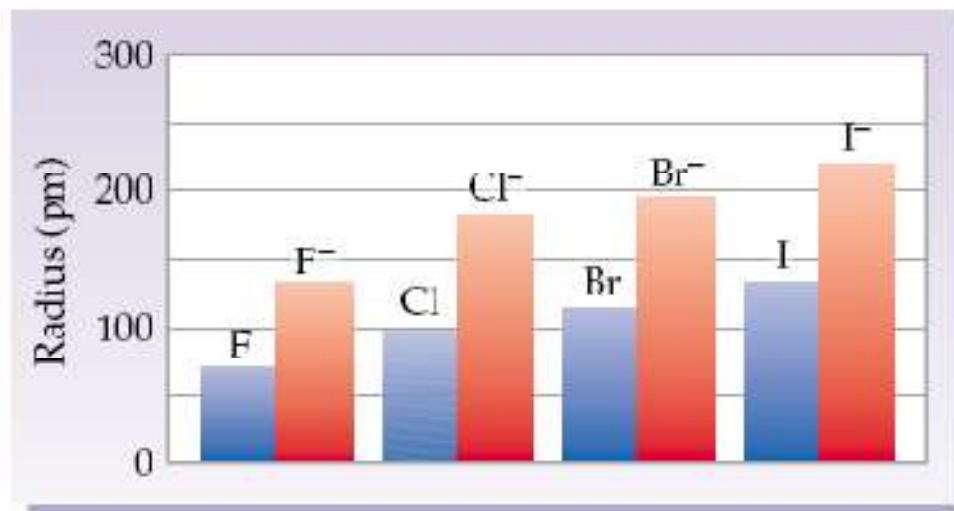
Το κατιόν που προκύπτει όταν αφαιρείται ένα ηλεκτρόνιο από ένα ουδέτερο άτομο είναι μικρότερο από το άτομο (α) γιατί το ηλεκτρόνιο αφαιρείται από ένα μεγάλο τροχιακό στοιβάδας σθένους και (β) γιατί αυξάνει το δραστικό πυρηνικό φορτίο (Z_{eff}).



Ιοντικές Ακτίνες

11

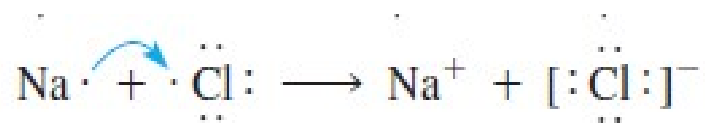
Όπως ακριβώς τα άτομα συρρικνώνονται όταν μετατρέπονται σε κατιόντα, έτσι και διευρύνονται όταν μετατρέπονται σε ανιόντα προσλαμβάνοντας ένα ηλεκτρόνιο. Η διεύρυνση αυτή δεν μπορεί ν' αποδοθεί όμως σε αλλαγή του κβαντικού αριθμού της στοιβάδας σθένους, γιατί το ηλεκτρόνιο συμπληρώνει μια ήδη κατειλημμένη p υποστοιβάδα. Συνεπώς, η διεύρυνση οφείλεται αποκλειστικά στη μείωση του δραστικού πυρηνικού φορτίου και στην αύξηση των απώσεων μεταξύ των ηλεκτρονίων.



Αναπαράσταση Δομών με Ηλεκτρόνια - Κουκκίδες

12

- **Σύμβολο Lewis με ηλεκτρόνια-κουκκίδες** είναι ένα σύμβολο με το οποίο τα **ηλεκτρόνια του φλοιού σθένους** ενός ατόμου ή ενός ιόντος παριστάνονται **υπό μορφή κουκκίδων** τοποθετημένων γύρω από το γραμματοσύμβολο του στοιχείου
- Οι κουκκίδες τοποθετούνται ανά μία σε κάθε πλευρά ενός γραμματοσυμβόλου μέχρις ότου καταληφθούν και οι τέσσερις πλευρές. Κατόπιν τοποθετούμε και δεύτερη κουκκίδα σε κάθε πλευρά μέχρις ότου καταληφθούν και οι τέσσερις πλευρές.
- Η εξίσωση που παριστάνει την μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από το άτομο του νατρίου στο άτομο του χλωρίου είναι :



- Η ακριβής τοποθέτηση των μονήρων (ασύζευκτων ηλεκτρονίων είναι άνευ σημασίας). Η σύζευξη των κουκκίδων δεν αντιστοιχεί πάντα στην σύζευξη ηλεκτρονίων της θεμελιώδους κατάστασης.

Αναπαράσταση Δομών με Ηλεκτρόνια - Κουκκίδες

13

Σύμβολα Lewis με ηλεκτρόνια-κουκκίδες για άτομα της δεύτερης και τρίτης περιόδου

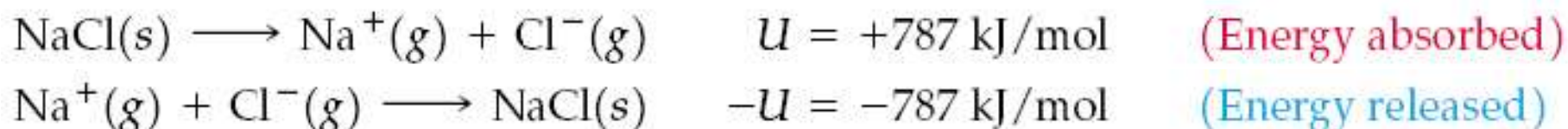
| Περίοδος | IA ns^1 | IIA ns^2 | IIIA ns^2np^1 | IVA ns^2np^2 | VA ns^2np^3 | VIA ns^2np^4 | VIIA ns^2np^5 | VIIIA ns^2np^6 |
|----------|--------------|---------------|--------------------|-------------------|------------------|-------------------|--------------------|---------------------|
| Δεύτερη | Li· | ·Be· | ·B· | ·C· | :N· | :O· | :F· | :Ne: |
| Τρίτη | Na· | ·Mg· | ·Al· | ·Si· | :P· | :S· | :Cl· | :Ar: |

Ενέργεια Πλέγματος (Lattice Energy)

14

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)

15

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.

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

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 σταθερά εξαρτάται από τη διευθέτηση των ιόντων σε μια συγκεκριμένη ένωση και είναι διαφορετική στις διαφορετικές ενώσεις.

Ενέργεια Πλέγματος (Lattice Energy) / Ιδιότητες των ιοντικών ενώσεων

16

- 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.**
- Τυπικά οι ιοντικές ενώσεις είναι στερεά που τήκονται σε υψηλές θερμοκρασίες. Η θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα η τήξη εξαρτάται από την ισχύ των δεσμών μεταξύ των δομικών λίθων του στερεού. Τυπικά ιοντικά στερεά χρειάζονται υψηλές θερμοκρασίες για να τηχθούν λόγω των ισχυρών έλξεων μεταξύ των ιόντων.

Ενέργεια Πλέγματος (Lattice Energy) / Ιδιότητες των ιοντικών ενώσεων

17

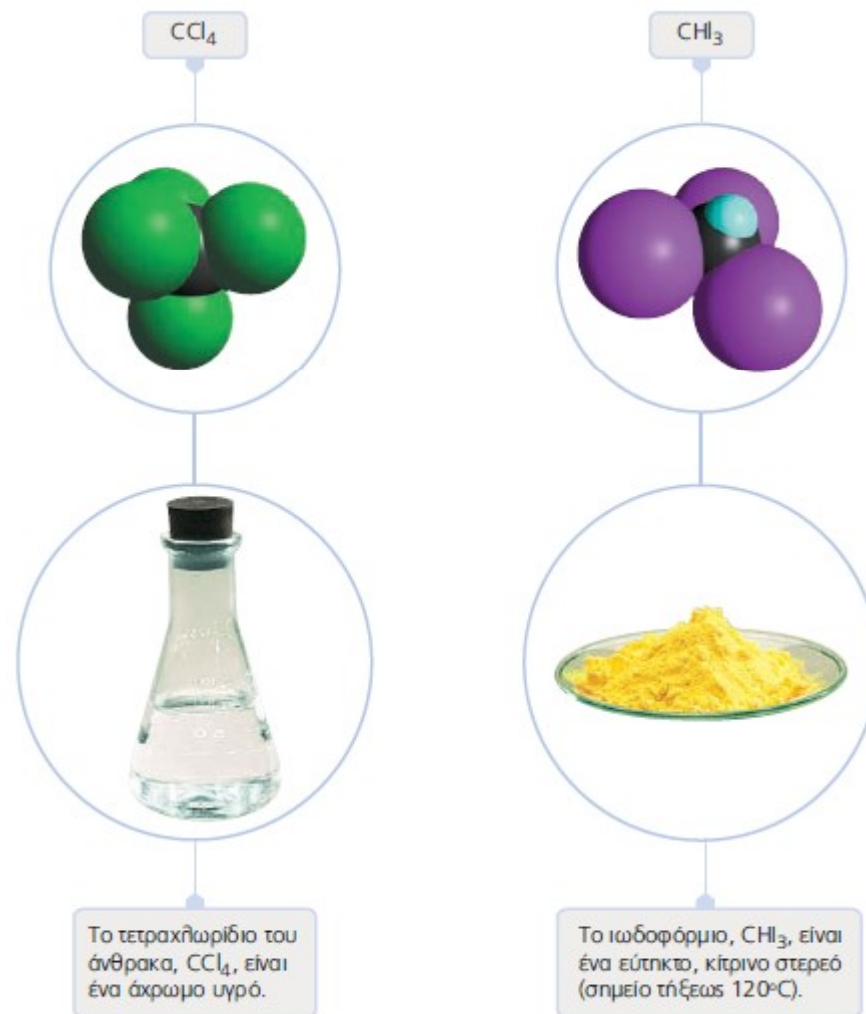
- Το οξείδιο του μαγνησίου (αποτελούμενο από ιόντα με διπλά φορτία) έχει πολύ υψηλότερο σημείο τήξεως από το χλωρίδιο του νατρίου. Οι δυνάμεις Coulomb είναι ανάλογες προς το γινόμενο των ιοντικών φορτίων. Για το οξείδιο του μαγνησίου αυτό είναι τέσσερις φορές μεγαλύτερο (η απόσταση μεταξύ των ιόντων είναι περίπου ίδια).

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 |

Ομοιοπολικός δεσμός

18




Ο Ομοιοπολικός Δεσμός

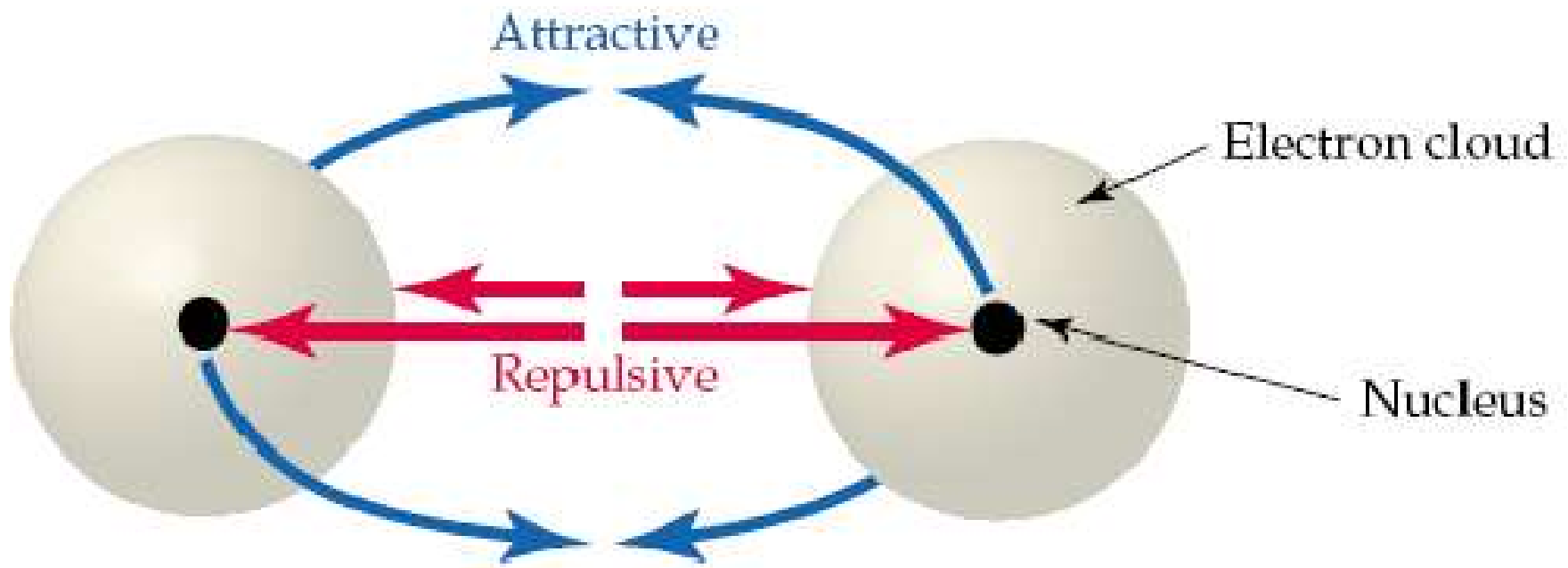
19

Ο δεσμός H – H στο μόριο H₂, ως παράδειγμα

Καθώς τα δύο άτομα H βρίσκονται σε εγγύτητα, υπάρχει ανάπτυξη ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ τους. Οι θετικώς φορτισμένοι πυρήνες απωθούνται και το ίδιο συμβαίνει και με τα αρνητικώς φορτισμένα ηλεκτρόνια. Όμως, ο κάθε πυρήνας έλκει και τα δύο ηλεκτρόνια.

Εάν οι ελκτικές δυνάμεις είναι ισχυρότερες από τις απωστικές σχηματίζεται ένας ομοιοπολικός δεσμός, με τη σύνδεση των δύο ατόμων και το μοίρασμα των ηλεκτρονίων, τα οποία καταλαμβάνουν το διάστημα μεταξύ των δύο πυρήνων. Αυτό που συμβαίνει είναι ότι και οι δύο πυρήνες έλκονται ταυτόχρονα και από τα δύο ηλεκτρόνια και συγκρατούνται μαζί. 

Ομοιοπολικός δεσμός: Χημικός δεσμός που σχηματίζεται με το μοίρασμα ενός ζεύγους ηλεκτρονίων μεταξύ ατόμων



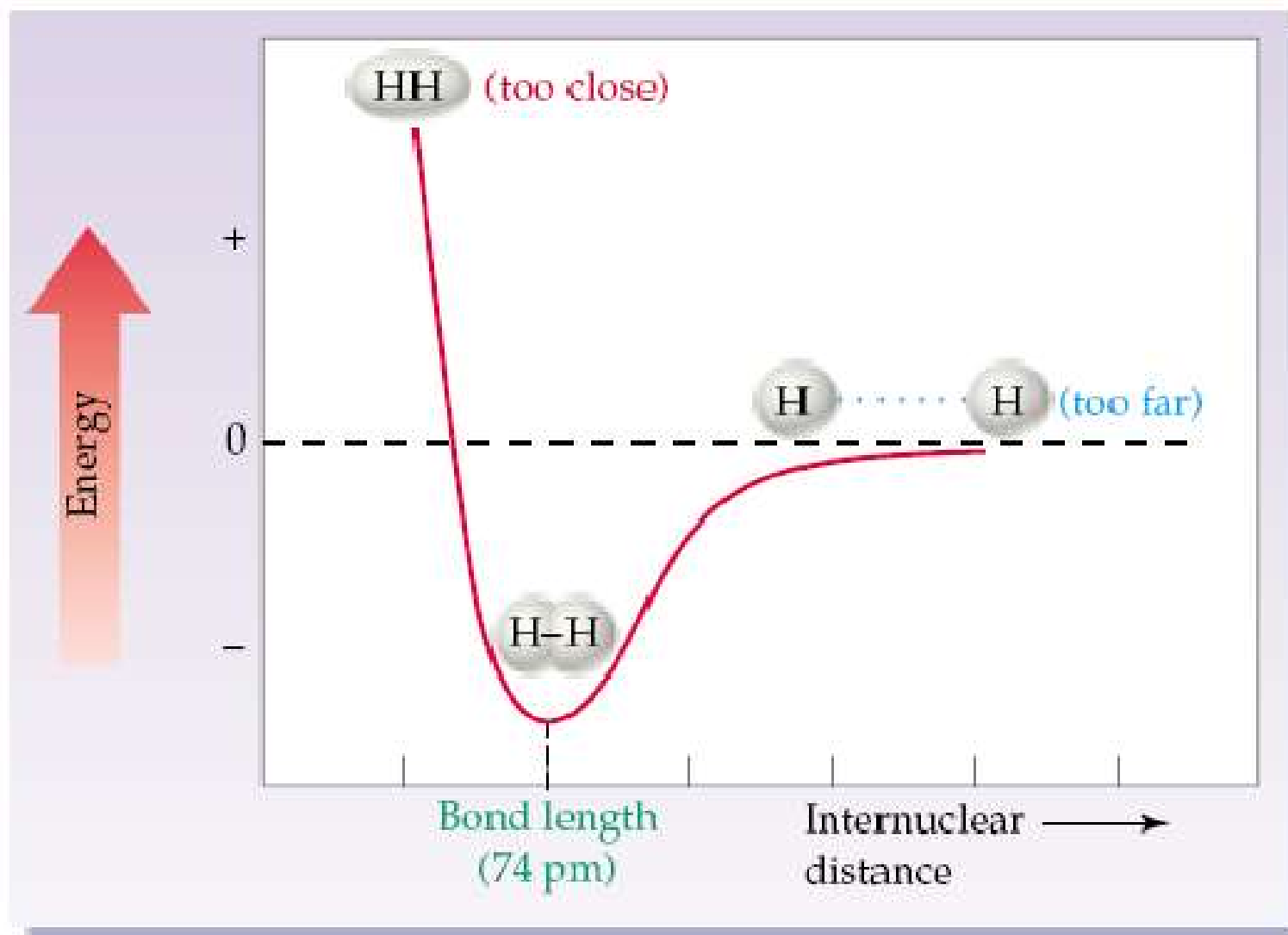
Ο Ομοιοπολικός Δεσμός

Τα μεγέθη των διαφόρων ελκτικών και απωστικών δυνάμεων μεταξύ των πυρήνων και των ηλεκτρονίων σ' έναν ομοιοπολικό δεσμό εξαρτώνται από την εγγύτητα των ατόμων.

Εάν τα άτομα υδρογόνου απέχουν πολύ μεταξύ τους, οι ελκτικές δυνάμεις είναι ασθενείς και δεν δημιουργείται δεσμός.

Εάν είναι πολύ κοντά, η απωστική αλληλεπίδραση των πυρήνων γίνεται τόσο ισχυρή, που ωθεί τα άτομα μακριά.

Υπάρχει δηλαδή μια βέλτιστη απόσταση μεταξύ των πυρήνων που ονομάζεται **μήκος δεσμού**. Σ' αυτήν την απόσταση οι ελκτικές δυνάμεις μεγιστοποιούνται και το μόριο έχει τη βέλτιστη σταθερότητα.



Η Ισχύς των Ομοιοπολικών Δεσμών

23

Όταν ζεύγη ατόμων υδρογόνου συνενώνονται σχηματίζουν μόρια H_2 χαμηλότερης ενέργειας και απελευθερώνεται ενέργεια ίση με 436 kJ/mol . Αντιθέτως, μια ισόποση ενέργεια θα πρέπει να διοχετευθεί στο μόριο H_2 για να το διασπάσει σε δύο άτομα H .

Το ποσό της ενέργειας που πρέπει να διοχετευθεί για να διασπαστεί ένας χημικός δεσμός ενός μορίου που βρίσκεται στην αέρια φάση του (η ενέργεια που απελευθερώνεται όταν σχηματίζεται ο δεσμός) ονομάζεται **ενέργεια διάστασης δεσμού** (bond dissociation energy – D).

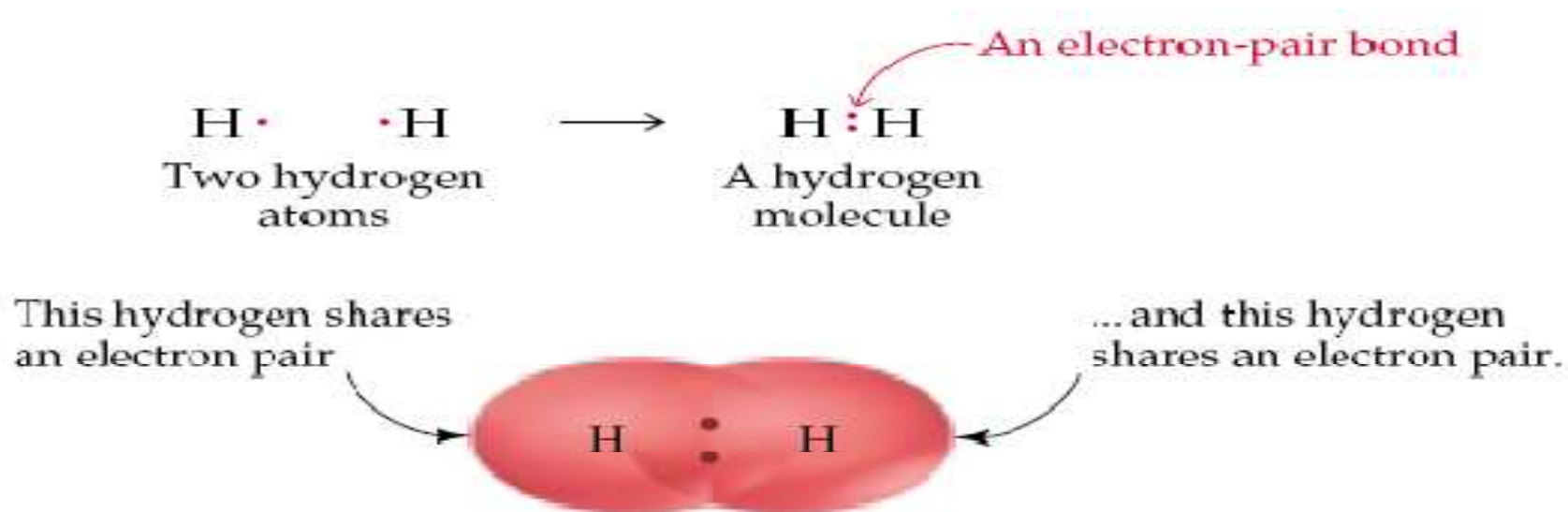
Οι ενέργειες διάστασης δεσμού είναι πάντα θετικές, γιατί πρέπει πάντα να διοχετευθεί ενέργεια για να διασπαστεί ένας δεσμός. Αντιθέτως, η ποσότητα ενέργειας που εκλύεται κατά τον σχηματισμό ενός δεσμού έχει πάντα αρνητική τιμή.

Αναπαράσταση Δομών με Ηλεκτρόνια - Κουκκίδες

24

Ένα μόριο H_2 , για παράδειγμα, γράφεται δείχνοντας ένα ζεύγος κουκκίδων ανάμεσα στα άτομα H , υποδεικνύοντας ότι τα H μοιράζονται το ζεύγος των ηλεκτρονίων σ' ένα ομοιοπολικό δεσμό.

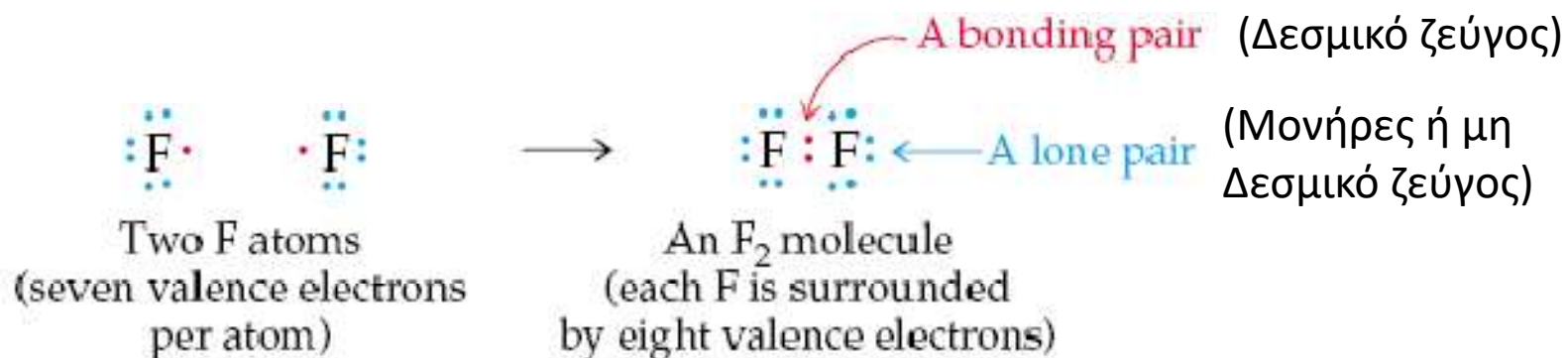
Με τη νομή δύο ηλεκτρονίων σ' έναν ομοιοπολικό δεσμό κάθε άτομο H έχει συμπληρωμένη τη στοιβάδα σθένους και τη σταθερή δόμηση ατόμου He .



Αναπαράσταση Δομών με Ηλεκτρόνια - Κουκκίδες

25

Το στοιχείο του φθορίου (ομάδα 7A) έχει επτά ηλεκτρόνια σθένους και η δομή κατά Lewis του μορίου F_2 πως μπορεί να σχηματισθεί ο ομοιοπολικός δεσμός:



Έξι από τα επτά ηλεκτρόνια σθένους στο άτομο F είναι ήδη σε ζεύγη σε τρία συμπληρωμένα ατομικά τροχιακά και δεν μπορούν να μοιραστούν σ' ένα δεσμό. Το έβδομο ηλεκτρόνιο σθένους, όμως, είναι ασύζευκτο και μπορεί να σχηματίσει ομοιοπολικό δεσμό μ' ένα άλλο άτομο F.

Αναπαράσταση Δομών με Ηλεκτρόνια - Κουκκίδες

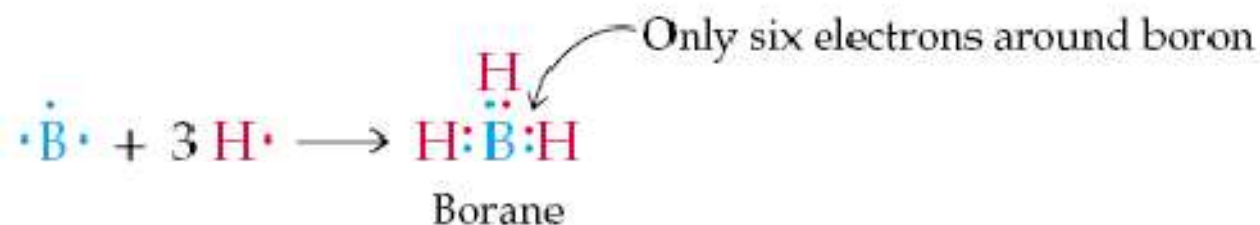
Κάθε άτομο σ' ένα μόριο F_2 έχει τη στοιβάδα σθένους συμπληρωμένη σε δόμηση octet. Τα τρία ζεύγη μη-δεσμικών ηλεκτρονίων ονομάζονται **μονήρη ζεύγη** ή **μη-δεσμικά ζεύγη** και τα μοιρασμένα ηλεκτρόνια ονομάζονται **δεσμικό ζεύγος**.

Ως γενικός κανόνας, ένα άτομο μοιράζεται όσο το δυνατό περισσότερα από τα ηλεκτρόνια σθένους του, μέχρις ότου δεν έχει άλλα ηλεκτρόνια να μοιραστεί ή αποκτήσει δόμηση octet.

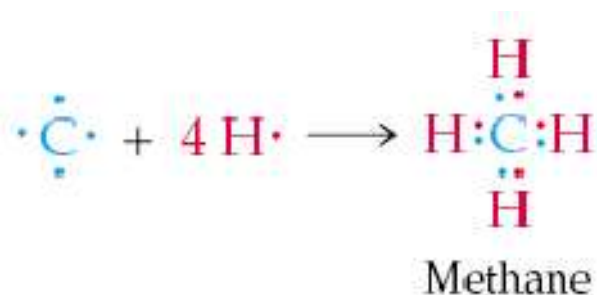
Αναπαράσταση Δομών με Ηλεκτρόνια - Κουκκίδες

27

Στοιχεία ομάδας 3A: Έχουν τρία ηλεκτρόνια σθένους και επομένως μπορούν να σχηματίσουν τρεις δεσμούς ηλεκτρονιακών ζευγών.



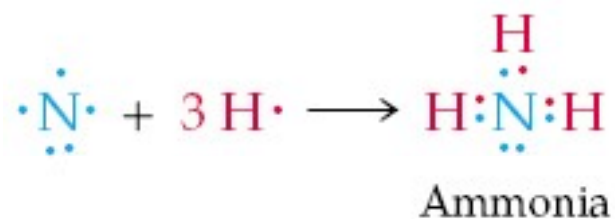
Στοιχεία ομάδας 4A: Έχουν τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους και μπορούν να σχηματίσουν τέσσερις δεσμούς.



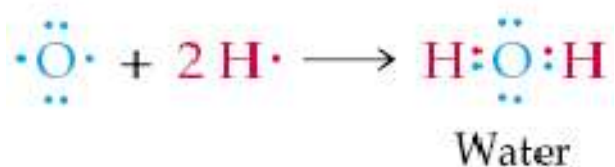
Αναπαράσταση Δομών με Ηλεκτρόνια - Κουκκίδες

28

Στοιχεία ομάδας 5A: Έχουν πέντε ηλεκτρόνια σθένους και μπορούν να σχηματίσουν τρεις δεσμούς.



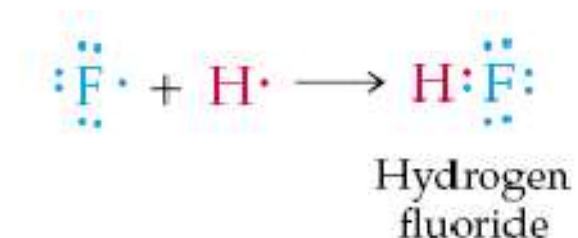
Στοιχεία ομάδας 6A: Έχουν έξι ηλεκτρόνια σθένους και σχηματίζουν δύο δεσμούς.



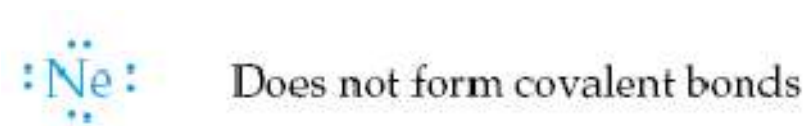
Αναπαράσταση Δομών με Ηλεκτρόνια - Κουκκίδες

29

Στοιχεία ομάδας 7A: Έχουν επτά ηλεκτρόνια σθένους και μπορούν να σχηματίσουν ένα δεσμό.



Στοιχεία ομάδας 8A (ευγενή αέρια): Η στοιβάδα σθένους έχει δόμηση octet. Σπάνια σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς.

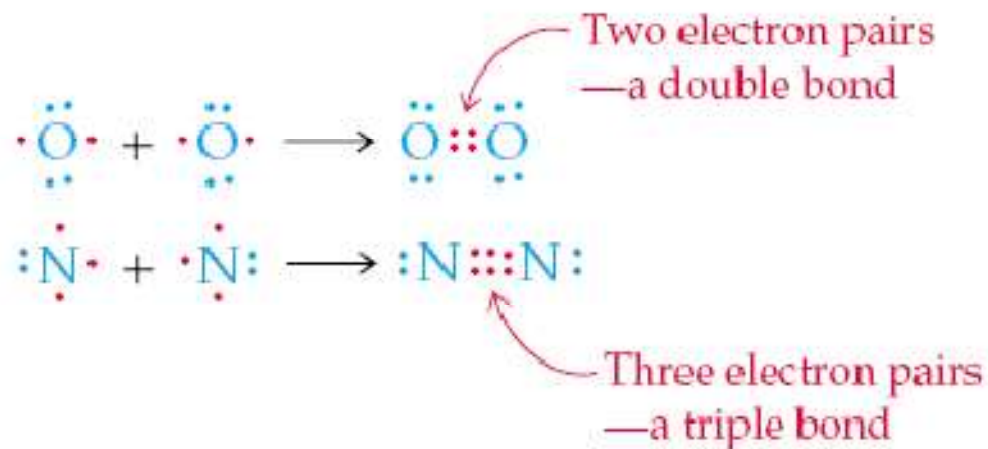


Αναπαράσταση Δομών με Ηλεκτρόνια - Κουκκίδες

30

Δεν περιέχουν όλοι οι δεσμοί μόνο ένα μοιρασμένο ηλεκτρονιακό ζεύγος (απλός δεσμός). Σε μόρια όπως το O_2 , N_2 και πολλά άλλα, τα άτομα μοιράζονται περισσότερα από ένα ζεύγη ηλεκτρονίων, σχηματίζοντας *πολλαπλούς ομοιοπολικούς δεσμούς*.

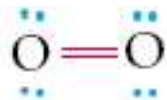
Για παράδειγμα, τα άτομα O στο μόριο O_2 επιτυγχάνουν δόμηση octet της στοιβάδας σθένους με τη νομή τεσσάρων ηλεκτρονίων (δύο ζεύγη), δημιουργώντας ένα **διπλό δεσμό**. Ομοίως στο N_2 τα άτομα μοιράζονται έξι ηλεκτρόνια (τρία ζεύγη) σχηματίζοντας ένα **τριπλό δεσμό**.



Αναπαράσταση Δομών με Ηλεκτρόνια - Κουκκίδες

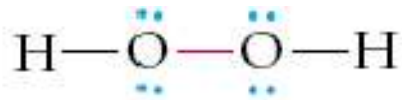
31

Οι πολλαπλοί δεσμοί είναι βραχύτεροι και ισχυρότεροι από τους αντίστοιχους απλούς, γιατί περισσότερα μοιρασμένα ηλεκτρόνια συγκρατούν τα άτομα.



Bond length: 121 pm

Bond strength: 498 kJ/mol



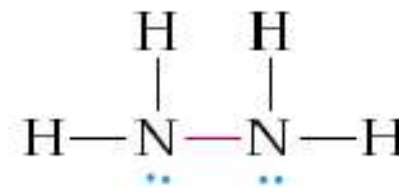
148 pm

213 kJ/mol



110 pm

945 kJ/mol



145 pm

275 kJ/mol

Αναπαράσταση Δομών με Ηλεκτρόνια - Κουκκίδες

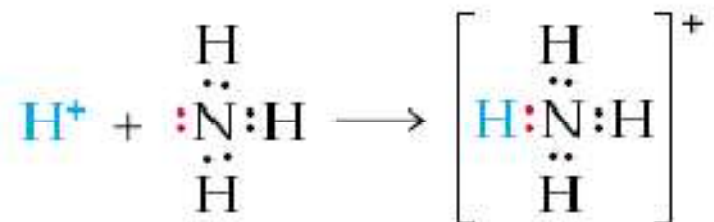
32

Αν και οι περισσότεροι ομοιοπολικοί δεσμοί σχηματίζονται όταν δύο άτομα συνεισφέρουν ένα ηλεκτρόνιο, μπορούν να σχηματισθούν δεσμοί όταν ένα άτομο προσφέρει και τα δύο ηλεκτρόνια (μονήρες ζεύγος) σ' ένα άλλο άτομο που έχει κενό τροχιακό σθένους. Αυτοί οι δεσμοί ονομάζονται **ομοιοπολικοί δεσμοί σύνταξης** (coordinate covalent bonds).

An ordinary covalent bond—each atom donates one electron



A coordinate covalent bond—the nitrogen atom donates both electrons

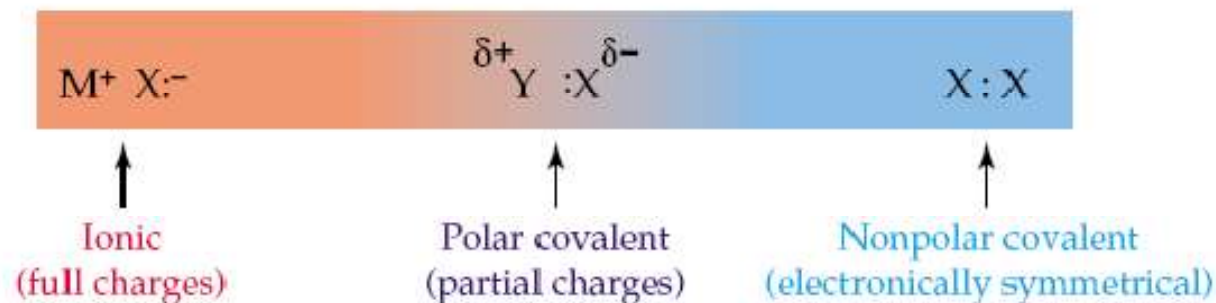


Πολικοί Ομοιοπολικοί Δεσμοί - Ηλεκτραρνητικότητα

33

Ανάμεσα στον ιοντικό δεσμό (μεταφορά ηλεκτρονίων) και τον ομοιοπολικό (νομή ηλεκτρονίων) υπάρχει ένα ευρύ φάσμα δεσμών ενδιάμεσης φύσης, όπου τα ηλεκτρόνια νέμονται άνισα, αλλά δεν υπάρχει πλήρης μεταφορά. Όταν συμβαίνει αυτό, ο δεσμός χαρακτηρίζεται ως **πολικός ομοιοπολικός δεσμός** (polar covalent bond).

Το μικρό γράμμα δ χρησιμοποιείται για να συμβολίζει το μερικό φορτίο στα άτομα, είτε αυτό είναι μερικώς θετικό ($+\delta$), για το άτομο που έχει μικρότερο καταμερισμό των ηλεκτρονίων του δεσμού, είτε αρνητικό ($-\delta$) για το άτομο με το μεγαλύτερο καταμερισμό.



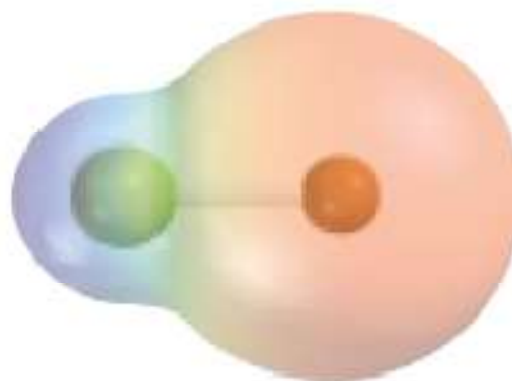
Πολικοί Ομοιοπολικοί Δεσμοί - Ηλεκτραρνητικότητα

34

Ως παράδειγμα, μπορεί να γίνει η σύγκριση τριών ουσιών· του NaCl, του HCl και του Cl₂.

NaCl: Ο δεσμός θεωρητικά είναι ιοντικός μεταξύ των Na⁺ και Cl⁻, αλλά μελέτες έχουν δείξει ότι η φύση του είναι μόνο κατά 80% ιοντική. Αυτό συμβαίνει γιατί το ηλεκτρόνιο που προσφέρθηκε από το Na στο Cl εξακολουθεί να βρίσκεται για περιορισμένο χρονικό διάστημα κοντά στο Na. Ο χάρτης ηλεκτροστατικού δυναμικού δείχνει με παραστατικό τρόπο την κατανομή των ηλεκτρονίων στο μόριο.

Na⁺ Cl⁻ An ionic bond

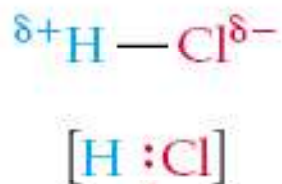


Πολικοί Ομοιοπολικοί Δεσμοί - Ηλεκτραρνητικότητα

35

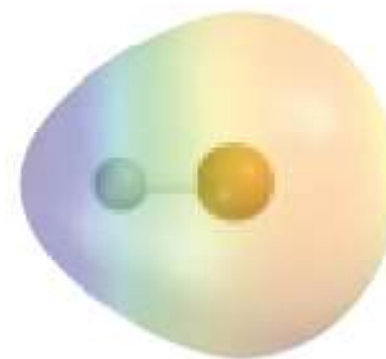
HCl: Ο δεσμός είναι ένας πολικός ομοιοπολικός. Το άτομο του Cl έλκει το ζεύγος των ηλεκτρονίων του δεσμού πιο ισχυρά απ' ό,τι το υδρογόνο και αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ασύμμετρη κατανομή ηλεκτρονίων.

Έτσι, το Cl έχει ένα μερικώς αρνητικό φορτίο και το H ένα μερικώς θετικό. Πειραματικώς έχει βρεθεί ότι ο δεσμός στο HCl είναι 83% ομοιοπολικός και 17% ιοντικός.



A polar covalent bond.

The bonding electrons are attracted more strongly by Cl than by H.



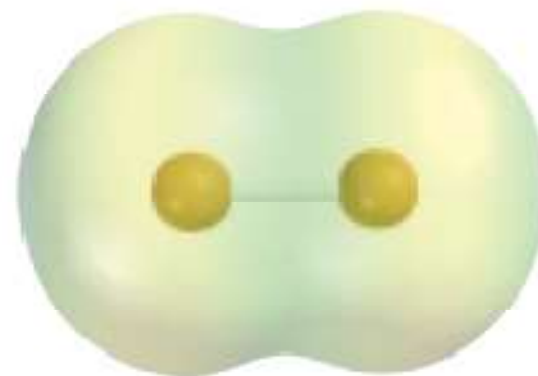
Πολικοί Ομοιοπολικοί Δεσμοί - Ηλεκτραρνητικότητα

36

Cl_2 : Ο δεσμός σ' ένα μόριο χλωρίου είναι μη-πολικός ομοιοπολικός και τα ηλεκτρόνια του δεσμού έλκονται το ίδιο από τα δύο πανομοιότυπα άτομα χλωρίου. Παρόμοιες περιπτώσεις υπάρχουν για όλα τα διατομικά μόρια που έχουν ομοιοπολικό δεσμό μεταξύ δύο πανομοιότυπων ατόμων.



A nonpolar covalent bond

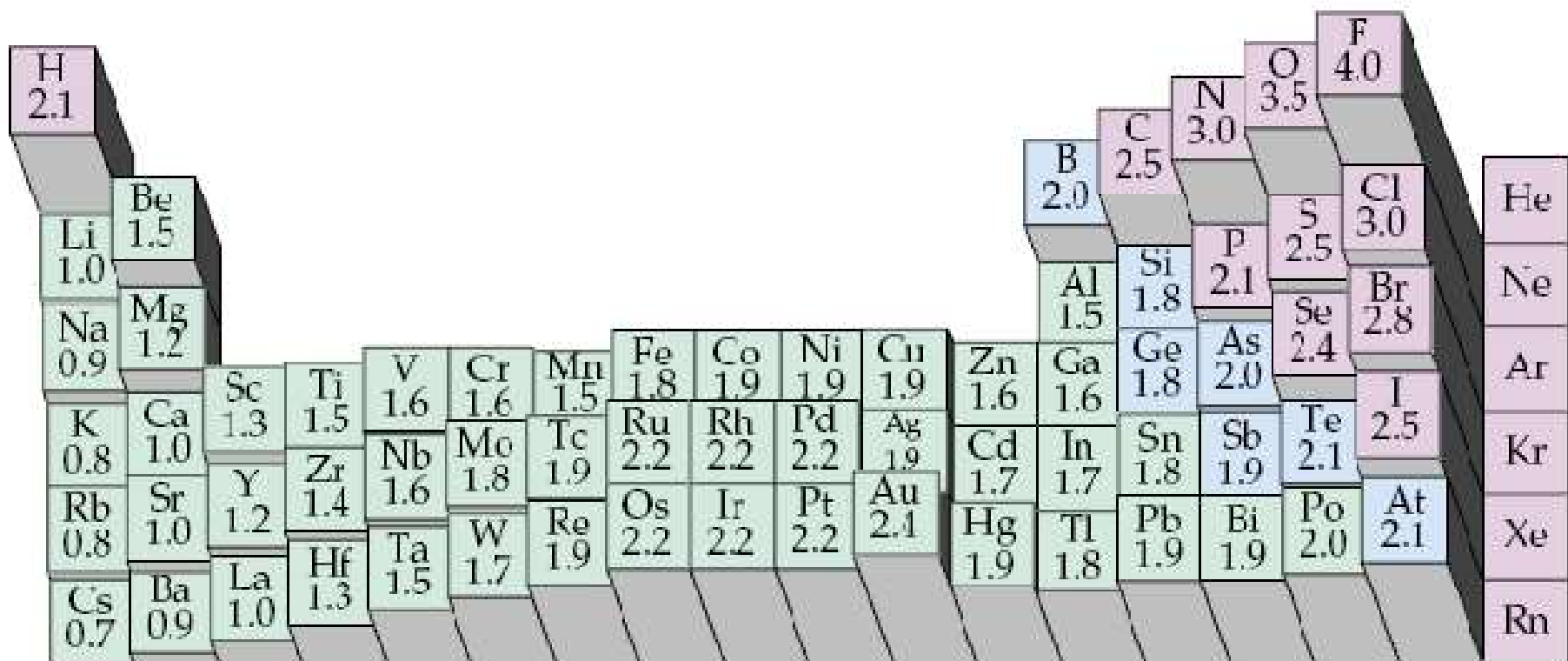


Πολικοί Ομοιοπολικοί Δεσμοί - Ηλεκτραρνητικότητα

Η πολικότητα ενός δεσμού οφείλεται στην **ηλεκτραρνητικότητα**, που είναι η ικανότητα ενός ατόμου σ' ένα μόριο να έλκει τα κοινά ηλεκτρόνια σ' ένα ομοιοπολικό δεσμό.

Τα μεταλλικά στοιχεία σ' αριστερά του περιοδικού πίνακα έλκουν ηλεκτρόνια ασθενώς, ενώ αντιθέτως τα αλογόνα και άλλα δραστικά μη-μέταλλα πάνω δεξιά στον πίνακα έλκουν ηλεκτρόνια ισχυρώς.

Τα αλκαλιμέταλλα είναι τα πλέον λιγότερο ηλεκτραρνητικά· το F, το O, το N και το Cl είναι τα πιο ηλεκτραρνητικά.



Η ηλεκτραρνητικότητα αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά και ελαττώνεται από πάνω προς τα κάτω μέσα στον περιοδικό πίνακα

Η απόλυτη τιμή της διαφοράς σε ηλεκτραρνητικότητα δύο συνδεδεμένων ατόμων δίνει χονδρικά το μέτρο της πολικότητας που αναμένεται για ένα δεσμό

Πολικοί Ομοιοπολικοί Δεσμοί - Ηλεκτραρνητικότητα

39

- Εκτίμηση της σχετικής πολικότητας δεσμών με βάση τις ηλεκτραρνητικότητες:

Κατατάξτε τους παρακάτω δεσμούς κατά σειρά αυξανόμενης πολικότητας: H–Se, P–Cl, N–Cl, N–F

$$\chi_{\text{Se}} - \chi_{\text{H}} = 2,4 - 2,1 = 0,3$$

$$\chi_{\text{Cl}} - \chi_{\text{N}} = 3,0 - 3,0 = 0,0$$

$$\chi_{\text{Cl}} - \chi_{\text{P}} = 3,0 - 2,1 = 0,9$$

$$\chi_{\text{F}} - \chi_{\text{N}} = 4,0 - 3,0 = 1,0$$

Με βάση τις διαφορές $\Delta\chi$, η ζητούμενη κατάταξη είναι

$$\chi_{\text{Cl}} - \chi_{\text{N}} < \chi_{\text{Se}} - \chi_{\text{H}} < \chi_{\text{Cl}} - \chi_{\text{P}} < \chi_{\text{N}} - \chi_{\text{F}}$$

Αναγραφή τύπων ή δομών Lewis με ηλεκτρόνια-κουκκίδες

Τα 4 βασικά βήματα για την αναγραφή ενός τύπου Lewis:

1. Υπολογίζουμε τον συνολικό αριθμό ηλεκτρονίων σθένους
2. Γράφουμε τη σκελετική δομή* του μορίου χρησιμοποιώντας συνήθως ως κεντρικό άτομο το λιγότερο ηλεκτραρνητικό.

* Σκελετική δομή είναι ο τύπος που δείχνει απλώς ποια άτομα συνδέονται με ποια μέσα στο μόριο με απλούς δεσμούς, π.χ. η σκελετική δομή του διοξειδίου του άνθρακα είναι O–C–O

3. Κατανέμουμε τα ηλεκτρόνια στα άτομα που περιβάλλουν το κεντρικό άτομο (κανόνας οκτάδας).
4. Κατανέμουμε τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια ως ζεύγη στο κεντρικό άτομο

Αναγραφή δομών Lewis

41

□ Γράψτε τον τύπο Lewis για το τριβρωμίδιο του φωσφόρου, PBr_3

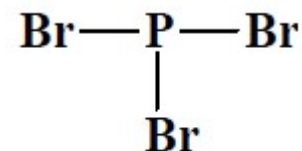
1. Υπολογισμός συνολικού αριθμού ηλεκτρονίων σθένους.

P: Ομάδα 5A, 5 ηλεκτρόνια σθένους

Br: Ομάδα 7A, 7 ηλεκτρόνια σθένους

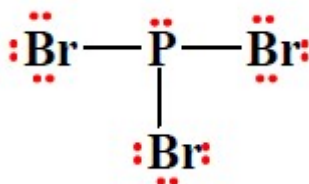
Ο συνολικός αριθμός ηλεκτρονίων σθένους: $5 + (3 \times 7) = 26$

2. Η σκελετική δομή θα έχει ως κεντρικό άτομο το P, επειδή είναι το λιγότερο ηλεκτραρνητικό, και τα άτομα Br ως περιφερειακά:



3. Κατανέμουμε ηλεκτρονικά ζεύγη στα περιφερειακά άτομα έτσι, ώστε να ικανοποιείται ο κανόνας της οκτάδας. (Απαιτούνται $3 \times 6 = 18$ ηλεκτρόνια.)

4. Κατανέμουμε τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια ($26 - 24 = 2$) στο άτομο P:

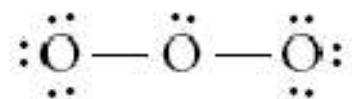


Δομές Lewis & Συντονισμός

42

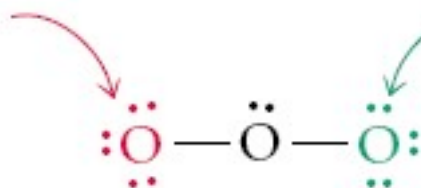
Το μόριο του όζοντος (O_3) ως παράδειγμα

Χρησιμοποιώντας δομή κατά Lewis, το μόριο του όζοντος μπορεί να παρασταθεί ως εξής:

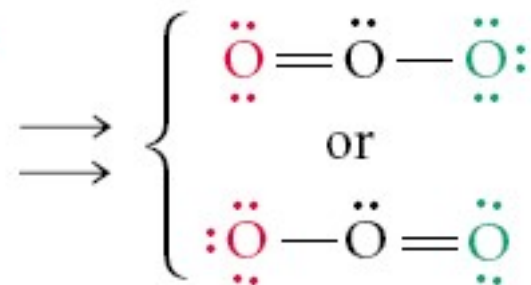


Παρατηρείται ότι το κεντρικό άτομο δεν έχει δόμηση octet, κάτι το οποίο θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί με μετακίνηση ενός ζεύγους ηλεκτρονίων από τα πλευρικά άτομα O.

Move a lone pair from
this oxygen?



Or from this
oxygen?



Δομές Lewis & Συντονισμός

43

Στην πραγματικότητα καμιά από τις προηγούμενες δομές δεν είναι σωστή. Σε οποιαδήποτε περίπτωση είναι δυνατή η αναπαράσταση δομής ενός μορίου κατά Lewis με περισσότερες από μία μορφές, τότε η **πραγματική ηλεκτρονιακή δομή** είναι ένας **μέσος όρος των διαφόρων δυνατοτήτων** που ονομάζεται **υβρίδιο συντονισμού**.

Να σημειωθεί ότι οι διάφορες μορφές συντονισμού διαφέρουν μόνο στην τοποθέτηση των ηλεκτρονίων σθένους. Ο συνολικός αριθμός των ηλεκτρονίων σθένους, η σύνδεση μεταξύ των ατόμων και η σχετική θέση των ατόμων παραμένουν ίδια.

