

Πολωσιμότητα Ιόντος

- ❖ Εκφράζει την παραμόρφωση που υφίσταται το ηλεκτρονιακό νέφος από ένα γειτονικό κατιόν αντιθέτου φορτίου.
- Η ιοντική αυτή παραμόρφωση αυξάνει τον ομοιοπολικό χαρακτήρα του δεσμού
- ❖ Ο Fajans διατύπωσε μια σειρά κανόνων για την εκτίμηση του βαθμού πολωσιμότητας που προκαλεί ένα κατιόν σε ένα ανιόν. Με αυτό τον τρόπο, μπορούμε να διακρίνουμε μεταξύ δύο ιοντικών ενώσεων ποια έχει σε μεγαλύτερο ποσοστό ομοιοπολικό χαρακτήρα.

Κανόνες Fajan

- ❖ 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 δεν έχει ηλεκτρονιακή διαμόρφωση ευγενών αερίων

Ιοντικός Δεσμός

- ❖ Μέτρο της ικανότητας ενός ιόντος να προκαλεί πολωσιμότητα είναι η **πυκνότητα φορτίου**, η οποία ορίζεται ως το φορτίο του ιόντος προς τον όγκο αυτού.

➤ Πυκνότητα φορτίου

$$\text{Na}^+ = 1 \times 1,61 \cdot 10^{-19} \text{C} / \frac{4}{3}\pi (1,16 \cdot 10^{-7} \text{ mm})^3 = 24 \text{ C mm}^{-3}$$

- ❖ Αντίστοιχα για το Al^{3+} η πυκνότητα φορτίου υπολογίζεται ίση με 364 C mm^{-3} , άρα έχει μεγαλύτερη ικανότητα να προκαλεί πολωσιμότητα σε ένα ανιόν από ότι το Na^+ . Γι' αυτό και τα άλατα του Al^{3+} έχουν εντονότερο ομοιοπολικό χαρακτήρα (π.χ. χαμηλά σημεία τήξης)

Ασκήσεις

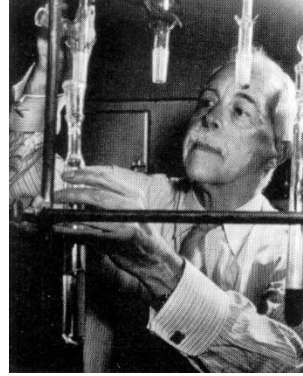
Να αιτιολογηθεί γιατί διαφέρουν τα σημεία τήξης των NaCl, CuCl (801 και 430°C, αντίστοιχα). Δίνονται $_{11}\text{Na}$, $_{29}\text{Cu}$.

NX_2 , MX ποια από τις 2 ενώσεις είναι περισσότερο ιοντική και γιατί;

Ποιες ενώσεις είναι περισσότερο ιοντικές και γιατί;



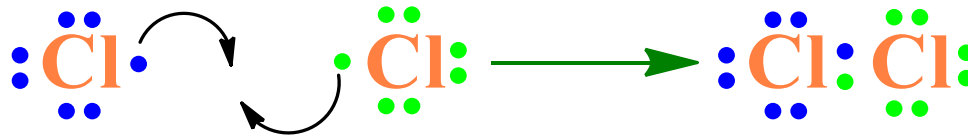
Ομοιοπολικός Δεσμός



❖ **Θεωρία Lewis (1916):** Ο ομοιοπολικός δεσμός αναπτύσσεται μεταξύ δύο ατόμων παραπλήσιας ή ίδιας ηλεκτραρνητικότητας με αμοιβαία συνεισφορά ηλεκτρονίων σθένους και δημιουργία κοινών ζευγών ηλεκτρονίων για να αποκτήσουν τα άτομα δομή ευγενούς αερίου (κανόνας της οκτάδας).

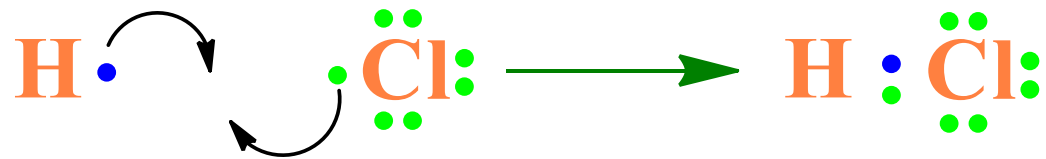
□ Το ζεύγος ηλεκτρονίων ονομάζεται **δεσμικό ζεύγος** ηλεκτρονίων

□ **Σύμβολα Lewis:** για την γραφή των ηλεκτρονιακών τύπων ο Lewis εισήγαγε απλά σύμβολα, όπου τα **ηλεκτρόνια σθένους** (της τελευταίας στιβάδας) **συμβολίζονται με τελείες:**

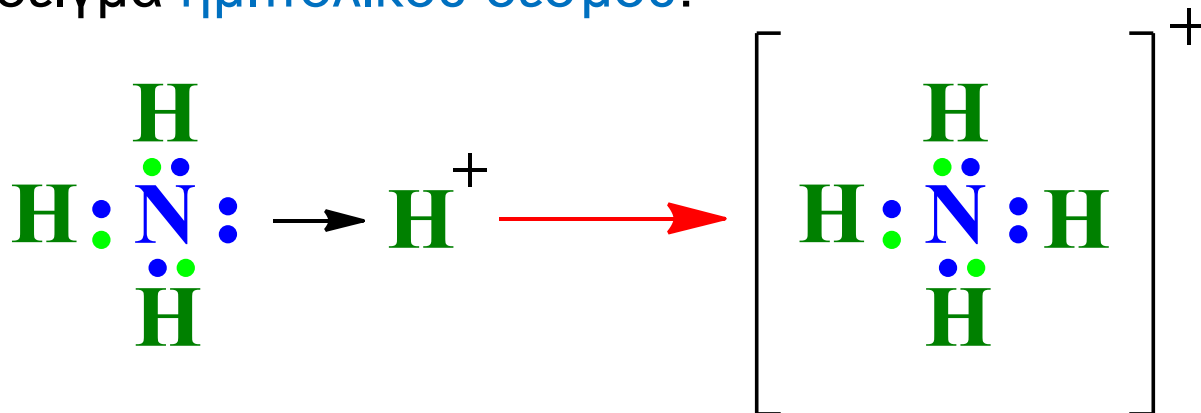


Ομοιοπολικός Δεσμός

- Το **δεσμικό ζεύγος** ηλεκτρονίων δημιουργείται είτε με:
 - **αμοιβαία συνεισφορά** ενός ηλεκτρονίου σθένους από κάθε άτομο
- ❖ παράδειγμα ομοιοπολικού δεσμού:

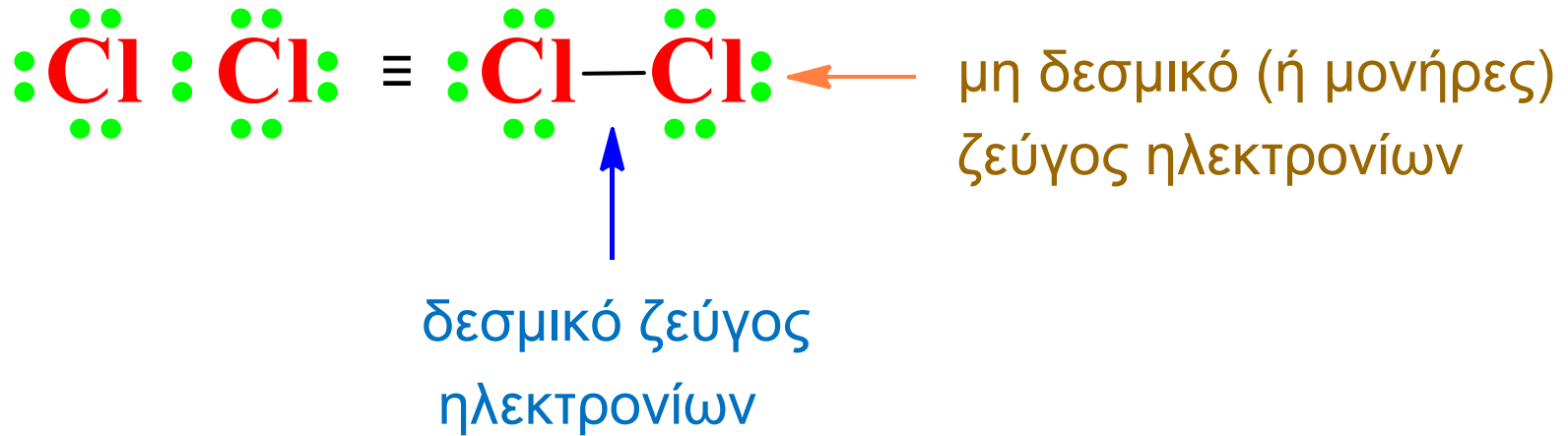


- ή με **προσφορά και των 2 ηλεκτρονίων** σθένους από το ένα μόνο άτομο (ημιπολικός δεσμός).
- ❖ παράδειγμα ημιπολικού δεσμού:



Ομοιοπολικός Δεσμός

- ❖ Ηλεκτρονιακοί τύποι κατά Lewis



- ❖ Ο ηλεκτρονιακός τύπος κατά Lewis μοιάζει με το συντακτικό τύπο μιας ένωσης μιας και δείχνει τον τρόπο με τον οποίο ενώνονται τα άτομα στην ένωση, όμως εκτός των δεσμών μεταξύ των ατόμων απεικονίζει και τα μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων στα άτομα, κάτι που οι συντακτικοί τύποι δεν δείχνουν.



Ομοιοπολικός Δεσμός

- ❖ Πέντε βήματα για την αναγραφή των τύπων Lewis των ενώσεων
- **Βήμα 1:** Πρόσθεση των ηλεκτρονίων σθένους όλων των ατόμων της ένωσης. Για τα πολυατομικά ανιόντα ή κατιόντα προσθέτουμε ή αφαιρούμε, αντίστοιχα, το φορτίο του ιόντος.
- για παράδειγμα:
 - ✓ CCl_4 : 4 (για C) + 4×7 (για τα τέσσερα Cl) = 32 συνολικά e- σθένους
 - ✓ NO_3^- : 5 (για N) + 3×6 (για τα τρία O) + 1 (για αρνητικό φορτίο του ιόντος) = 24 συνολικά e- σθένους.
 - ✓ NH_4^+ : 5 (για N) + 4×1 (για τα τέσσερα H) - 1 (για το θετικό φορτίο) = 8 συνολικά e- σθένους

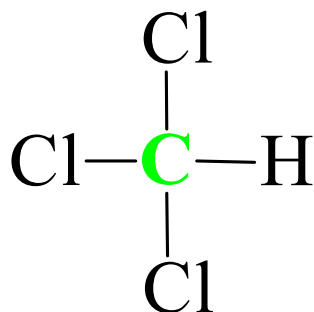
Ομοιοπολικός Δεσμός

- **Βήμα 2:** Βρίσκουμε το κεντρικό άτομο της ένωσης. Κεντρικό άτομο είναι αυτό που έχει δείκτη 1 (εκτός του H). Σε περίπτωση που υπάρχουν περισσότερα τους ενός ατόμου με δείκτη 1, τότε κεντρικό άτομο είναι το λιγότερο ηλεκτραρνητικό.
- ❖ για παράδειγμα:
 - ✓ CHCl_3 : κεντρικό άτομο ο C, λόγω του ότι έχει δείκτη 1.
 - ✓ HCN : κεντρικό άτομο ο C, λόγω του ότι έχει δείκτη 1 και είναι λιγότερο ηλεκτραρνητικό από το άζωτο.

Li	Be	B	C	N	O	F
1,0	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
Rb	Ba	In	Sn	Sb	Te	I
0,8	1,0	1,7	1,8	1,9	2,1	2,5
Cs						
0,7						

Ομοιοπολικός Δεσμός

- **Βήμα 3:** Συνδέουμε το κεντρικό με τα περιφερειακά άτομα με απλούς δεσμούς. Κάθε δεσμός αντιστοιχεί σε ένα ζεύγος ηλεκτρονίων ($2e^-$)

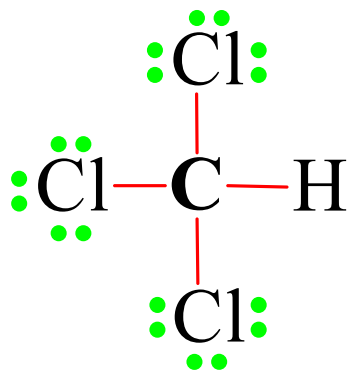


Ομοιοπολικός Δεσμός

➤ **Βήμα 4:** Αφαιρούμε από το συνολικό αριθμό e^- σθένους τα δεσμικά e^- και αυτά τα e^- που περισσεύουν τα τοποθετούμε ανά ζεύγη στα περιφερειακά άτομα για να αποκτήσουν $8e^-$ σθένους.

❖ για παράδειγμα:

✓ CHCl_3 :



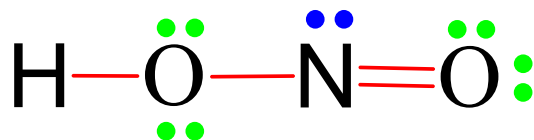
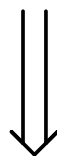
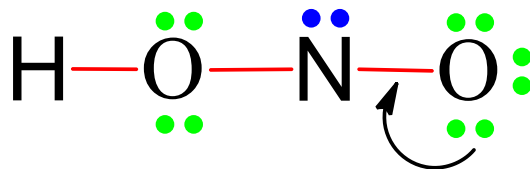
συνολικός αριθμός e^- σθένους = $26e^-$
δεσμικά e^- $4 \times 2 = 8e^-$ } \ominus

 $18e^-$

Ομοιοπολικός Δεσμός

- **Βήμα 6:** Αν μετά την τοποθέτηση των περισσευόμενων e- στο κεντρικό άτομο, το κεντρικό άτομο δεν έχει 8e-, τότε μη δεσμικά ζεύγη e- των περιφερειακών ατόμων μετατρέπονται σε δεσμικά, σχηματίζοντας διπλό ή τριπλό δεσμό με το κεντρικό άτομο, έτσι ώστε να αποκτήσει το κεντρικό άτομο οκτώ e-.

❖ για παράδειγμα:



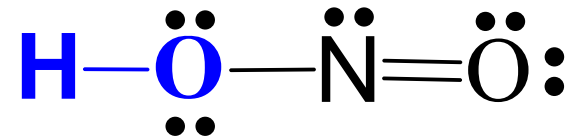
Ομοιοπολικός Δεσμός

❖ Κανόνες:

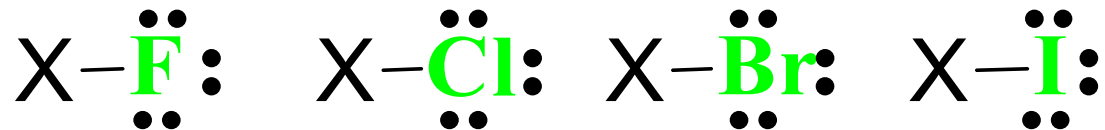
- Αν σε μία ένωση περιέχονται τα άτομα H και O μεταξύ των διαφόρων ατόμων της ένωσης, και το O δεν είναι το κεντρικό άτομο, τότε συνήθως το H συνδέεται με το περιφερειακό O και όχι με το κεντρικό άτομο.

❖ για παράδειγμα:

✓ HNO₂:



- Αν σε μία ένωση υπάρχει ή υπάρχουν αλογόνα ως περιφερειακά άτομα τότε σχηματίζουν πάντα απλό δεσμό με το κεντρικό άτομο.



Όπου X, το κεντρικό άτομο.

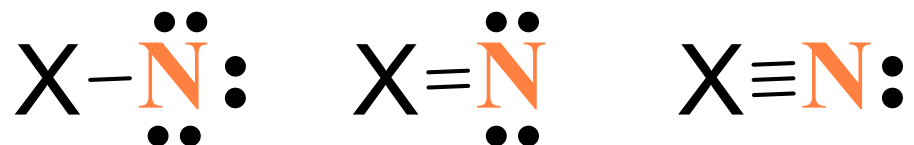
Ομοιοπολικός Δεσμός

❖ Κανόνες:

- Αν σε μία ένωση υπάρχει ή υπάρχουν O και S ως περιφερειακά άτομα τότε τα άτομα αυτά μπορούν να σχηματίζουν με το κεντρικό άτομο απλό ή διπλό δεσμό.



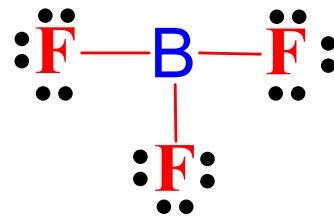
- Αν σε μία ένωση υπάρχει N ως περιφερειακό άτομο τότε το N μπορεί να σχηματίσει με το κεντρικό άτομο απλό, διπλό ή τριπλό δεσμό.



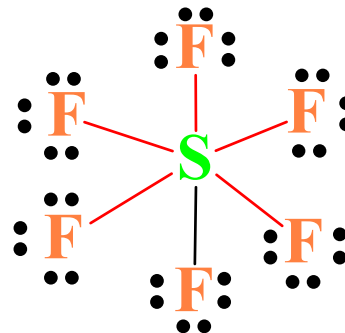
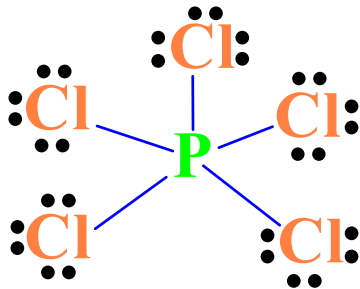
Ομοιοπολικός Δεσμός

❖ Αποκλίσεις από τον κανόνα της οκτάδας:

➤ **Μόρια ελλιπή ηλεκτρονίων:** ενώσεις που έχουν ως κεντρικά άτομα, στοιχεία των ομάδων IIA και IIIA, όπως το Be και το B στις ενώσεις BeF_2 και BF_3 κ.λ.π. έχουν ασυμπλήρωτες οκτάδες (κεντρικά άτομα με λιγότερο από $8e^-$).

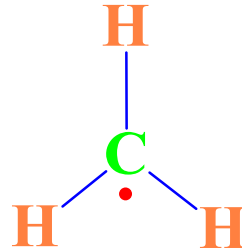
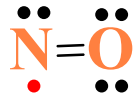


➤ **Υπερσθενή μόρια:** ενώσεις που έχουν ως κεντρικά άτομα τα στοιχεία P, I, S, Xe στις ενώσεις PCl_5 , ICl_5 , SF_6 , XeF_2 κ.λ.π. εμφανίζουν κεντρικά άτομα με περισσότερα από $8e^-$.

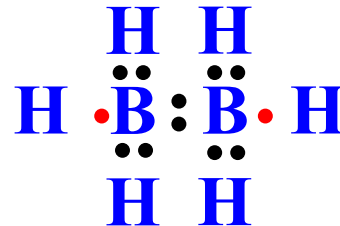


Ομοιοπολικός Δεσμός

- ❖ Αποκλίσεις από τον κανόνα της οκτάδας:
- Μόρια με περιττό αριθμό ηλεκτρονίων σθένους – ρίζες: ενώσεις όπως το NO και το CH₃ δεν ικανοποιούν τον κανόνα της οκτάδας (ύπαρξη ασύζευκτου e⁻).



- Μόρια με δεσμούς 1e⁻: σε αυτές τις ενώσεις ή ιόντα, τα άτομα που συμμετέχουν στους ομοιοπολικούς δεσμούς μοιράζονται ένα μόνο ηλεκτρόνιο, π.χ. H₂⁺, B₂H₆.

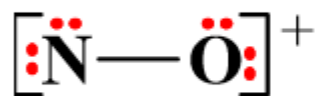


Ομοιοπολικός Δεσμός

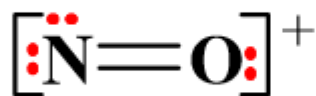
❖ Ασκήσεις

Να γραφούν οι ηλεκτρονιακοί τύποι κατά Lewis των ενώσεων ή ιόντων: PCl_3 , SO_3 , HCN , OH^- , BrO_3^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} .

Ποια από τις παρακάτω δομές Lewis του ιόντος νιτροσυλίου, NO^+ , είναι η σωστή;



(α)



(β)



(γ)



(δ)

Ομοιοπολικός Δεσμός

❖ **Παράδειγμα:** Να βρεθεί ο ηλεκτρονιακός τύπος κατά Lewis του NOCl (χλωριούχου νιτροσυλίου) με δεδομένο ότι η ηλεκτραρνητικότητα του O είναι 3,5 και οι αντίστοιχες των N και Cl είναι μεταξύ τους ίσες, 3.

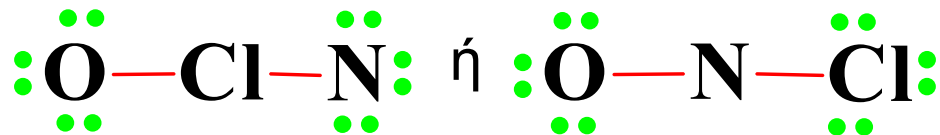
➤ **Βήμα 1:** υπολογισμός e⁻ σθένους $\Rightarrow 5+6+7 = 18e^-$

➤ **Βήμα 2:** εύρεση του κεντρικού ατόμου \Rightarrow N ή Cl

➤ **Βήμα 3:** σύνδεση του κεντρικού ατόμου με τα περιφερειακά άτομα
 $\text{O}-\text{Cl}-\text{N}$ ή $\text{O}-\text{N}-\text{Cl}$

➤ **Βήμα 4:** συνολικός αριθμός e⁻ σθένους = $18e^-$
 δεσμικά e⁻ $2 \times 2 = 4e^-$ } \ominus

 14e⁻



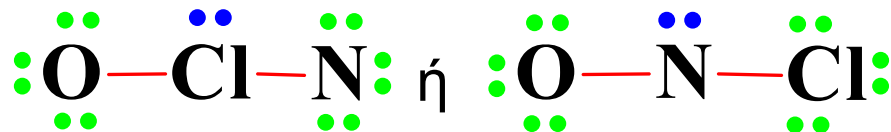
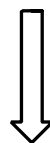
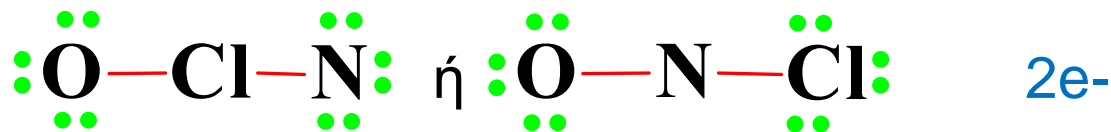
Ομοιοπολικός Δεσμός

❖ Παράδειγμα

- **Βήμα 5:** περίσσειμα e^- σθένους και τοποθέτηση στο κεντρικό άτομο

$$\begin{array}{r} \text{συνολικός αριθμός } e^- \text{ σθένους} = 18e^- \\ \text{δεσμικά } e^- \text{ } 2 \times 2 = 4e^- \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{r} 18e^- \\ 4e^- \end{array}} \right\} \ominus$$

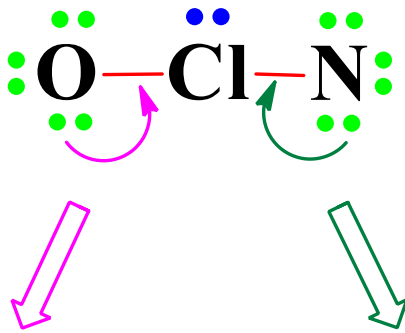
$$\begin{array}{r} \text{μη δεσμικά } e^- \text{ } 6 \times 2 = 12e^- \\ \text{2e}^- \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{r} 12e^- \\ 2e^- \end{array}} \right\} \ominus$$



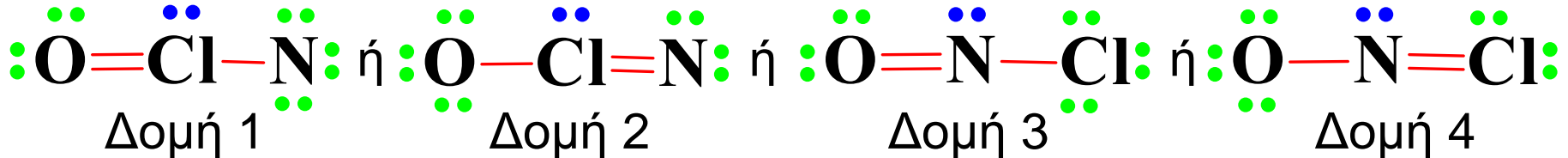
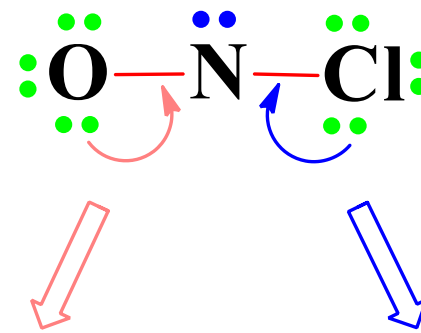
Ομοιοπολικός Δεσμός

❖ Παράδειγμα

- **Βήμα 6:** το κεντρικό άτομο δεν έχει 8e- σθένους, οπότε ένα μη δεσμικό ζεύγος e- από τα περιφερειακά άτομα μετατρέπεται σε δεσμικό σχηματίζοντας διπλό δεσμό με το κεντρικό άτομο



ή



Τέσσερις δυνατές ηλεκτρονιακές δομές κατά Lewis

- Ποια από αυτές είναι η πιο πιθανή ή σταθερή δομή Lewis? Αυτό μπορεί να καθοριστεί από το τυπικό φορτίο.

Ομοιοπολικός Δεσμός

❖ **Τυπικό φορτίο (FC, formal charge):** ατόμου σε μια δομή κατά Lewis, είναι το φαινομενικό φορτίο που αποκτά το άτομο αν οι δεσμοί στο μόριο θεωρηθούν τέλεια ομοιοπολικοί και τα κοινά ζεύγη ηλεκτρονίων διαμεριστούν εξίσου μεταξύ των συνδεδεμένων ατόμων.

➤ **Το FC δίνεται από τη σχέση: $FC = V - L - \frac{1}{2} \times P$, όπου**

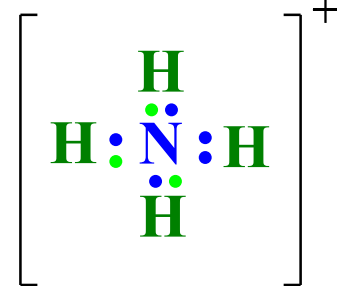
❑ **V:** ο αριθμός των **ηλεκτρονίων σθένους** του **ατόμου** του οποίου προσδιορίζουμε το τυπικό φορτίο (Valence e⁻)

❑ **L:** ο αριθμός των **μη δεσμικών ηλεκτρονίων** του εξεταζόμενου **ατόμου** (Lone paired e⁻)

❑ **P:** ο αριθμός των **δεσμικών ηλεκτρονίων** του εξεταζόμενου **ατόμου** (Paired e⁻)

➤ Για παράδειγμα το τυπικό φορτίο του N στο NH_4^+ :

$$FC_N = 5 - 0 - (\frac{1}{2} \times 8) = +1$$



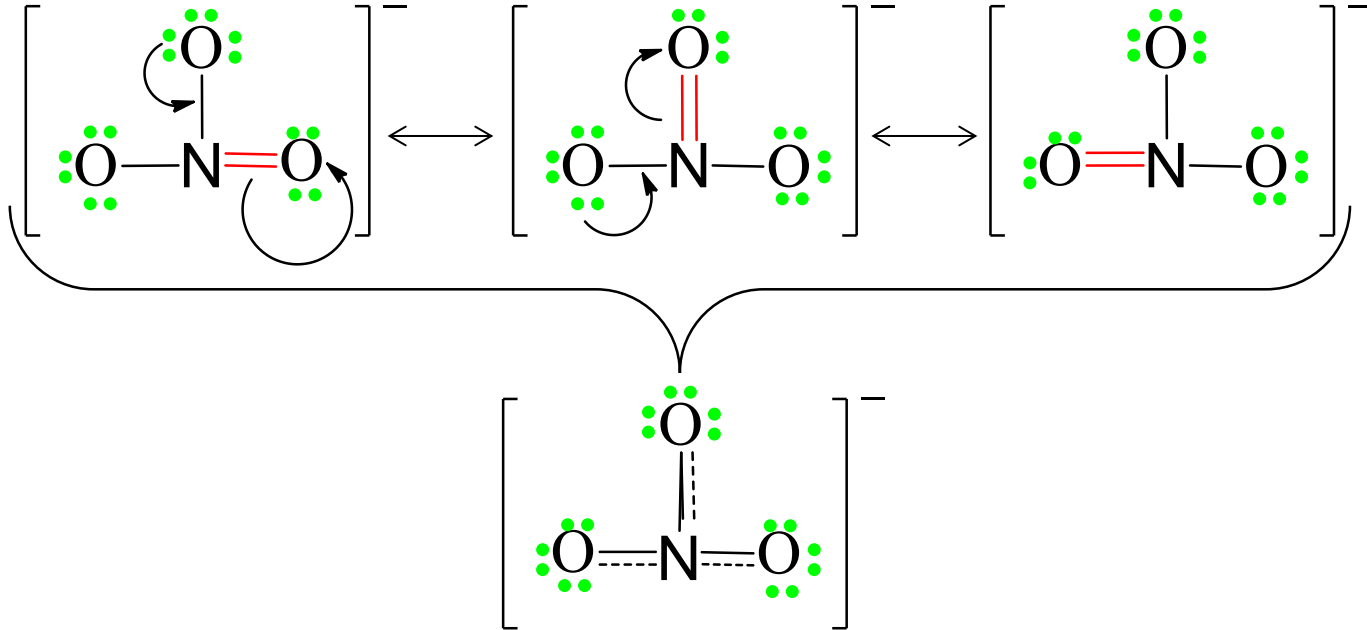
Ομοιοπολικός Δεσμός

❖ Τυπικό φορτίο και σταθερότερη δομή Lewis:

- ✓ Η **πιθανότερη δομή** κατά Lewis είναι αυτή που εξασφαλίζει στα **άτομα μηδενικά τυπικά φορτία**.
- ✓ Σε περίπτωση που τα τυπικά φορτία των ατόμων είναι διαφορετικά του μηδενός, τότε **θα πρέπει να έχουν τη μικρότερη δυνατή τιμή**.
- ✓ **Αρνητικά τυπικά φορτία** έχουν συνήθως τα ηλεκτραρνητικότερα άτομα και **θετικά τα λιγότερο ηλεκτραρνητικά άτομα**.
- ✓ Το **άθροισμα των τυπικών φορτίων** των ατόμων σε μια δομή κατά Lewis θα πρέπει να είναι **ίσο με μηδέν** για τα ουδέτερα σωματίδια (μόρια ή ρίζες) ή **ίσο με το φορτίο του ιόντος** στα πολυατομικά ιόντα.

Ομοιοπολικός Δεσμός

- ❖ **Συντονισμός ή μεσομέρεια:** παρουσιάζεται σε μόρια ή ιόντα που μπορούν να παρασταθούν με δύο ή περισσότερες ηλεκτρονιακές δομές κατά Lewis, οι οποίες είναι ενεργειακά ισοδύναμες, η δε πραγματική δομή του μορίου (ή ιόντος) είναι υβρίδιο των οριακών αυτών δομών. Ο συντονισμός συμβολίζεται με διπλό βέλος που τίθεται ανάμεσα στις οριακές δομές Lewis.

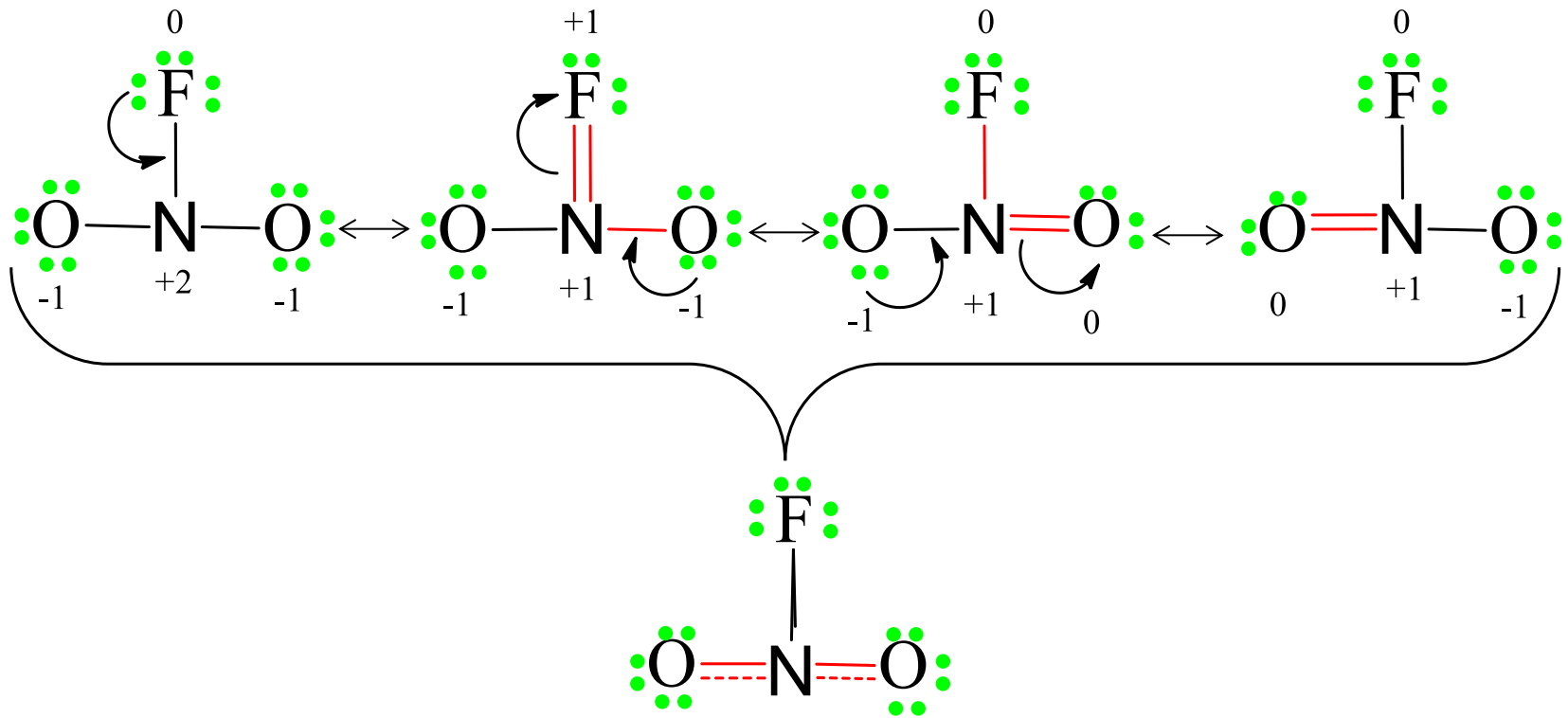


Ομοιοπολικός Δεσμός

- ❖ Βασικοί κανόνες για τον προσδιορισμό των μεσομερών μορφών ενός μορίου είναι:
 - ✓ Η σειρά διάταξης των ατόμων είναι σε κάθε περίπτωση ίδια. Για παράδειγμα, στο υποξείδιο του αζώτου (N_2O) κάθε μεσομερή μορφή ακολουθεί τη σειρά N-N-O και ουδέποτε την N-O-N.
 - ✓ Ο αριθμός των μη δεσμικών ηλεκτρονίων πρέπει να είναι ο ίδιος σε όλες τις μεσομερείς μορφές.
 - ✓ Οι μεσομερείς μορφές θα πρέπει να χαρακτηρίζονται από αποκέντρωση φορτίων και όχι από τη δημιουργία κέντρων με υψηλά φορτία.
 - ✓ Τα τυπικά φορτία των γειτονικών ατόμων στο μόριο δεν θα πρέπει να είναι όμοια και τα άτομα που έχουν ανόμοια τυπικά φορτία δεν θα πρέπει να είναι πολύ απομακρυσμένα.
 - ✓ Οι μεσομερείς μορφές θα πρέπει να έχουν παραπλήσιες ενεργειακά δομές.

Ομοιοπολικός Δεσμός

- ❖ **Παράδειγμα:** Να γράψετε τις μεσομερείς δομές του NO_2F και να εξετάσετε ποια ή ποιες από αυτές έχουν τη μεγαλύτερη συμμετοχή στη διαμόρφωση της δομής του μορίου.



❖ Ασκήσεις

Ποιες είναι οι δομές συντονισμού του μυρμηκικού ιόντος HCO_2^- ;