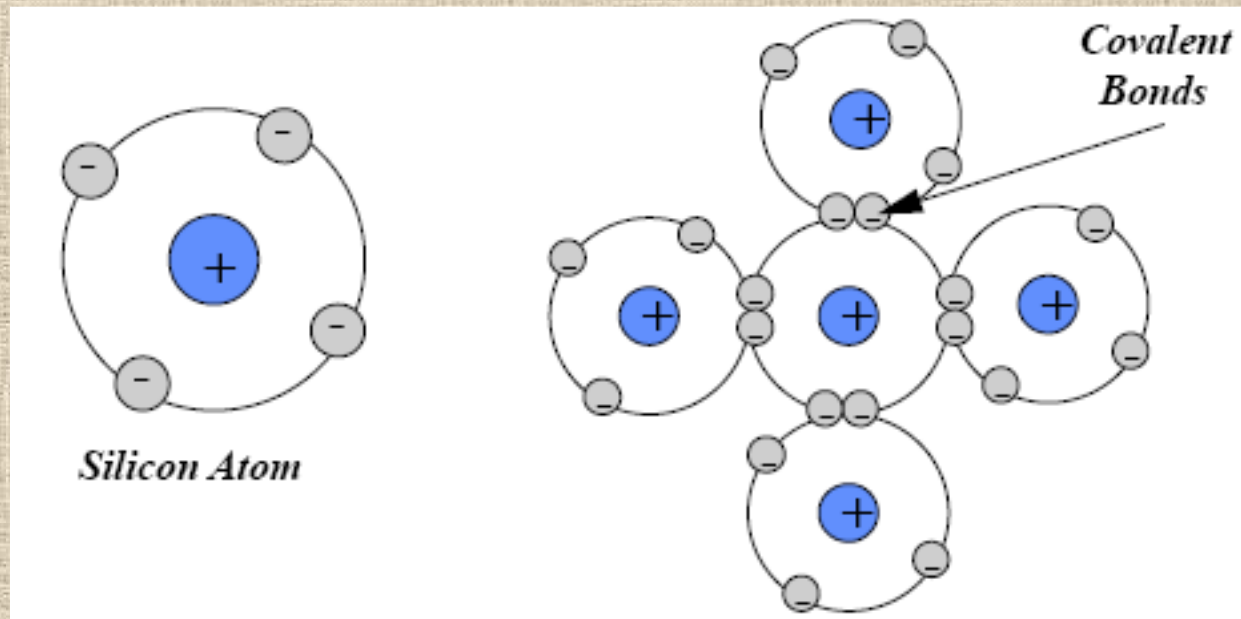
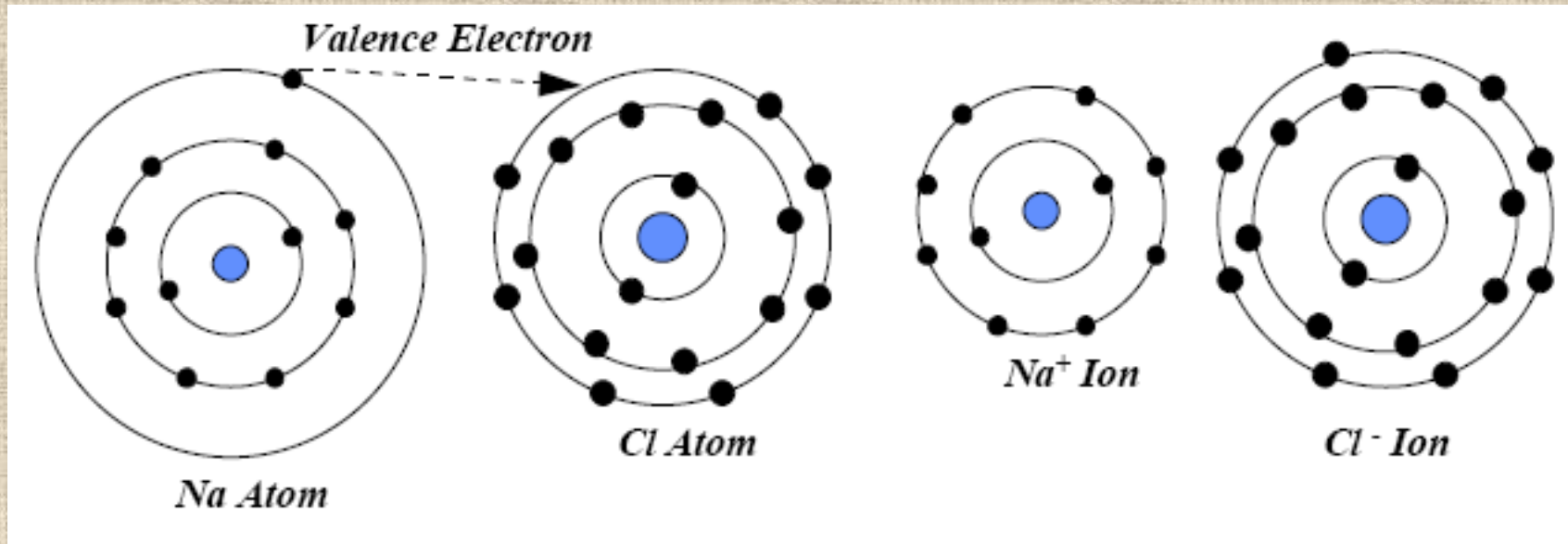
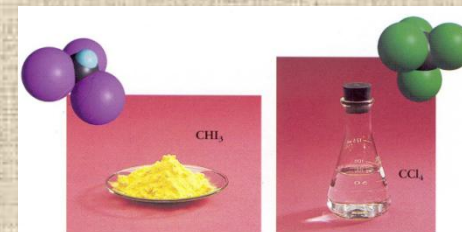


ΕΙΔΗ ΔΕΣΜΩΝ



Ομοιοπολικός Δεσμός (Covalent bond)

Σχηματίζεται πάντα μεταξύ ηλεκτραρνητικών στοιχείων με αμοιβαία συνεισφορά ηλεκτρονίων μεταξύ των ατόμων και δημιουργία κοινών ζευγών ηλεκτρονίων.



Ιοντικός Δεσμός (Ionic bond)

Σχηματίζεται πάντα μεταξύ ηλεκτροθετικών και ηλεκτραρνητικών στοιχείων -μεταφορά ηλεκτρονίων από το ηλεκτροθετικό στο ηλεκτραρνητικό άτομο.



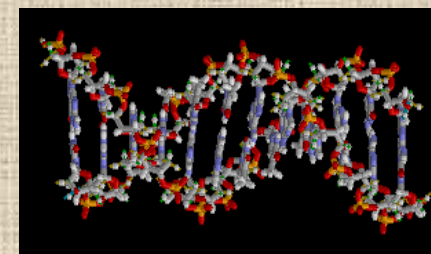
Μεταλλικός δεσμός (Metallic bond)

Σχηματίζεται πάντα μεταξύ ηλεκτροθετικών στοιχείων, (μετάλλων). Τα ηλεκτρόνια σθένους κινούνται ελεύθερα στο χώρο ανάμεσα στα θετικά ιόντα των στοιχείων.



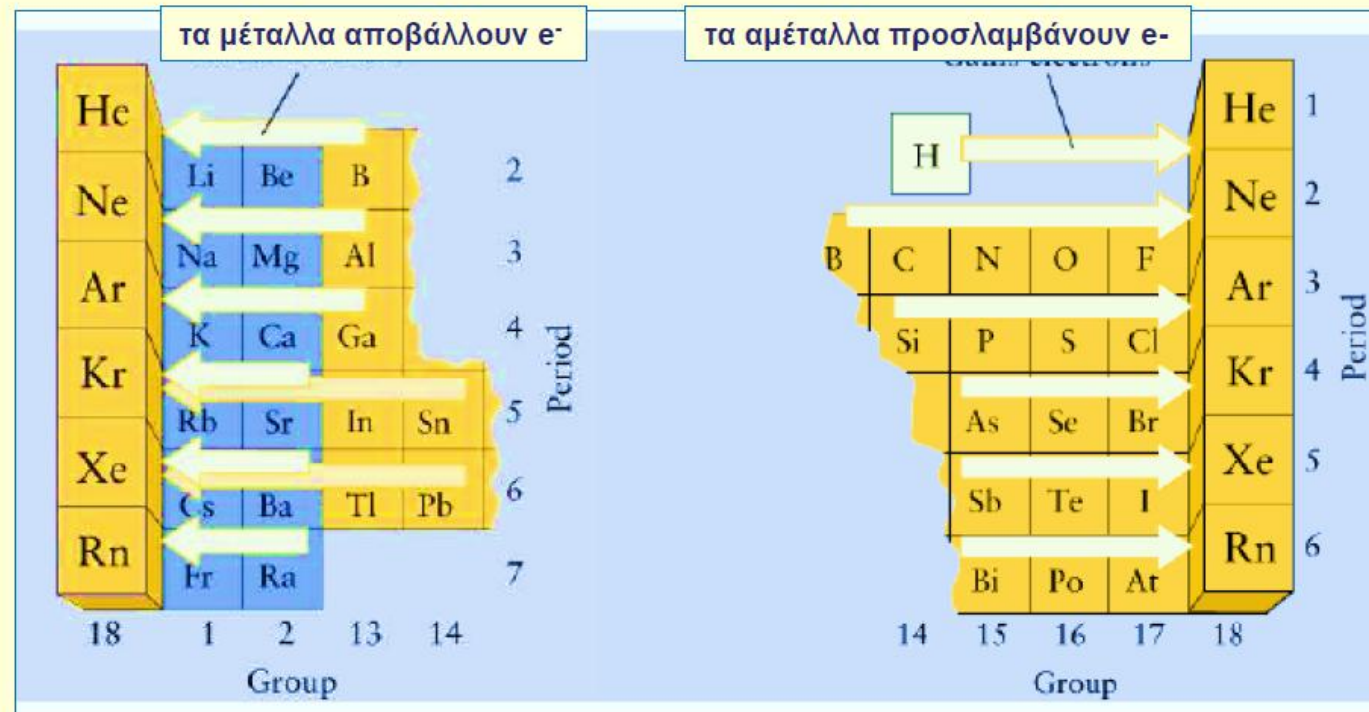
Διαμοριακές δυνάμεις (intermolecular bonding)

Σχηματίζονται μεταξύ μορίων



ΙΟΝΤΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ

- ❑ μεταφορά ηλεκτρονιακής πυκνότητας από το ηλεκτροθετικό στο ηλεκτραρνητικό άτομο
- ❑ δημιουργία ετερόνυμων **ιόντων**
- ❑ δυνάμεις **ηλεκτροστατικής φύσης**



ΙΟΝΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ



Φυσικοί κρύσταλλοι θειικού
μαγνησίου (MgSO_4)



Φυσικοί κρύσταλλοι του
ορυκτού αλίτης (NaCl)

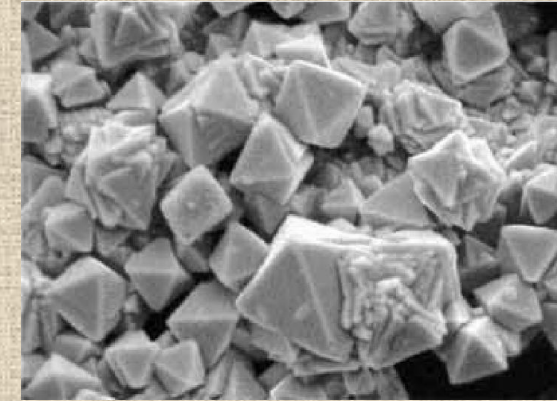
Κρυσταλλικό στερεό: συμμετρική, επαναλαμβανόμενη διάταξη ατόμων, ιόντων ή μορίων



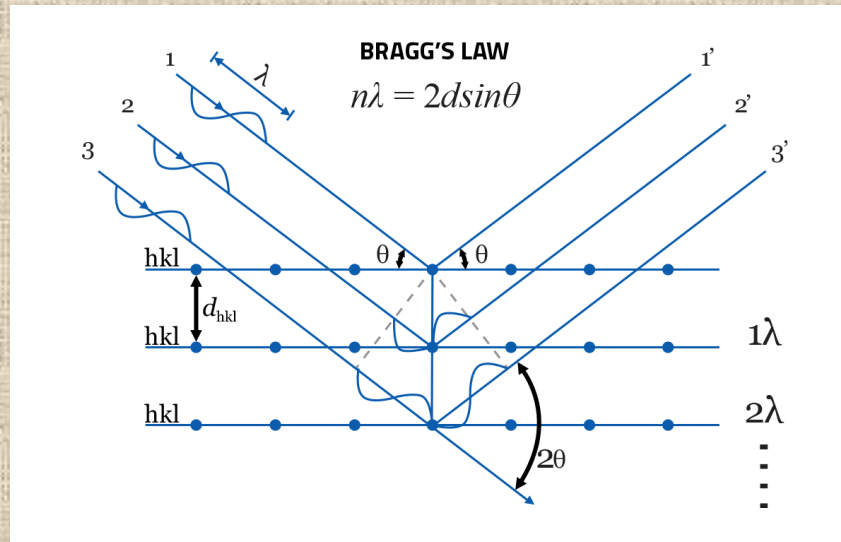
Diamond



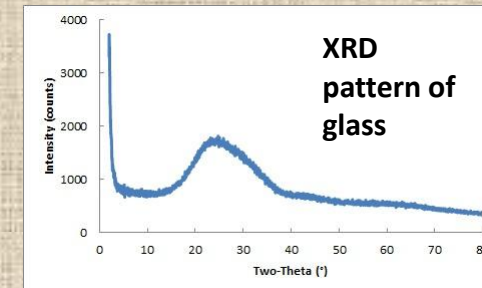
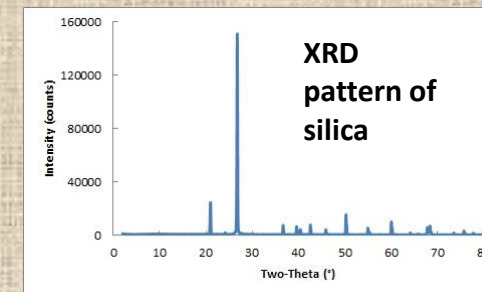
Pyrite – OM

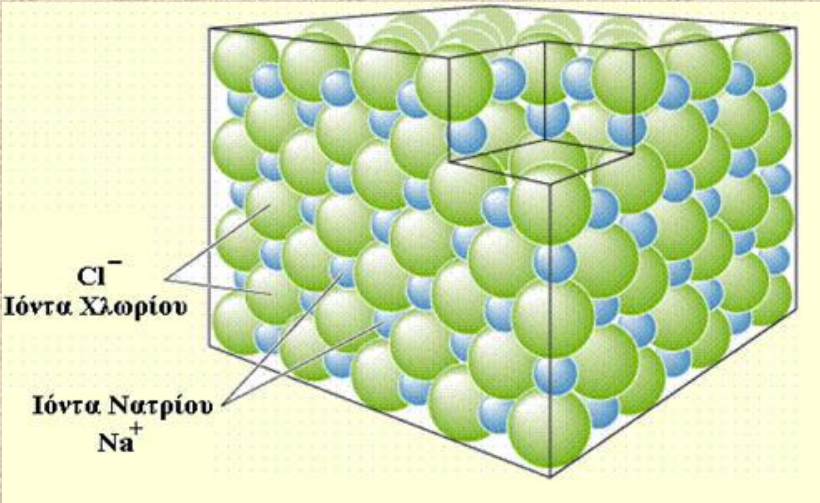
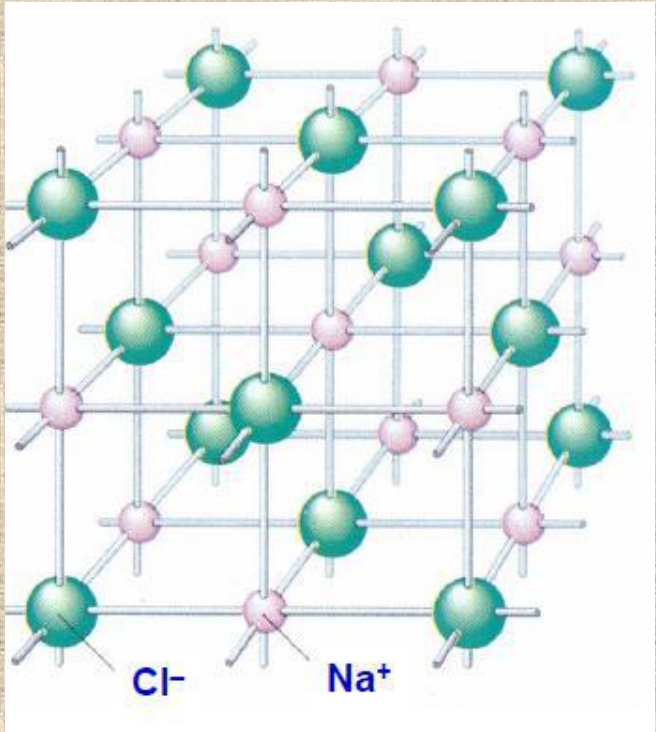
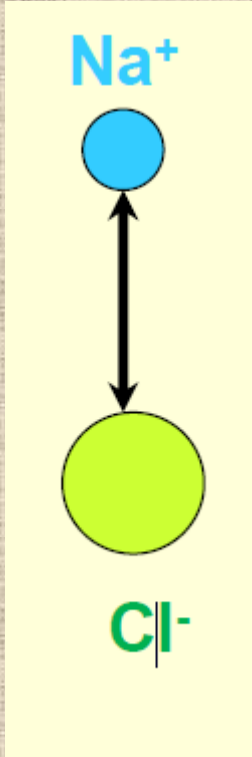
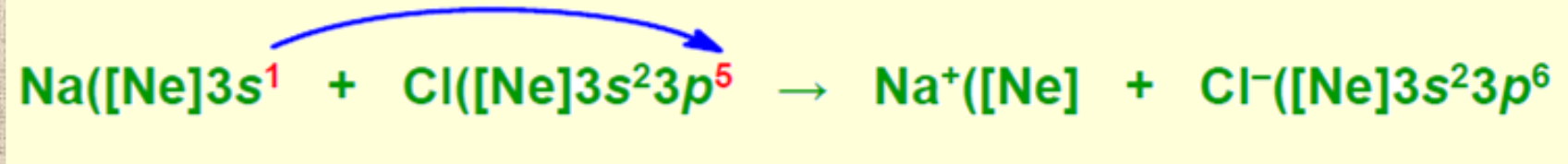


NpO₂ - SEM



Περίθλαση ακτίνων X – x-ray diffraction



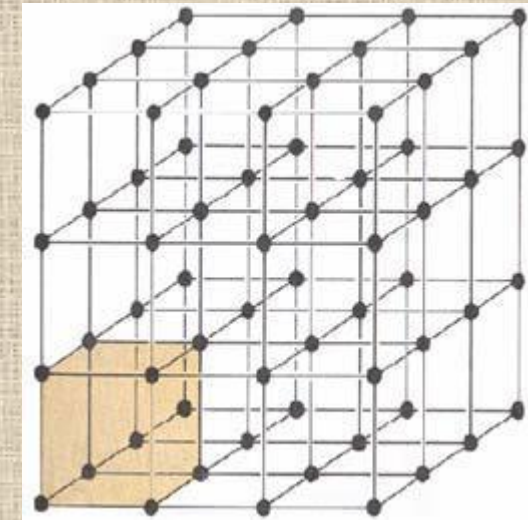


Κρυσταλλικά πλέγματα

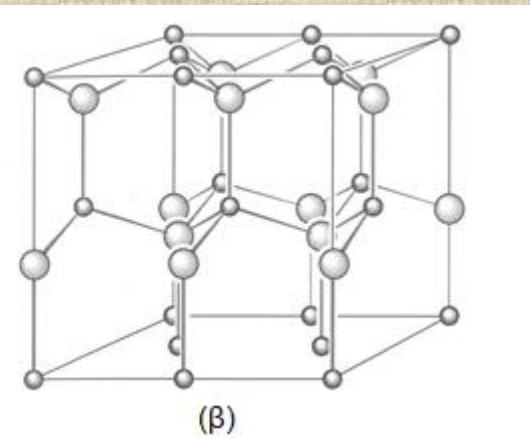
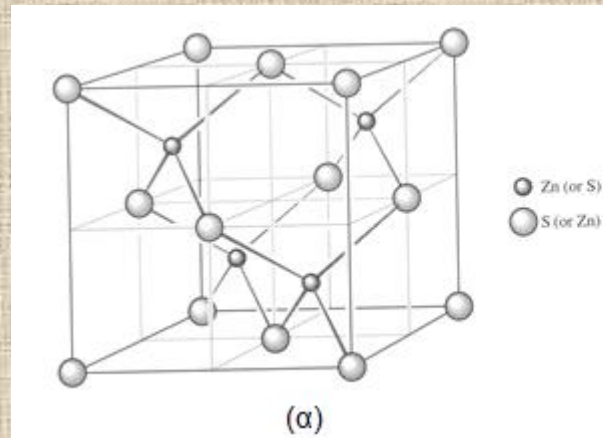
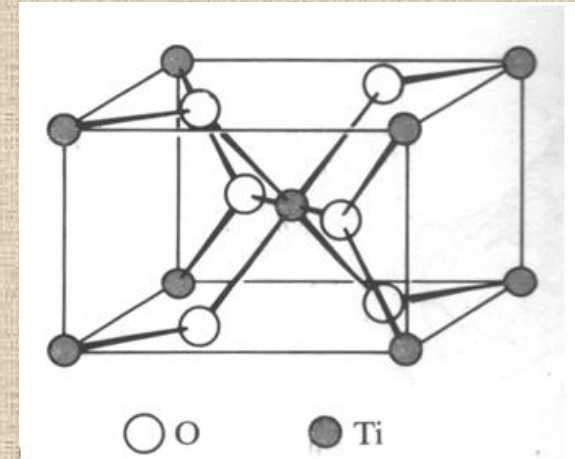
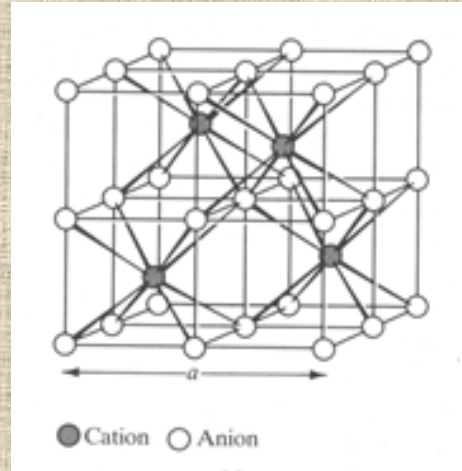
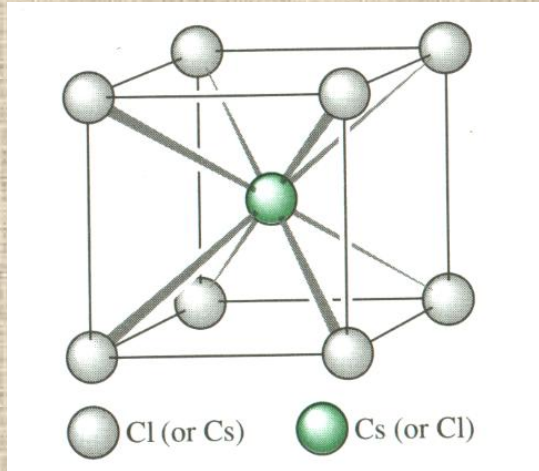
Οι ιοντικές ενώσεις, σε στερεά μορφή, είναι κρυσταλλικές

Τα ιόντα τους τοποθετούνται σε μια τρισδιάστατη, κανονική και συμμετρική διάταξη που επαναλαμβάνεται στο χώρο. Το τρισδιάστατο αυτό δίκτυο λέγεται κρυσταλλικό πλέγμα.

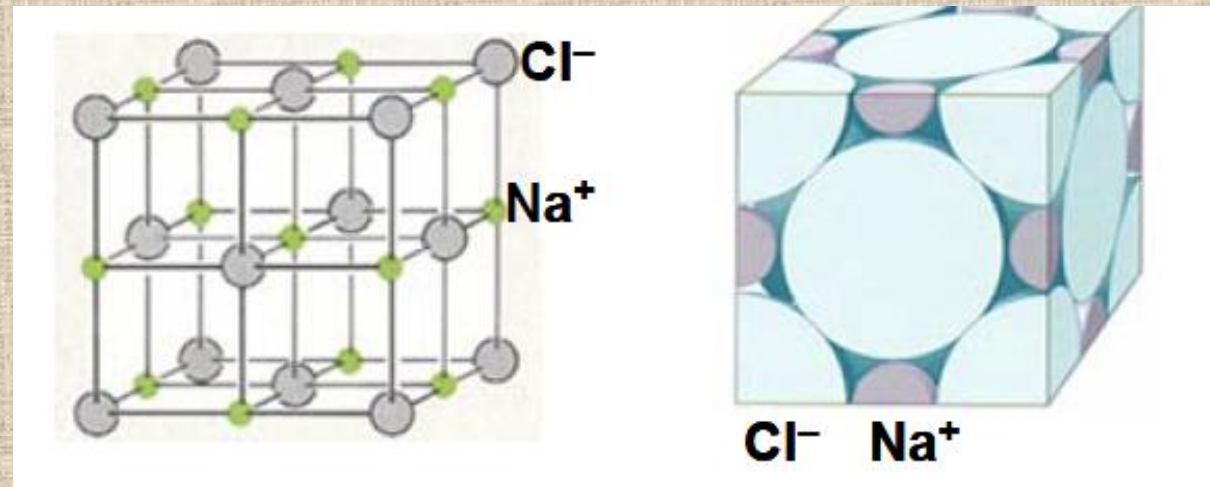
Το μικρότερο τμήμα του κρυσταλλικού πλέγματος το οποίο διατηρεί όλα τα χαρακτηριστικά του όλου πλέγματος ονομάζεται **μοναδιαία κυψελίδα**.



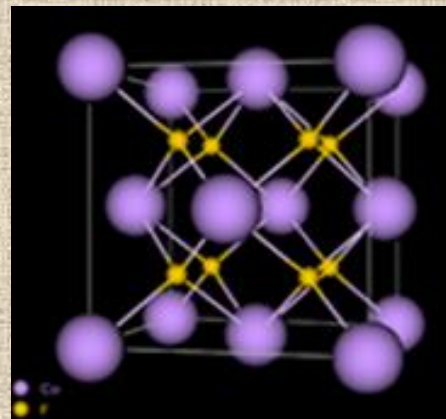
Κρυσταλλικές δομές ιοντικών ενώσεων



Στο παρακάτω σχήμα εικονίζεται η στοιχειώδης κυψελίδα του NaCl. Υπολογίστε την πυκνότητα του NaCl σε g/cm^3 . Δίνονται οι ιοντικές ακτίνες: Na^+ 97 pm και Cl^- 181 pm. Δίνονται τα MB: Na 23, Cl 35.5



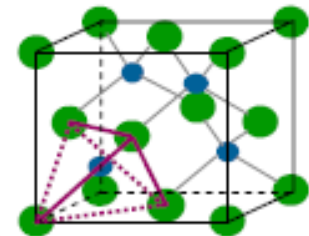
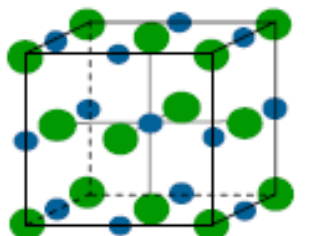
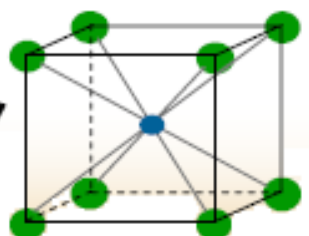
Ποιος είναι ο εμπειρικός τύπος της ένωσης που εικονίζεται στο διπλανό κυβικό κρυσταλλικό πλέγμα, το οποίο αποτελείται από ιόντα Ca (μεγάλες σφαίρες) και ιόντα φθορίου (μικρές σφαίρες); Να σχεδιάσετε και να ονομάσετε όλα τα στάδια του κύκλου Born-Haber αυτής της ένωσης.



Αριθμός ένταξης: αριθμός γειτονικών ιόντων

Ο αριθμός ένταξης του αυξάνεται όσο αυξάνεται ο λόγος

$$\frac{r_{\text{cation}}}{r_{\text{anion}}}$$

$\frac{r_{\text{cation}}}{r_{\text{anion}}}$	Coord #				
< 0.155	2	linear			ZnS
0.155 - 0.225	3	triangular			NaCl
0.225 - 0.414	4	T_D			CsCl
0.414 - 0.732	6	O_H			
0.732 - 1.0	8	cubic			

Πρόβλεψη κρυσταλλικής δομής

- Ποια κρυσταλλική δομή προκύπτει για το FeO λαμβάνοντας υπόψη τις αντίστοιχες ιοντικές ακτίνες;

Cation		Anion	
	<i>Ionic Radius (nm)</i>		<i>Ionic Radius (nm)</i>
Al ³⁺	0.053	Br ⁻	0.196
Ba ²⁺	0.136	Cl ⁻	0.181
Ca ²⁺	0.100	F ⁻	0.133
Cs ⁺	0.170	I ⁻	0.220
Fe ²⁺	0.077	O ²⁻	0.140
Fe ³⁺	0.069	S ²⁻	0.184
K ⁺	0.138		
Mg ²⁺	0.072		
Mn ²⁺	0.067		
Na ⁺	0.102		
Ni ²⁺	0.069		
Si ⁴⁺	0.040		
Ti ⁴⁺	0.061		

$$\frac{r_{\text{cation}}}{r_{\text{anion}}} = \frac{0.077}{0.140} = 0.550$$

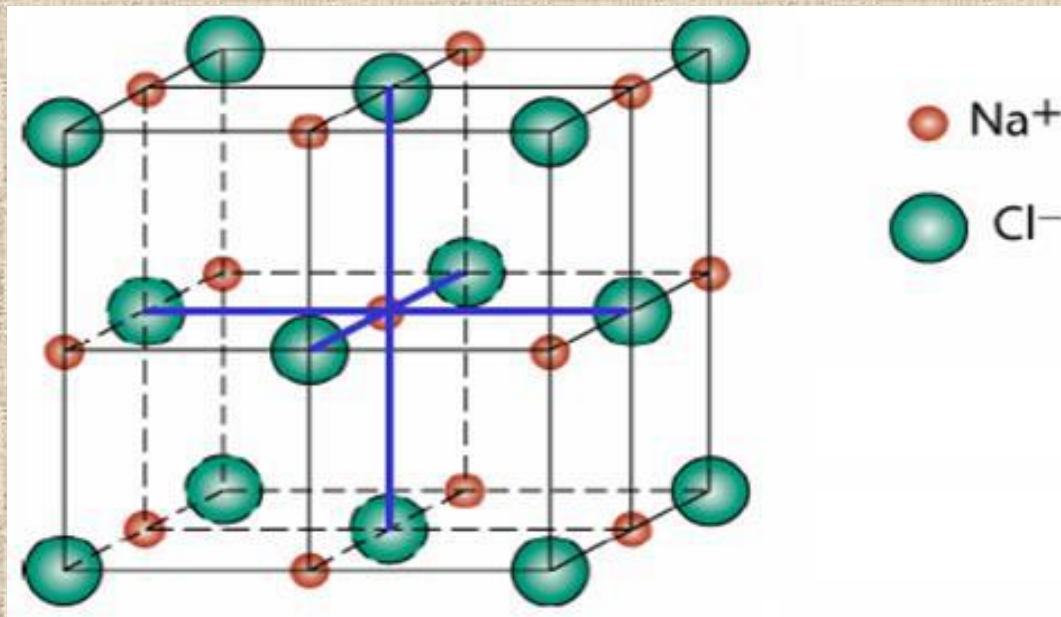
Σύμφωνα με το λόγο:
αριθμός ένταξης = 6
δομή = NaCl

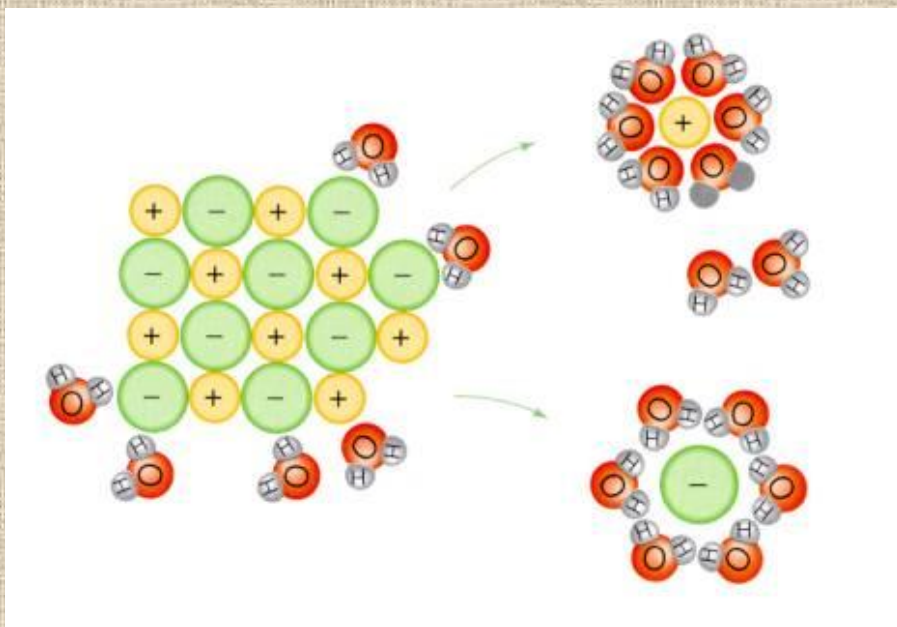
Coordination Number	Cation-Anion Radius Ratio	Coordination Geometry
2	< 0.155	
3	0.155-0.225	
4	0.225-0.414	
6	0.414-0.732	
8	0.732-1.0	

Χαρακτηριστικά ιοντικού δεσμού

- Στις ιοντικές ενώσεις δεν υπάρχει η έννοια του μορίου
- Έχουν υψηλά σημεία τήξης
- Πολλές ιοντικές ενώσεις είναι ευδιάλυτες στο νερό ή σε πολικούς διαλύτες
- Τα τήγματα και τα υδατικά τους διαλύματα έχουν μεγάλη αγωγιμότητα
- Οι ιοντικοί κρύσταλλοί τους είναι συνήθως πολύ σκληροί και εύθραυστοι, και όχι ελατοί και όλκιμοι, όπως είναι οι κρύσταλλοι των μετάλλων.

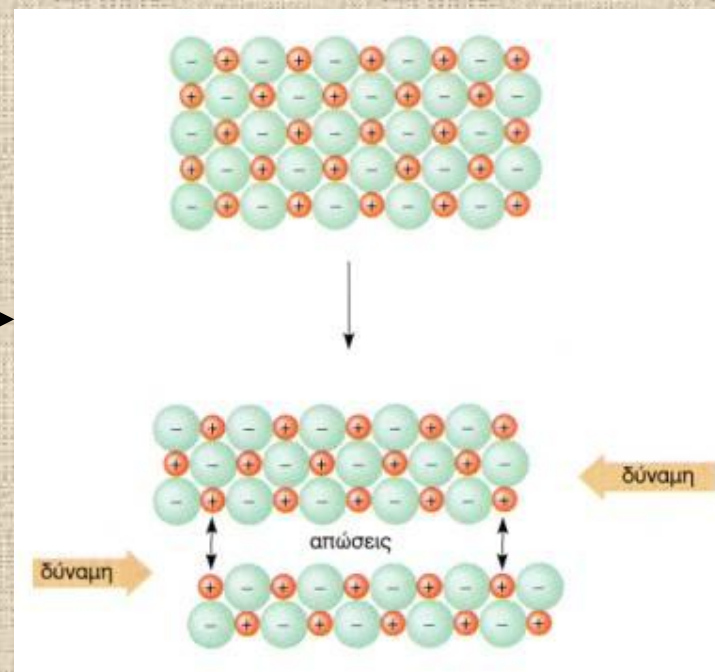
- Στις ιοντικές ενώσεις δεν υπάρχει η έννοια του μορίου
- Έχουν υψηλά σημεία τήξης
- Τα τήγματα και τα υδατικά τους διαλύματα έχουν μεγάλη αγωγιμότητα



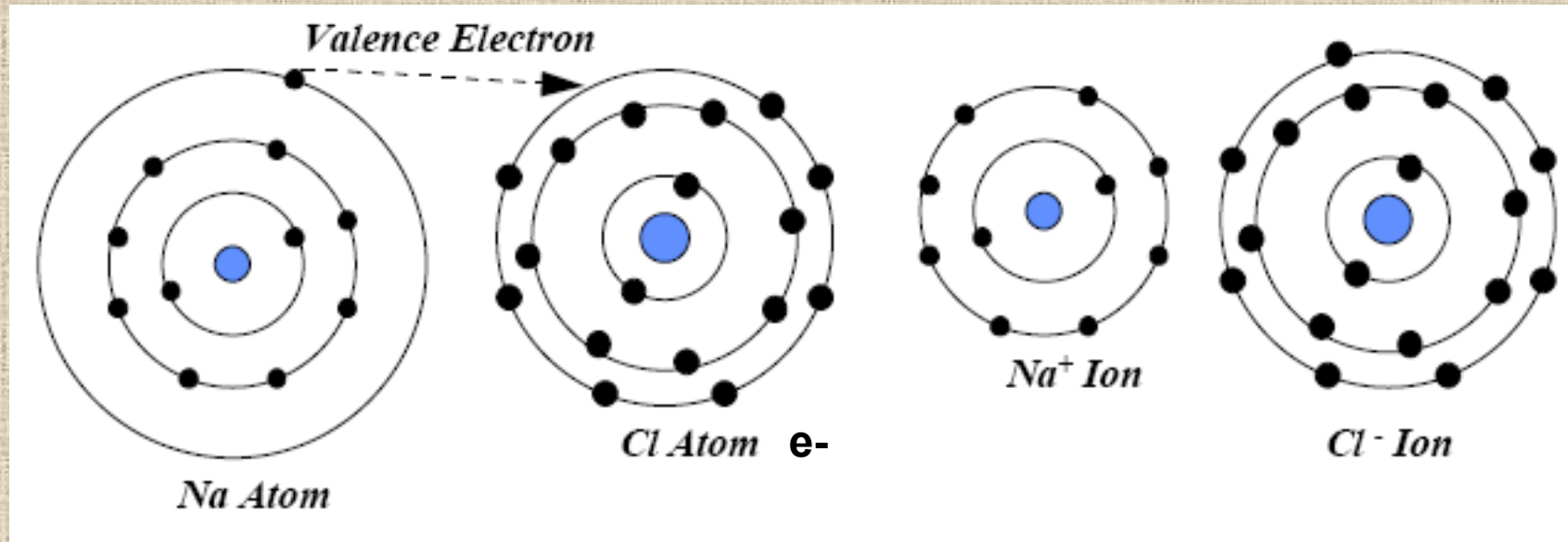


Μηχανισμός διάλυσης ιοντικής
ένωσης στο νερό

Επίδραση μηχανικής δύναμης σε
ιοντικό κρύσταλλο



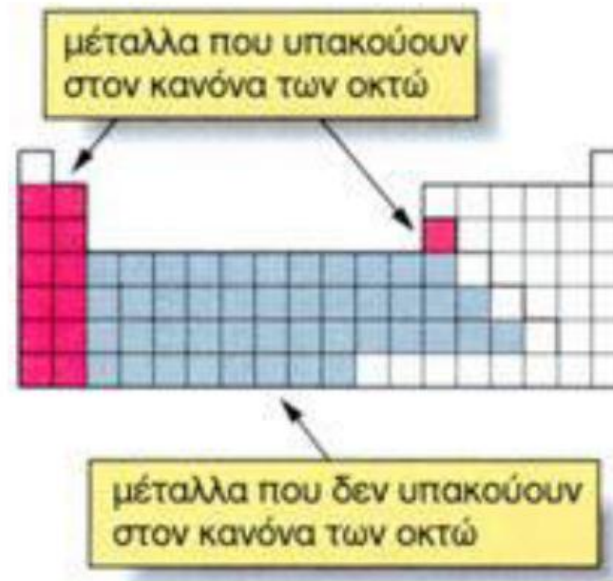
ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ - ΘΕΩΡΙΑ KOSSEL



Τα άτομα που συμμετέχουν στη δημιουργία δεσμών τείνουν να αποκτήσουν σταθερή δομή ευγενούς αερίου (στιβάδα σθένους: $8 e^-$)
Εξαίρεση → στιβάδα K: $2 e^-$

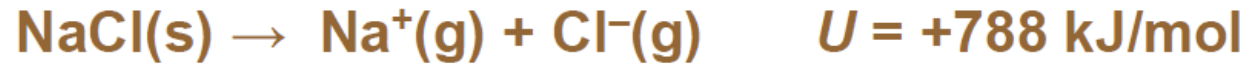
Αδυναμίες της Ηλεκτρονιακής Θεωρίας Σθένους

- ❖ Ο κανόνας της οκτάδας δεν μπορεί να εφαρμοστεί επιτυχώς για τα στοιχεία μετάπτωσης καθώς και για τα μέταλλα που ακολουθούν τα στοιχεία μετάπτωσης. Έτσι, τα μοναδικά μέταλλα τα οποία υπακούουν στον κανόνα των οκτώ είναι:



Ενέργεια πλέγματος

Ενέργεια πλέγματος (U): η ενέργεια που απαιτείται για τον πλήρη διαχωρισμό ενός mole μιας στερεάς ιοντικής ένωσης στα ιόντα της σε αέρια φάση.



Η ενέργεια πλέγματος έχει πάντοτε θετικό πρόσημο!

Ένωση	Ενέργεια πλέγματος (kJ/mol)	Σημείο τήξεως (°C)
LiF	1017	845
NaBr	736	750
KCl	699	772
MgCl ₂	2527	714
CaO	3461	2587
MgO	3890	2800

ΣΥΓΧΡΟΝΗ ΑΝΤΙΛΗΨΗ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΤΟΥ ΙΟΝΤΙΚΟΥ ΔΕΣΜΟΥ

Ο σχηματισμός ιοντικής ένωσης θα πρέπει να συνοδεύεται από ελάττωση της συνολικής ενέργειας του συστήματος

↓
εξώθερμη διαδικασία

Εξίσωση Born-Landé

$$U = \frac{N_A A Z^+ Z^- e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

N_A : αριθμός Avogadro

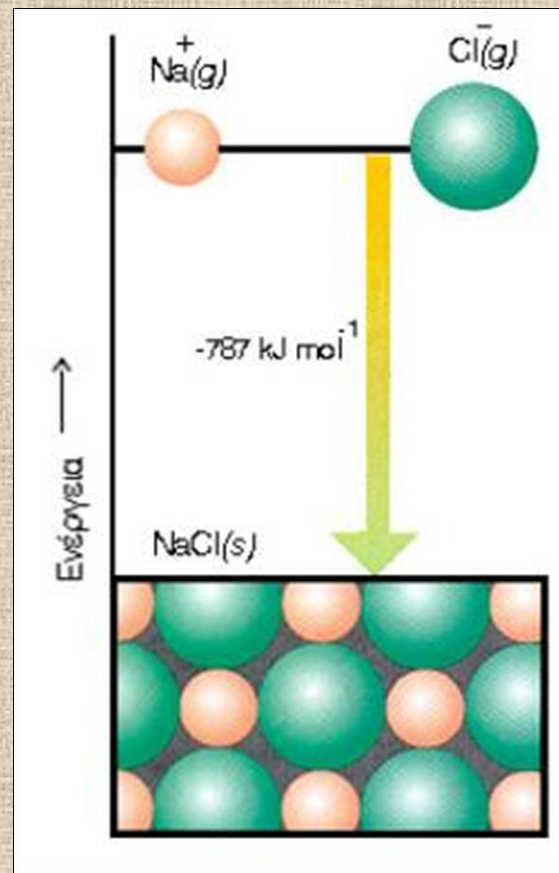
A : σταθερά Madelung (γεωμετρία πλέγματος)

Z^+ , Z^- : φορτίο ιόντων

r_0 : μήκος δεσμού

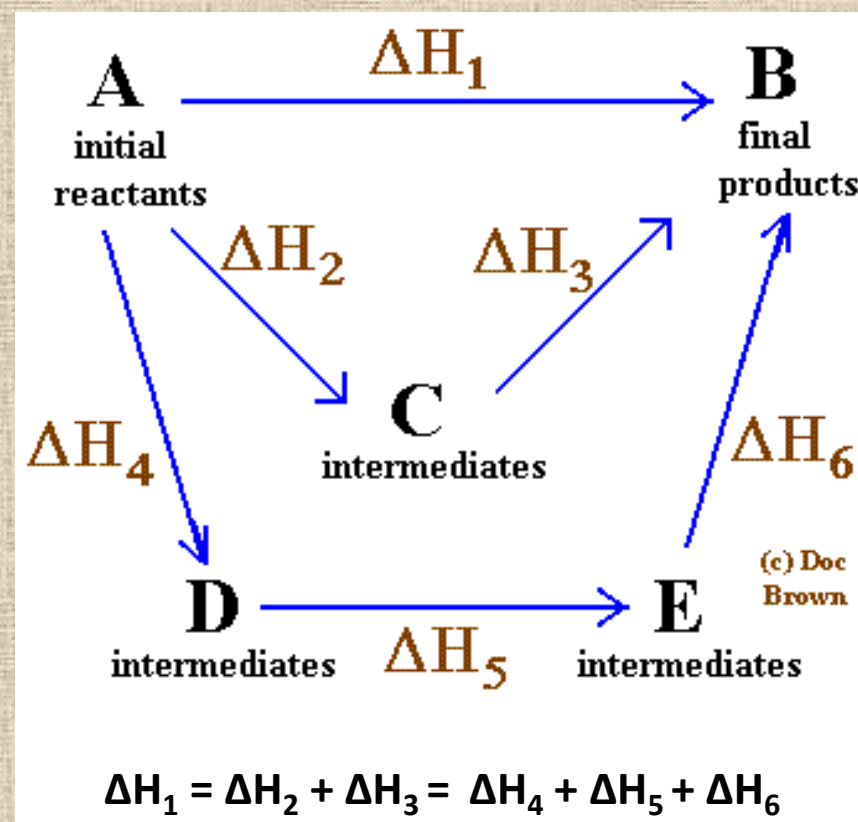
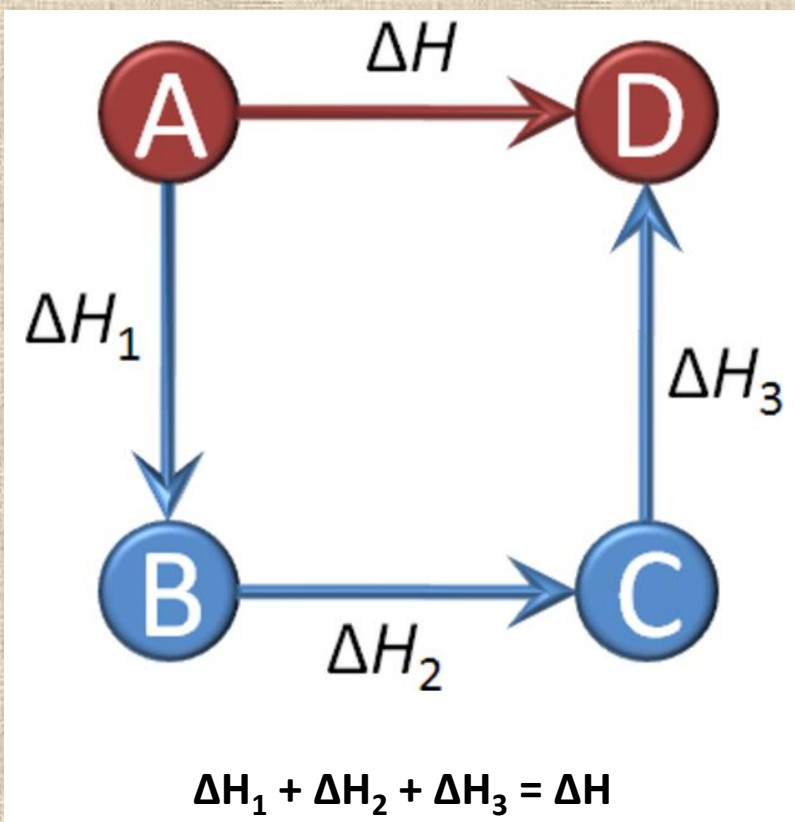
ϵ_0 : διηλεκτρική σταθερά κενού

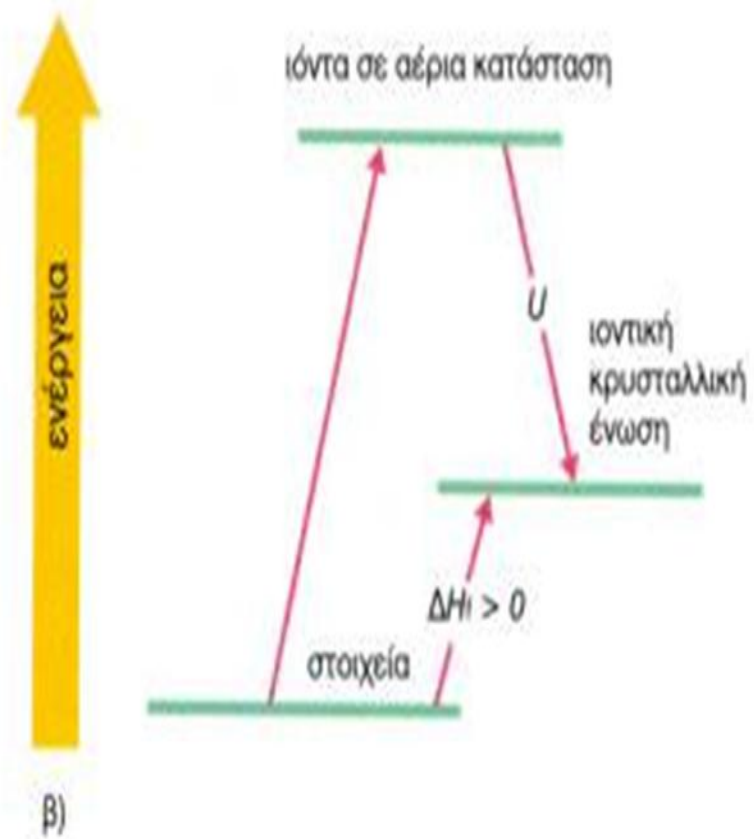
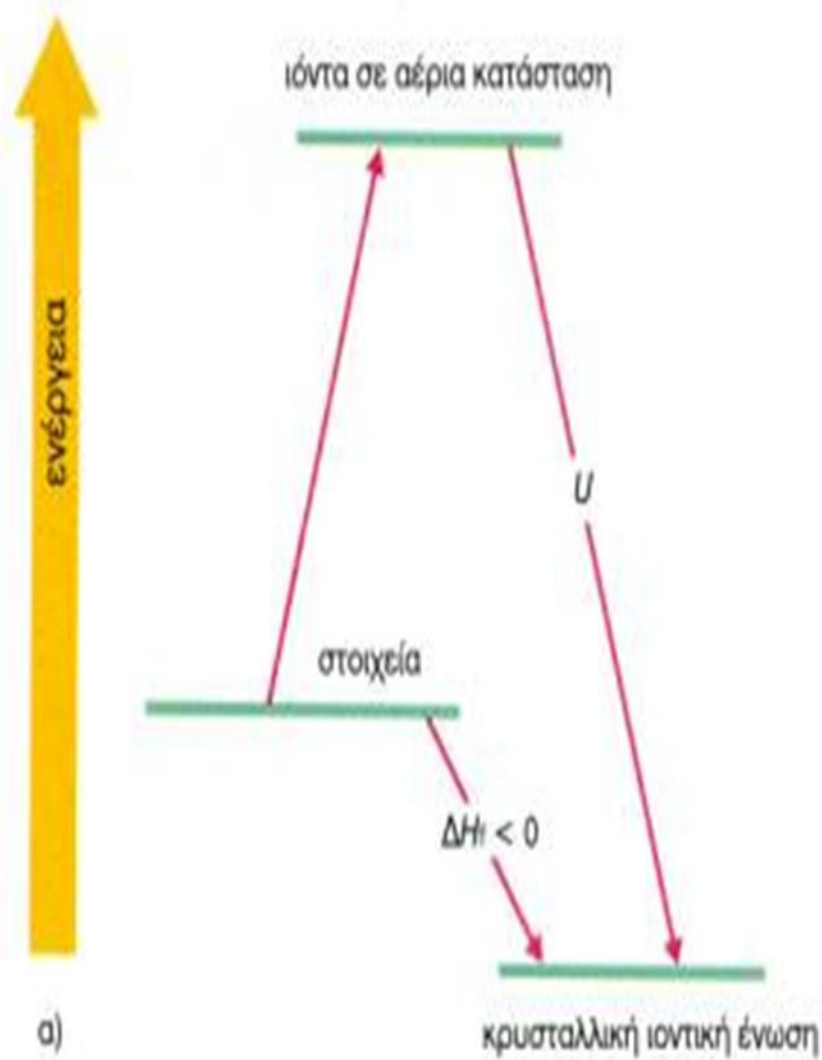
n : εκθέτης του Born (5-12, μέγεθος ιόντων)



Νόμος του Hess:

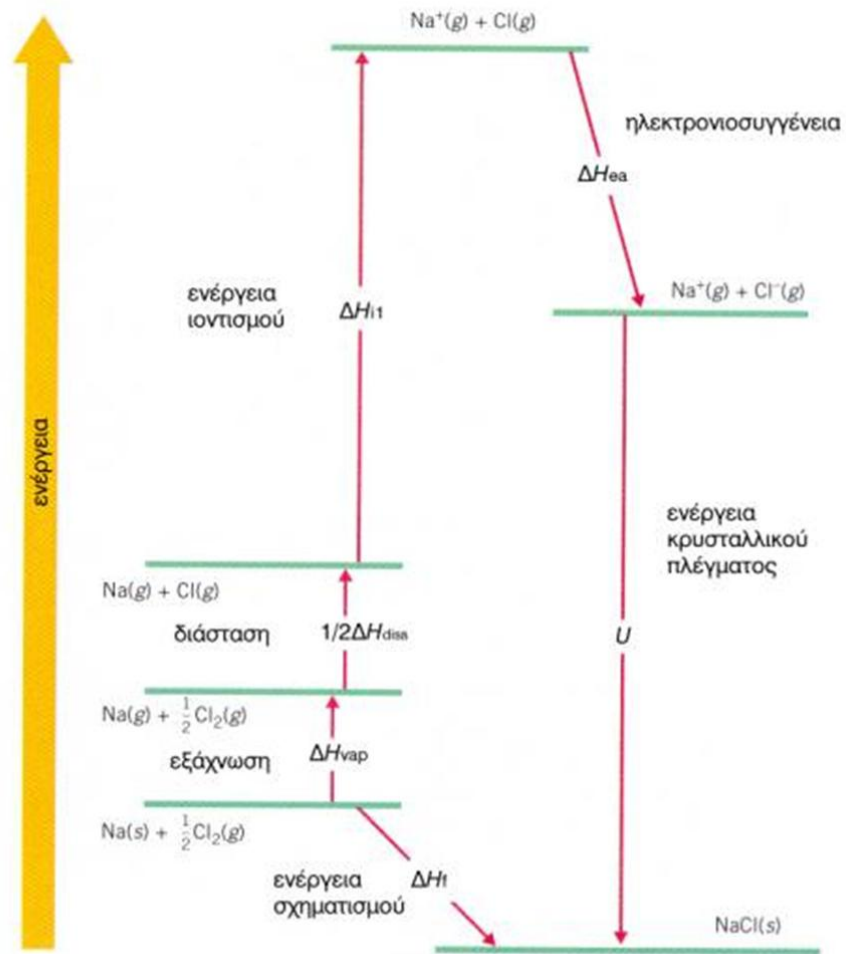
το ποσό της θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται κατά τη μετάβαση ενός χημικού συστήματος από μια αρχική κατάσταση σε μια τελική κατάσταση είναι ανεξάρτητο του δρόμου που ακολουθούμε για να πετύχουμε τη μεταβολή





ΚΥΚΛΟΣ BORN-HABER για NaCl

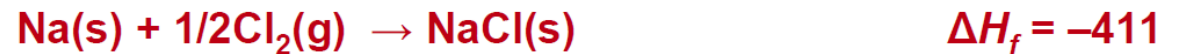
Υπολογισμός ενέργειας πλέγματος



Υπολογισμός της ενέργειας πλέγματος από τον κύκλο Born-Haber

Ο σχηματισμός ενός mole NaCl(s) σε ένα στάδιο κατά την αντίδραση $\text{Na(s)} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NaCl(s)}$ $\Delta H_f = -411 \text{ kJ}$ μπορεί να θεωρηθεί ότι γίνεται κατά τα ακόλουθα βήματα: **kJ**

1. Εξάχνωση: $\text{Na(s)} \rightarrow \text{Na(g)}$ $\Delta H_1 = +108$
2. Διάσπαση: $\frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Cl(g)}$ $\Delta H_2 = +244/2 = +122$
3. Ιοντισμός: $\text{Na(g)} \rightarrow \text{Na}^+(\text{g}) + \text{e}^-$ $\Delta H_3 = +496$
4. Ηλεκτρονική συγγένεια: $\text{Cl(g)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-(\text{g})$ $\Delta H_4 = -349$
5. $\text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \rightarrow \text{NaCl(s)}$ $\Delta H_5 = -U = ;$



Νόμος του Hess $\Rightarrow$

$$\Delta H_f = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 \Rightarrow$$

$$\Delta H_5 = \Delta H_f - \Delta H_1 - \Delta H_2 - \Delta H_3 - \Delta H_4$$

$$= (-411 - 108 - 122 - 496 + 349) \text{ kJ} = -788 \text{ kJ}$$

$$\Rightarrow U = +788 \text{ kJ/mol}$$

Γιατί δεν είναι δυνατός ο σχηματισμός της ένωσης NaCl₂

$$U = -2155 \text{ kJ/mol} \Rightarrow \Delta H_f = 2554 \text{ kJ/mol}$$

Να υπολογιστεί η ενέργεια σχηματισμού για το Na_2O

1. $2 \text{Na(s)} \rightarrow 2\text{Na(g)}$	Εξάχνωση Na(s)	$\Delta H_1 = 2 (+108) \text{ kJ} = +216 \text{ kJ}$
2. $\frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{O(g)}$	Διάσπαση δεσμού O-O	$\Delta H_2 = \frac{1}{2} (+494) \text{ kJ} = +247 \text{ kJ}$
3. $\text{O(g)} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}(\text{g})$	1 ^η και 2 ^η ηλεκτρονική συγγένεια	$\Delta H_3 = (H\Sigma_1 + H\Sigma_2) = (-141 + 844) \text{ kJ} = +703 \text{ kJ}$
4. $2 \text{Na(g)} \rightarrow 2\text{Na}^+(\text{g}) + 2\text{e}^-$	Ιοντισμός Na(g)	$\Delta H_4 = 2 I_1(\text{Na}) = 2 (+496) \text{ kJ} = +992 \text{ kJ}$
5. $2 \text{Na}^+(\text{g}) + \text{O}^{2-}(\text{g}) \rightarrow \text{Na}_2\text{O(s)}$	– Ενέργεια πλέγματος $\text{Na}_2\text{O(s)}$	$\Delta H_5 = -2481 \text{ kJ}$
$2 \text{Na(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Na}_2\text{O(s)}$	Σχηματισμός $\text{Na}_2\text{O(s)}$	$\Delta H_{\sigma\chi} = ?$

Σύμφωνα με το νόμο του Hess έχουμε:

$$\Delta H_{\sigma\chi} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 \Rightarrow$$

$$\Delta H_{\sigma\chi} = (216 + 247 + 703 + 992 - 2481) \text{ kJ} = -323 \text{ kJ}$$

Να σχεδιάσετε χωρίς να κάνετε υπολογισμούς, τον κύκλο Born-Haber για την ένωση CsCl, AlF_3 , Al_2O_3 .

Με βάση τα ακόλουθα δεδομένα υπολογίστε την ενέργεια πλέγματος του NaI(s) :

(α) Η ενθαλπία σχηματισμού NaI(s) είναι -272 kJ/mol .

(β) Η ενέργεια εξάχνωσης του Na είναι 108 kJ/mol .

γ) Η ενέργεια πρώτου ιοντισμού του Na είναι 496 kJ/mol .

(δ) Η ενέργεια εξάχνωσης του $\text{I}_2(\text{s})$ είναι 62 kJ/mol .

(ε) Η ενέργεια διάσπασης του δεσμού I-I είναι 151 kJ/mol .

(στ) Η πρώτη ηλεκτρονική συγγένεια του ιωδίου είναι -295 kJ/mol .

Να σχεδιάσετε τον κύκλο Born-Haber της ένωσης SrCl_2 και να υπολογίσετε την ενωτική ενέργεια του κρυσταλλικού πλέγματος του. Δίνονται:

Ενθαλπία σχηματισμού SrCl_2 -828 KJ/mol

Ενθαλπία εξάχνωσης Sr +164 KJ/mol

Ενέργεια πρώτου ιοντισμού Sr +540 KJ/mol

Ενέργεια δεύτερου ιοντισμού Sr +1064 KJ/mol

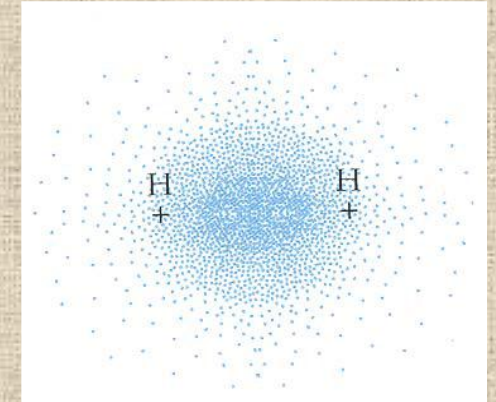
Ενέργεια διάστασης του Cl_2 +242 KJ/mol

Πρώτη ενθαλπία δέσμευσης e^- του Cl -349 KJ/mol

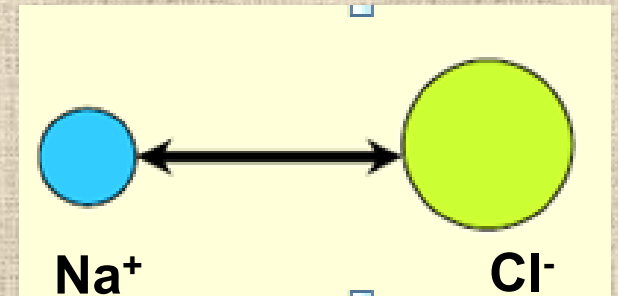
ΠΟΛΩΣΙΜΟΤΗΤΑ ΙΟΝΤΙΚΟΥ ΔΕΣΜΟΥ

Ομοιοπολικός δεσμός:
τα e μοιράζονται ισότιμα μεταξύ των 2 ατόμων

↓
έλξη των πυρήνων προς τα κοινά e

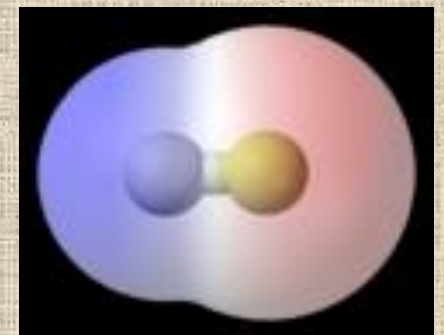


Ιοντικός δεσμός:
μεταφορά e από το ένα στο άλλο άτομο
↓
ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ των ιόντων



Πολωμένος δεσμός:
Μεγαλύτερη ηλεκτρονιακή πυκνότητα γύρω από το πιο ηλεκτραρνητικό άτομο

↓
Ανισοκατανομή φορτίου



Πολωσιμότητα Ιόντος

Εκφράζει την παραμόρφωση που υφίσταται το ηλεκτρονιακό νέφος μεταξύ ανιόντος - κατιόντος

Η ιοντική αυτή παραμόρφωση αυξάνει τον ομοιοπολικό χαρακτήρα του δεσμού

Ο Fajans διατύπωσε μια σειρά κανόνων για την εκτίμηση του βαθμού πολωσιμότητας ενός δεσμού. Με αυτό τον τρόπο, μπορούμε να διακρίνουμε μεταξύ δύο ιοντικών ενώσεων ποια έχει μεγαλύτερο ποσοστό ομοιοπολικού χαρακτήρα

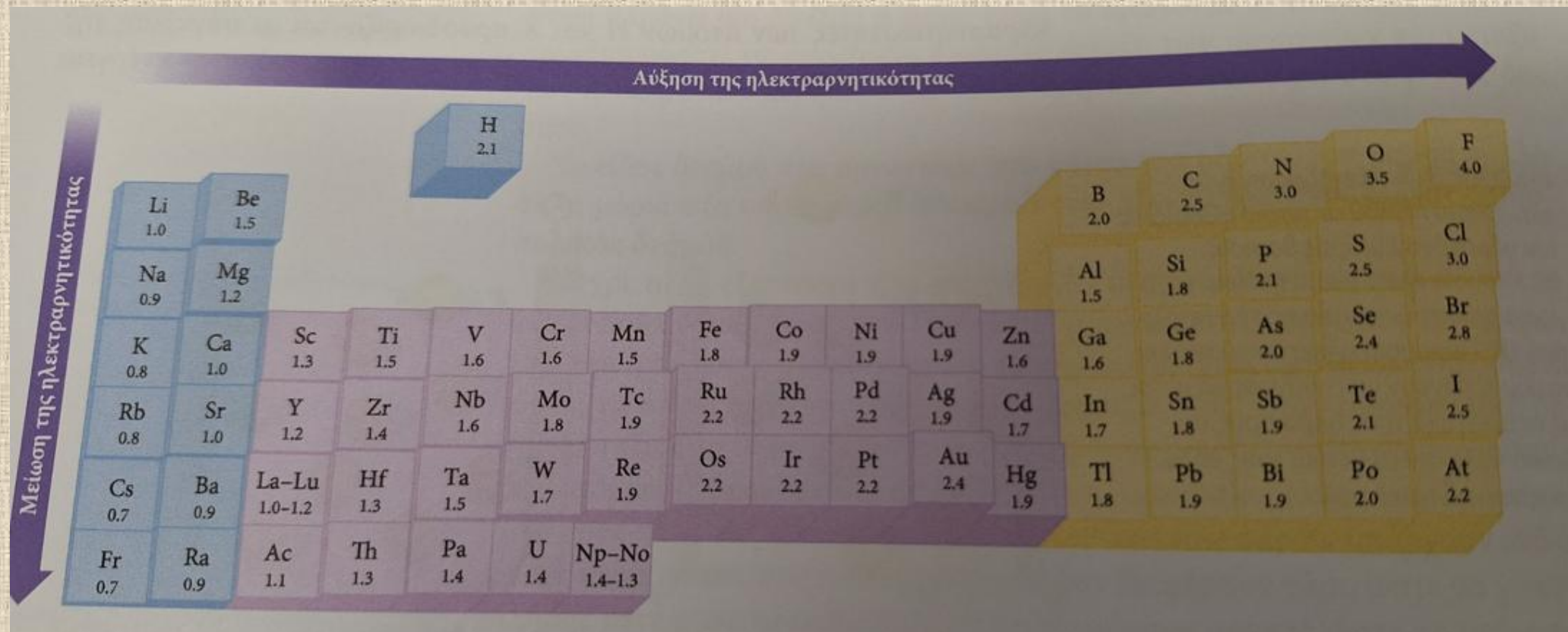
Κανόνες Fajans: ο ομοιοπολικός χαρακτήρας ενός ιοντικού δεσμού ενισχύεται, δηλαδή η πολωσιμότητα των ιόντων αυξάνεται όταν:

1. το φορτίο του κατιόντος ή και του ανιόντος είναι υψηλό
2. Το μέγεθος του κατιόντος είναι μικρό
3. Το μέγεθος του ανιόντος είναι μεγάλο
4. Το κατιόν να μην έχει ηλεκτρονιακή διαμόρφωση ευγενών αερίων

Ηλεκτραρνητικότητα (χ)

Εμπειρικό μέτρο της τάσης που έχει το άτομο ενός μορίου να έλκει προς το μέρος του ηλεκτρόνια (Pauling, 1932)

$$X_A - X_B = 0,102 \sqrt{D_{AB} - \sqrt{D_{AA} \times D_{BB}}}$$



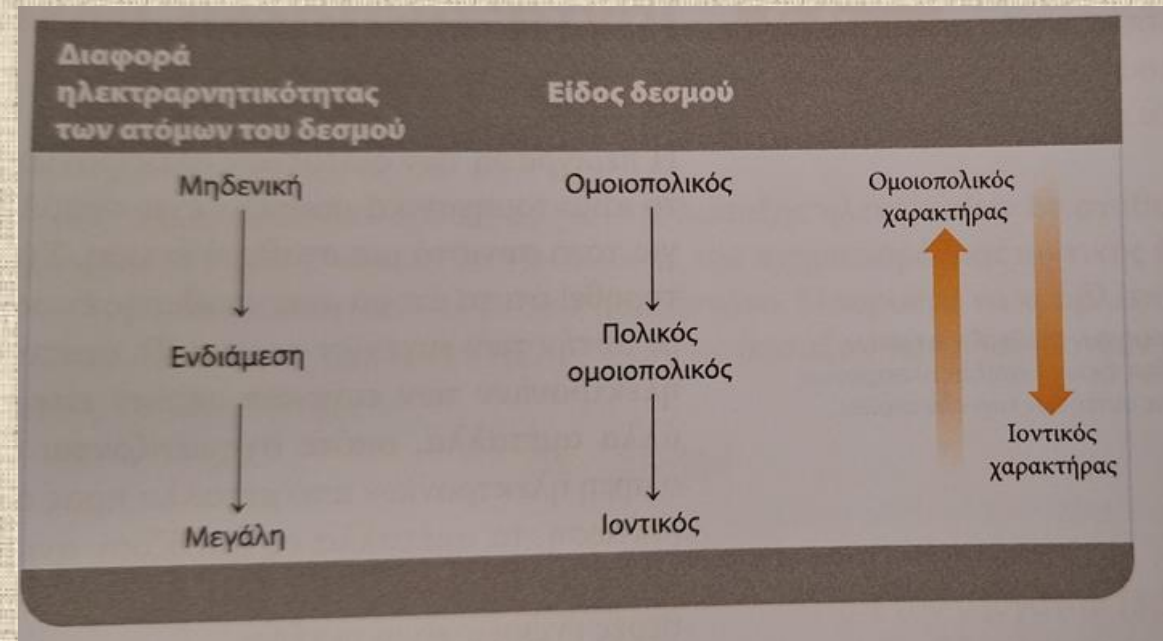
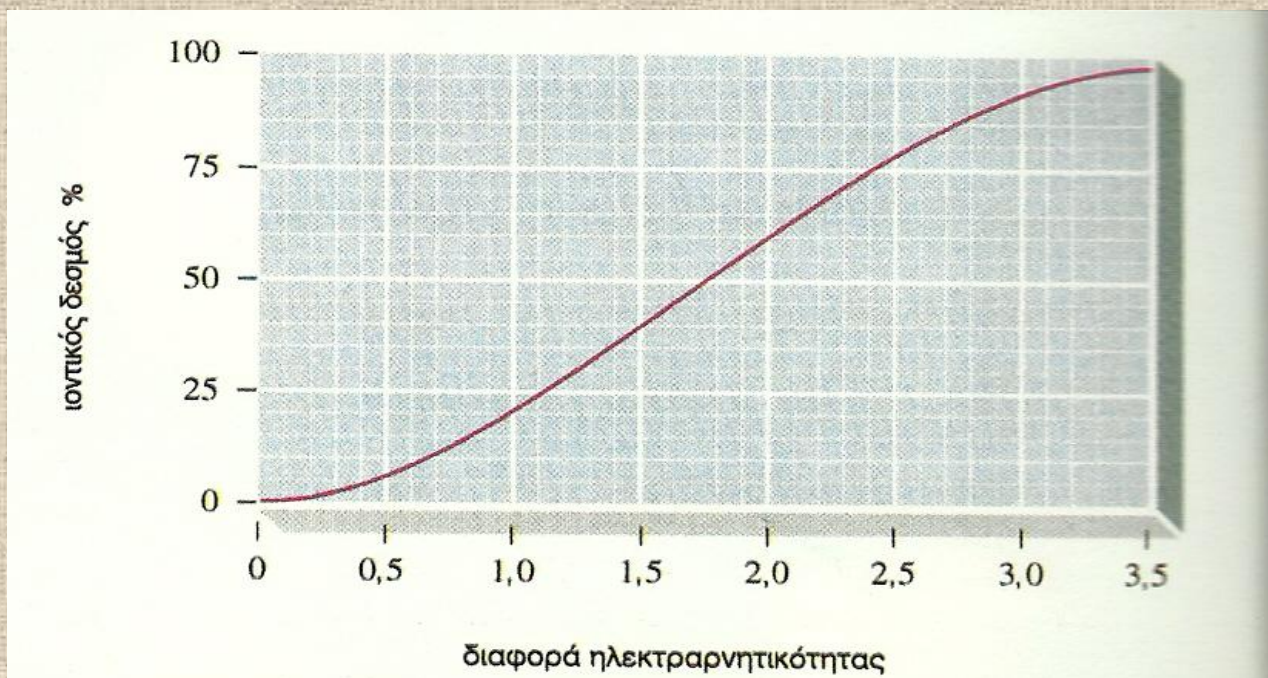
Ηλεκτροσυγγένεια ↑ —————> Ενέργεια ιονισμού ↑ —————> Ηλεκτραρνητικότητα ↑

Οι δεσμοί των ατόμων σε μία ένωση ανάλογα με τη διαφορά ηλεκτραρνητικότητας των ατόμων διακρίνονται σε:

$\Delta\chi=0$ καθαρά ομοιοπολικός δεσμός

$0 < \Delta\chi < 1.7$ πολωμένος (ή πολικός)

$\Delta\chi > 1.7$ ιοντικός δεσμός



$$\% \text{ ιοντικός χαρακτήρας} = \{1 - \exp[-(0,25)(X_A - X_B)^2]\} \times 100$$

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

IA																	0	
H 2.1	IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	He -	
Li 1.0	Be 1.5											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	Ne -	
Na 0.9	Mg 1.2											Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0	Ar -	
K 0.8	Ca 1.0	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII				IB	IIB	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	Kr -
Rb 0.8	Sr 1.0	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5	Xe -	
Cs 0.7	Ba 0.9	La-Lu 1.1-1.2	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2	Rn -	
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac-No 1.1-1.7																

CaF₂: large

SiC: small

CaF₂: large

SiC: small

Κανόνες Fajans: ο ομοιοπολικός χαρακτήρας ενός ιοντικού δεσμού ενισχύεται, δηλαδή η πολωσιμότητα των ιόντων αυξάνεται όταν:

1. το φορτίο του κατιόντος ή και του ανιόντος είναι υψηλό
2. Το μέγεθος του κατιόντος είναι μικρό
3. Το μέγεθος του ανιόντος είναι μεγάλο
4. Το κατιόν να μην έχει ηλεκτρονιακή διαμόρφωση ευγενών αερίων

Ποιά από τις ενώσεις NaCl και CaCl_2 είναι περισσότερο ιοντική και γιατί;

AX_2 , AX ποια από τις 2 ενώσεις είναι περισσότερο ιοντική και γιατί;

Ποιες ενώσεις είναι περισσότερο ιοντικές και γιατί? i) LiF , LiI , LiCl ii) MgCl_2 , BeCl_2 , CaCl_2

Να αιτιολογηθεί γιατί διαφέρουν τα σημεία τήξης των NaCl , CuCl (801 και 430°C, αντίστοιχα). Δίνονται $_{11}\text{Na}$, $_{29}\text{Cu}$.