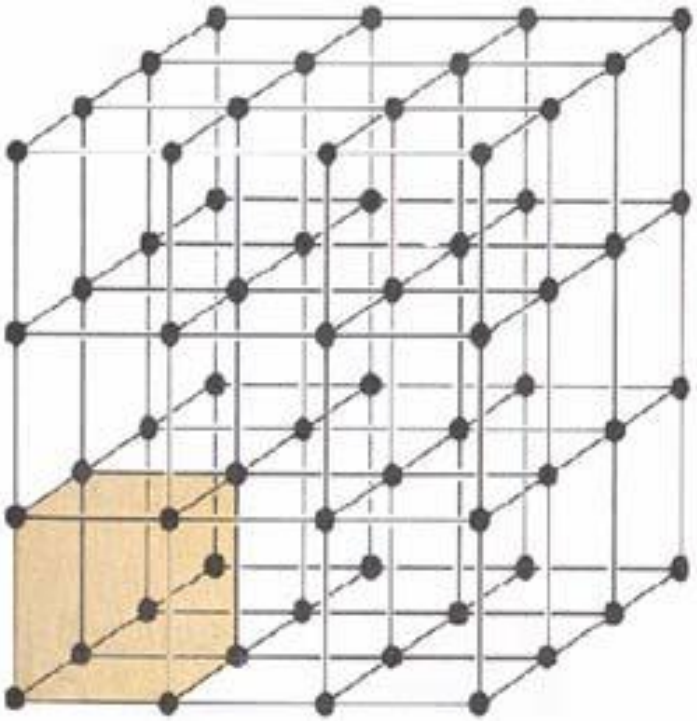
# Κρυσταλλικά Πλέγματα

- Οι ιοντικές ενώσεις είναι κρυσταλλικές ενώσεις στην στερεή κατάσταση. Τα ιόντα τους τοποθετούνται σε μια τρισδιάστατη, κανονική και συμμετρική διάταξη που επαναλαμβάνεται στο χώρο. Το τρισδιάστατο αυτό δίκτυο είναι γνωστό ως κρυσταλλικό πλέγμα.

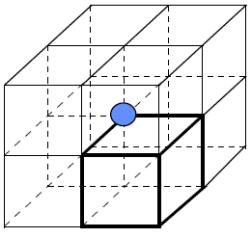
- Το μικρότερο τμήμα του κρυσταλλικού πλέγματος το οποίο διατηρεί όλα τα χαρακτηριστικά του όλου πλέγματος ονομάζεται **μοναδιαία κυψελίδα**.



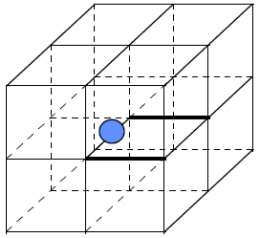
# Κρυσταλλικά Πλέγματα

- Αριθμός ιόντων ανά μοναδιαία κυψελίδα: όταν υπολογίζεται ο αριθμός των ιόντων θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ότι αυτά τα ιόντα μπορεί να ανήκουν σε περισσότερες από μία μοναδιαίες κυψελίδες

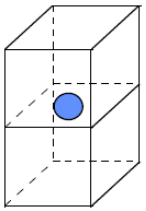
- Το ιόν να βρίσκεται σε κορυφή της μοναδιαίας κυψελίδας



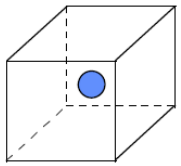
- Το ιόν να βρίσκεται σε ακμή της μοναδιαίας *κυψελίδας*



- Το ιόν να βρίσκεται σε έδρα της μοναδιαίας κυψελίδας

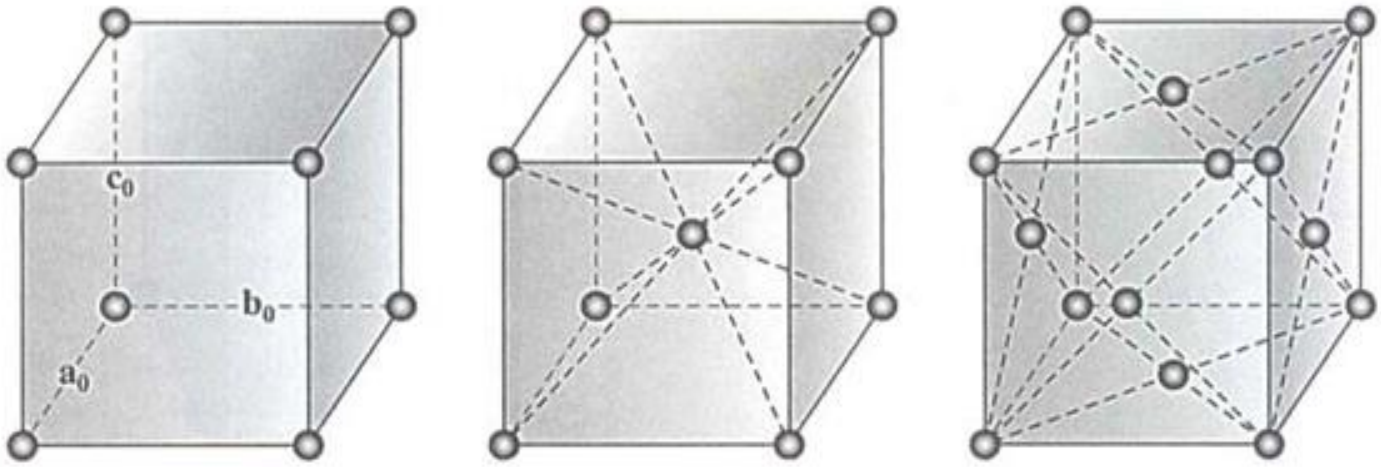


- Το ιόν να βρίσκεται στο κέντρο της μοναδιαίας κυψελίδας



# Κρυσταλλικά Πλέγματα

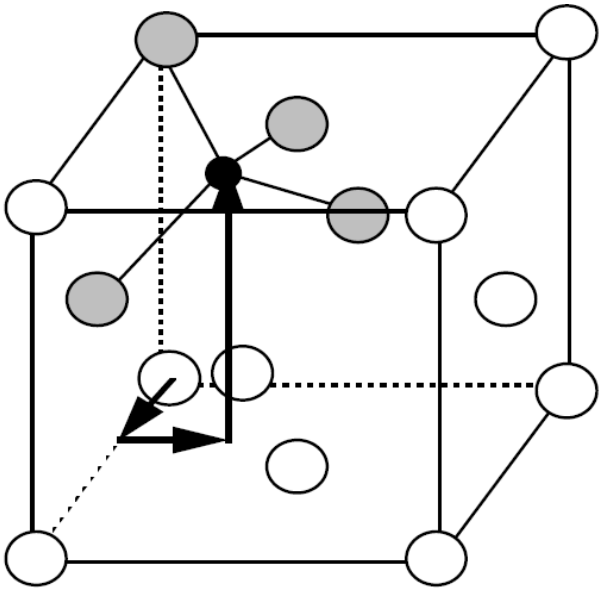
- Το **κυβικό σύστημα** περιλαμβάνει τρία κρυσταλλικά πλέγματα: α) το απλό (sc), β) το χωροκεντρωμένο (bcc) και γ) το εδροκεντρωμένο (fcc).



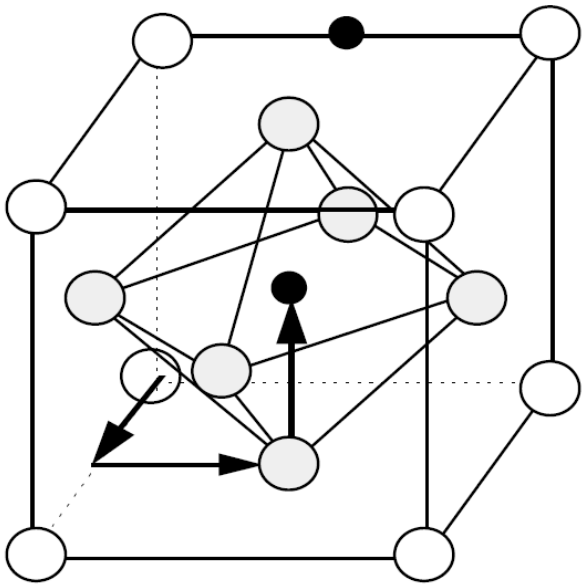

sc bcc fcc

# Θέσεις Παρεμβολής

- *Τετραεδρικές θέσεις παρεμβολής σε fcc*



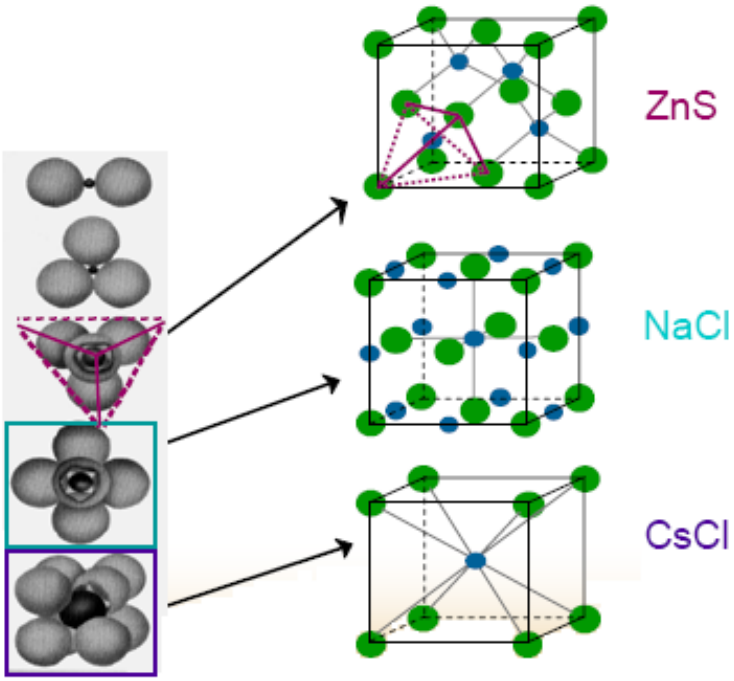
- *Οκταεδρικές θέσεις παρεμβολής σε fcc*



# Πρόβλεψη της γεωμετρίας του κρυσταλλικού πλέγματος

- *Αριθμός ένταξης (Coordination #) και λόγος ιοντικών ακτίνων*
  - *Ο αριθμός ένταξης αυξάνει με την αύξηση του* $\frac{r_{cation}}{r_{anion}}$

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



# Πρόβλεψη της γεωμετρίας του κρυσταλλικού πλέγματος

- *Αριθμός ένταξης ή συντάξεως ή συναρμογής (Coordination #):*

*Ο αριθμός των γειτονικών πλησιέστερων ιόντων, αντίθετου φορτίου, που πλαισιώνουν ένα ιόν στο κρυσταλλικό πλέγμα*

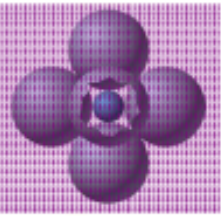
- *Προσδιορισμός ιοντικών ακτίνων κατά Pauling*
  - *Ο λόγος των ιοντικών ακτίνων είναι αντιστρόφως ανάλογος του δραστικού πυρηνικού φορτίου τους. Οπότε, για την ιοντική ένωση MA(s) ισχύει:*

$$\frac{r_{\mathrm{M}+}}{r_{\mathrm{A}^-}} = \frac{Z^{*}_{\mathrm{A}^-}}{Z^{*}_{\mathrm{M}^+}}$$

# Πρόβλεψη κρυσταλλικής δομής

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

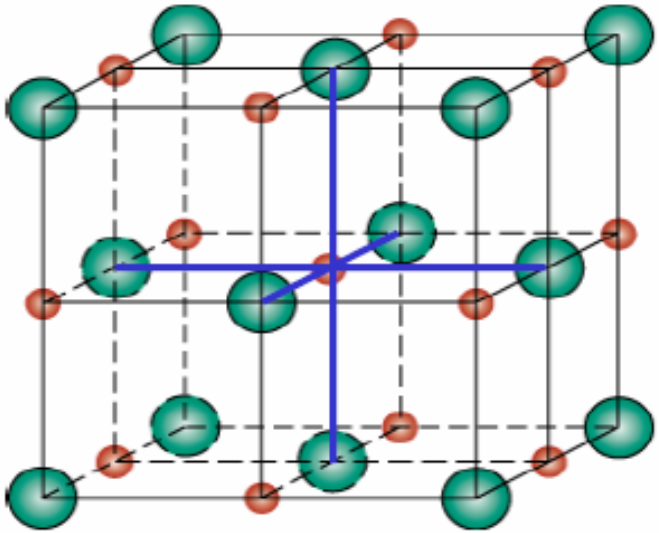
| Cation | Ionic Radius (nm) | Anion | Ionic Radius (nm) |
|---|---|---|---|
| $Al^{3+}$ | 0.053 | $Br^{-}$ | 0.196 |
| $Ba^{2+}$ | 0.136 | $Cl^{-}$ | 0.181 |
| $Ca^{2+}$ | 0.100 | $F^{-}$ | 0.133 |
| $Cs^{+}$ | 0.170 | $I^{-}$ | 0.220 |
| $Fe^{2+}$ | 0.077 | $O^{2-}$ | 0.140 |
| $Fe^{3+}$ | 0.069 | $S^{2-}$ | 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 | | |

| 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 | |

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

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

# Δομή NaCl - AX (Ορυκτού Άλατος)



$Na^+$ $r_{Na}$ = 0.102 nm

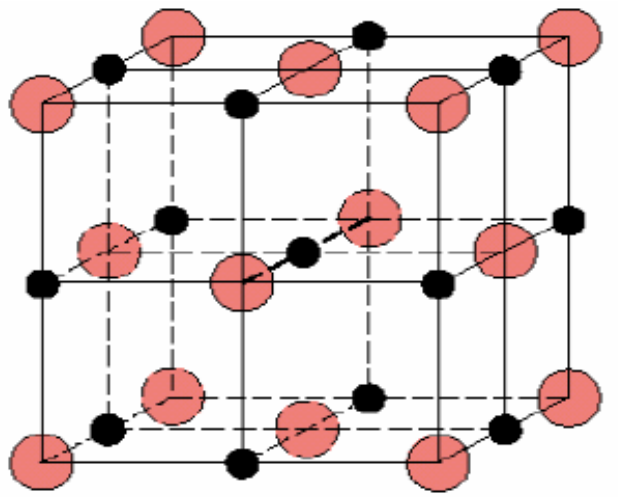
$Cl^-$ $r_{Cl}$ = 0.181 nm

$r_{Na}/r_{Cl}$ = 0.564

*Τα κατιόντα προτιμούν $O_H$ θέσεις*

# Δομή MgO – AX

- *Η μαγνησία (MgO) έχει τη δομή του ορυκτού άλατος*



$O^{2-}$ $r_O$ = 0.140 nm

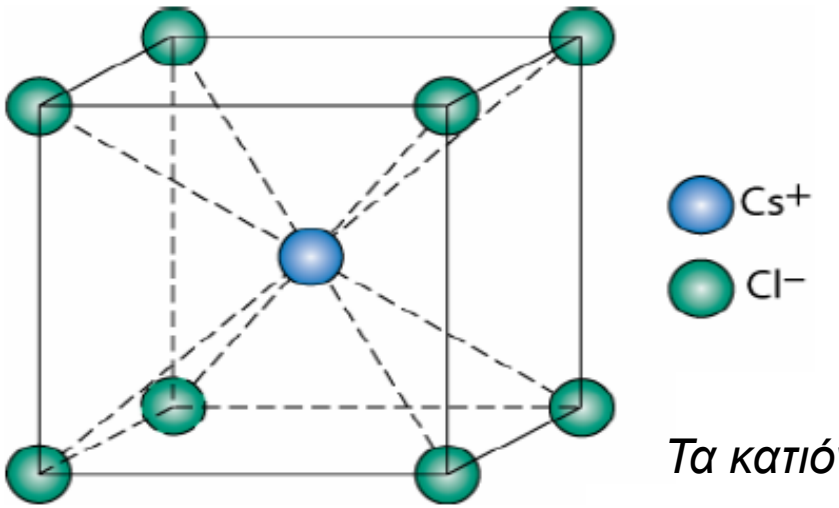
$Mg^{2+}$ $r_{Mg}$ = 0.072 nm

$r_{Mg}/r_O$ = 0.514

*Τα κατιόντα προτιμούν $O_H$ θέσεις*

*Έτσι κάθε $Mg^{2+}$ έχει 6 γειτονικά $O^{2-}$*
*Άλλες ενώσεις με παρόμοια δομή: MnS, LiF και FeO*

# Δομή CsCl – AX

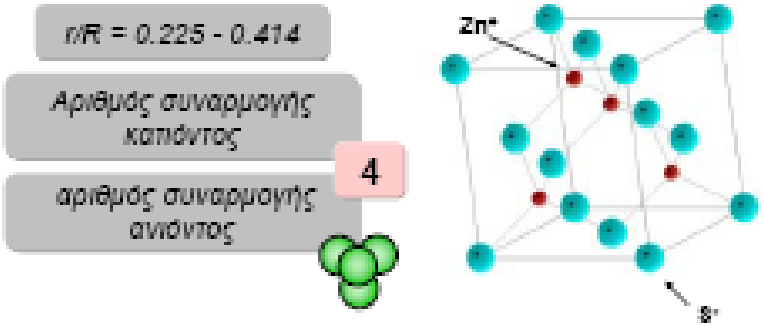



$$\frac{r_{Cs^+}}{r_{Cl^-}} = \frac{0.170}{0.181} = 0.939$$

*Τα κατιόντα προτιμούν κυβικές θέσεις*

*Έτσι κάθε $Cs^+$ έχει 8 γειτονικά ανιόντα $Cl^-$*

# Δομή ZnS (σφαλερίτη) – AX




*Τα κατιόντα προτιμούν $T_H$ θέσεις*

*Έτσι κάθε $Zn^{2+}$ έχει 4 γειτονικά $S^{2-}$*
*Οι δεσμοί έχουν έντονο ομοιοπολικό χαρακτήρα*

# 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

$Na^{+}$= 1 x 1,61 $10^{-19}$C / 4/3π (1,16 $10^{-7}$ mm)$^{3}$ = 24 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

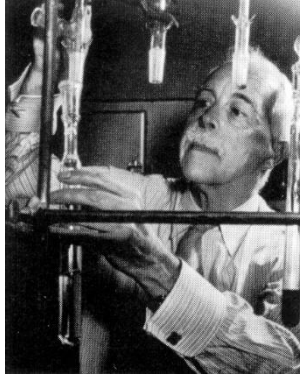
Να αιτιολογηθεί γιατί διαφέρουν τα σημεία τήξης των NaCl, CuCl (801 και 430$^{o}$C, αντίστοιχα). Δίνονται $_{11}$Na, $_{29}$Cu.

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

Ποιες ενώσεις είναι περισσότερο ιοντικές και γιατί;

LiF, LiI, LiCl / $MgCl_2$, $BeCl_2$, $CaCl_2$

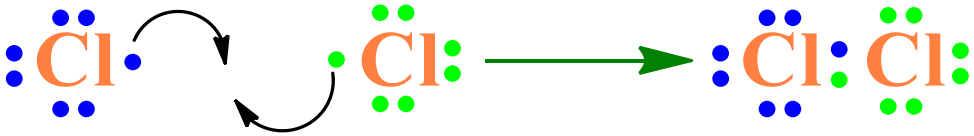
# Ομοιοπολικός Δεσμός



- **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).

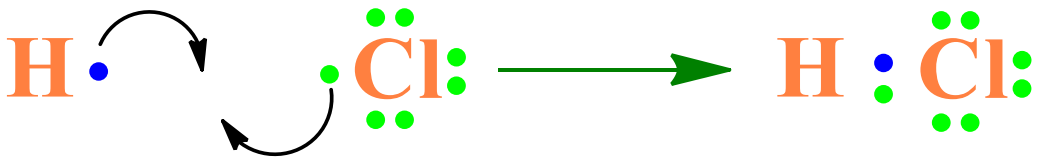
- Το ζεύγος ηλεκτρονίων ονομάζεται **δεσμικό ζεύγος** ηλεκτρονίων

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

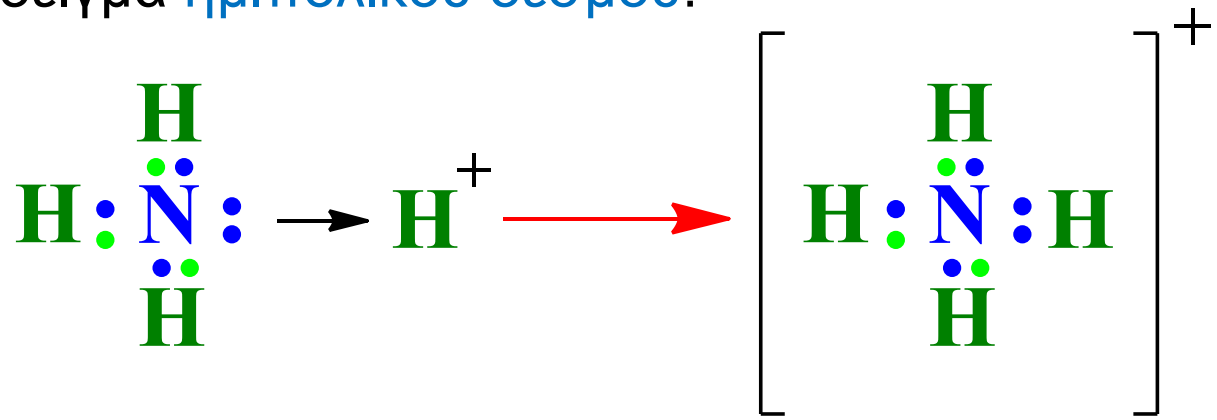


# Ομοιοπολικός Δεσμός

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

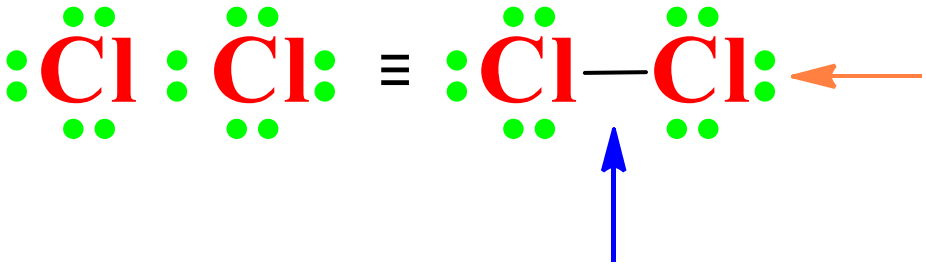



  - ή με **προσφορά και των 2 ηλεκτρονίων** σθένους από το ένα μόνο άτομο (ημιπολικός δεσμός).
- παράδειγμα ημιπολικού δεσμού:



# Ομοιοπολικός Δεσμός

❖ Ηλεκτρονιακοί τύποι κατά Lewis




μη δεσμικό (ή μονήρες) ζεύγος ηλεκτρονίων

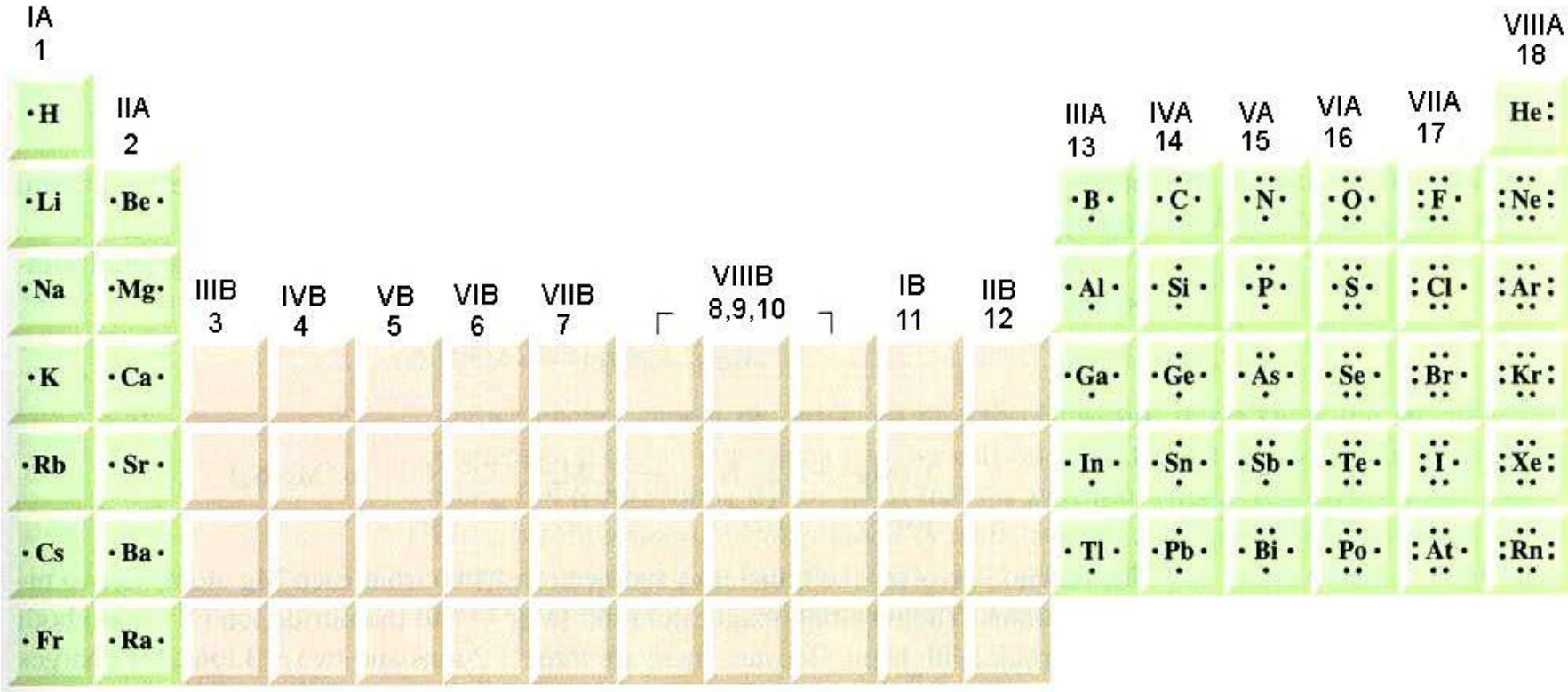
δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων

❖ 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.

**Cl—Cl** συντακτικός τύπος

# Ομοιοπολικός Δεσμός

- Για τα στοιχεία των κύριων ομάδων του Π.Π., ο αριθμός της ομάδας (με την παλιά αρίθμηση) συμπίπτει με τον αριθμό των ηλεκτρονίων σθένους των ατόμων.



# 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) + 4x7 (για τα τέσσερα Cl) = 32 συνολικά e- σθένους
- ✓ $NO_3^-$: 5 (για N) + 3x6 (για τα τρία O) + 1 (για αρνητικό φορτίο του ιόντος) = 24 συνολικά e- σθένους.
- ✓ $NH_4^+$: 5 (για N) + 4x1 (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 Η). Σε περίπτωση που υπάρχουν περισσότερα τους ενός ατόμου με δείκτη 1, τότε κεντρικό άτομο είναι το λιγότερο ηλεκτραρνητικό.

❖ για παράδειγμα:

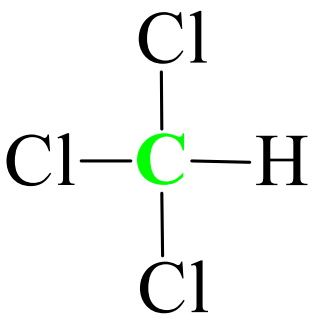
✓ $CHCl_3$: κεντρικό άτομο ο C, λόγω του ότι έχει δείκτη 1.

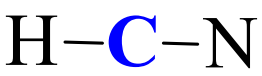
✓ HCN: κεντρικό άτομο ο C, λόγω του ότι έχει δείκτη 1 και είναι λιγότερο ηλεκτραρνητικό από το άζωτο.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Li 1,0 | Be 1,5 | B 2,0 | C 2,5 | N 3,0 | O 3,5 | F 4,0 |
| Na 0,9 | Mg 1,2 | Al 1,5 | Si 1,8 | P 2,1 | S 2,5 | Cl 3,0 |
| K 0,8 | Ca 1,0 | Ga 1,6 | Ge 1,8 | As 2,0 | Se 2,4 | Br 2,8 |
| Rb 0,8 | Ba 1,0 | In 1,7 | Sn 1,8 | Sb 1,9 | Te 2,1 | I 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-)



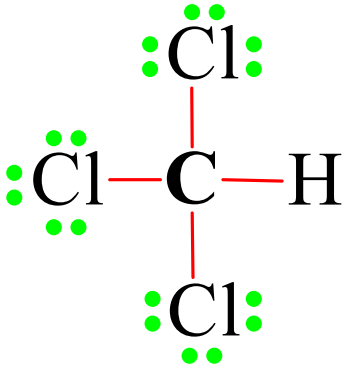
# Ομοιοπολικός Δεσμός

- **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- 4x2 = 8e-
---
18e-



# Ομοιοπολικός Δεσμός

- **Βήμα** 5: Αν μετά την τοποθέτηση των e- στα περιφερειακά άτομα περισσέψουν e-, τότε αυτά τοποθετούνται στο κεντρικό άτομο για να αποκτήσει οκτώ e-.

❖ για παράδειγμα:

✓ $HNO_2$:

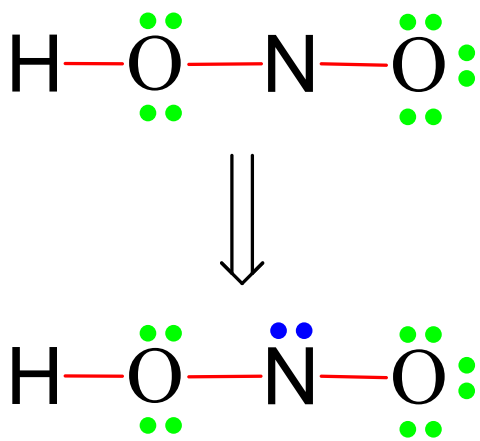
συνολικός αριθμός e- σθένους = 18e-
δεσμικά e- 3x2 = 6e- ⊖

---

12e-
μη δεσμικά e- 5x2 = 10e- ⊖

---

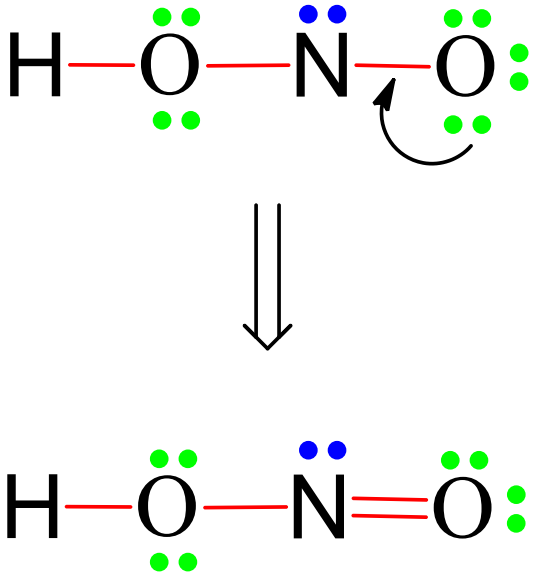
2e-



# Ομοιοπολικός Δεσμός

- **Βήμα** 6: Αν μετά την τοποθέτηση των περισσευούμενων 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:



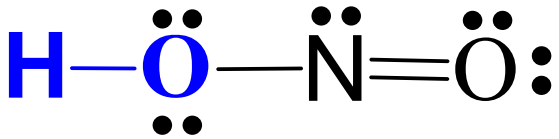
# Ομοιοπολικός Δεσμός

❖ **Κανόνες**:

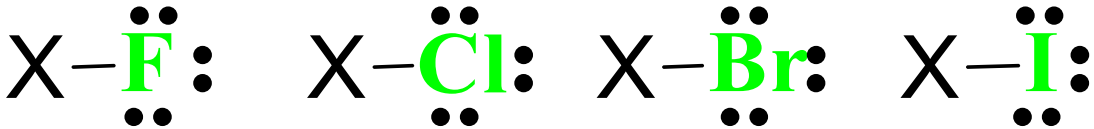
➢ Αν σε μία ένωση περιέχονται τα άτομα Η και Ο μεταξύ των διαφόρων ατόμων της ένωσης, και το Ο δεν είναι το κεντρικό άτομο, τότε συνήθως το Η συνδέεται με το περιφερειακό Ο και όχι με το κεντρικό άτομο.

❖ για παράδειγμα:

✓ $HNO_2$:



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

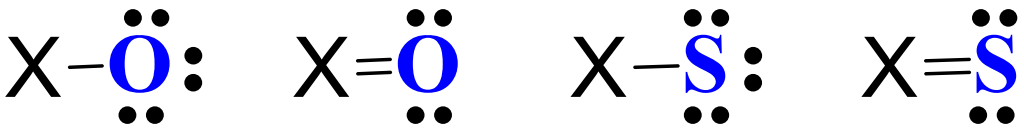


Όπου **X**, το κεντρικό άτομο.

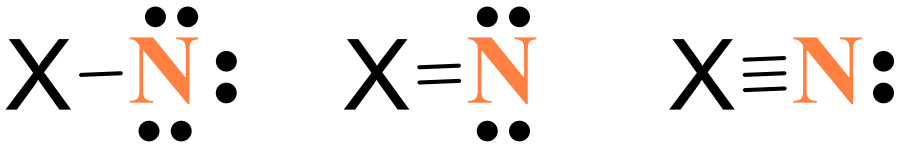
# Ομοιοπολικός Δεσμός

❖ **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.



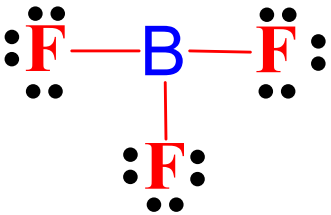
➢ Αν σε μία ένωση υπάρχει N ως περιφερειακό άτομο τότε το N μπορεί να σχηματίσει με το κεντρικό άτομο απλό, διπλό ή τριπλό δεσμό.



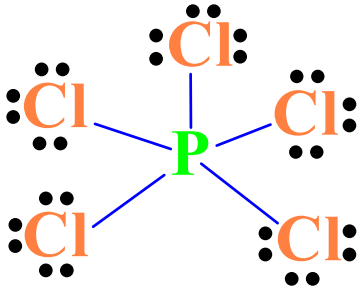
# Ομοιοπολικός Δεσμός

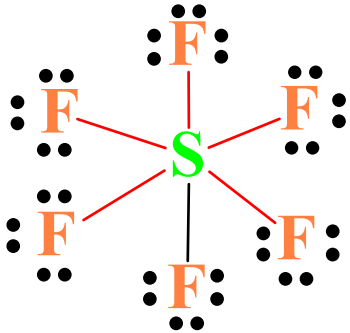
❖ **Αποκλίσεις από τον κανόνα της οκτάδας**:

➢ **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-.

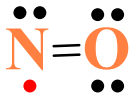


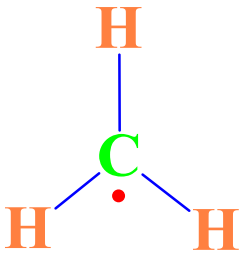



# Ομοιοπολικός Δεσμός

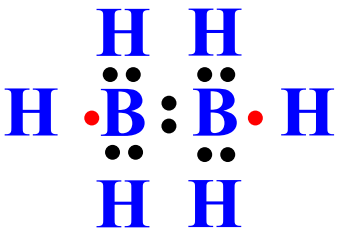
❖ **Αποκλίσεις από τον κανόνα της οκτάδας**:

➢ **Μόρια με περιττό αριθμό ηλεκτρονίων σθένους – ρίζες**: ενώσεις όπως το NO και το $CH_3$ 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. $H_2^+$, $B_2H_6$.



# 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)