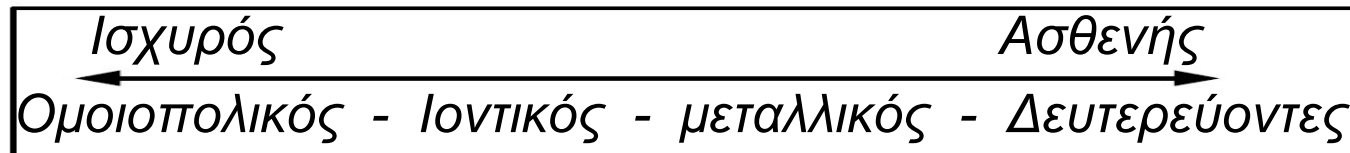
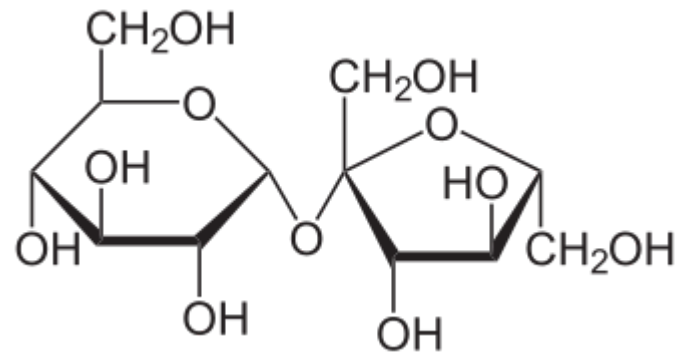
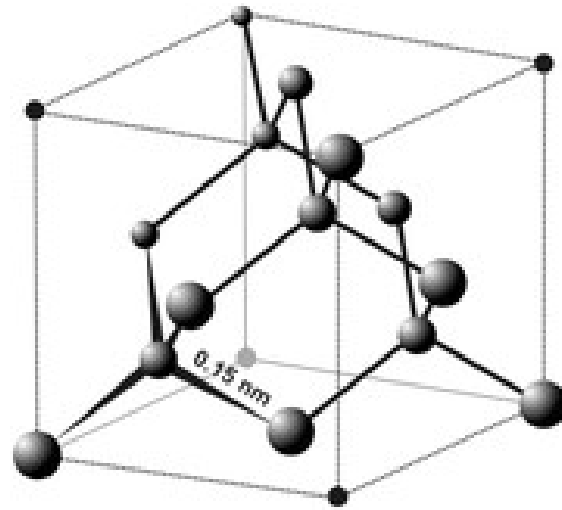


# Είδη Δεσμών

- ❖ Οι ιδιότητες των ενώσεων οφείλονται σε δυνάμεις που αναπτύσσονται ανάμεσα στα δομικά στοιχεία της ύλης (άτομα, μόρια και ιόντα)
- Οι δυνάμεις αυτές μπορεί να είναι ενδομοριακές, δηλαδή αναπτύσσονται μεταξύ των ατόμων ή ιόντων κατά τον σχηματισμό των χημικών ενώσεων
- διαμοριακές: αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων (π.χ. στα μόρια  $H_2O$ , κλπ.)
- ❖ Ανάλογα με τη φύση του δεσμού διακρίνονται τα ακόλουθα είδη δεσμών:
  - Ιοντικός δεσμός ή ετεροπολικός
  - Ομοιοπολικός δεσμός
  - Μεταλλικός δεσμός
  - Διαμοριακοί δεσμοί: δεσμός υδρογόνου, δυνάμεις Van der Waals και δυνάμεις London





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

➤  $\Delta\chi = 0 \Rightarrow$  καθαρά ομοιοπολικός δεσμός

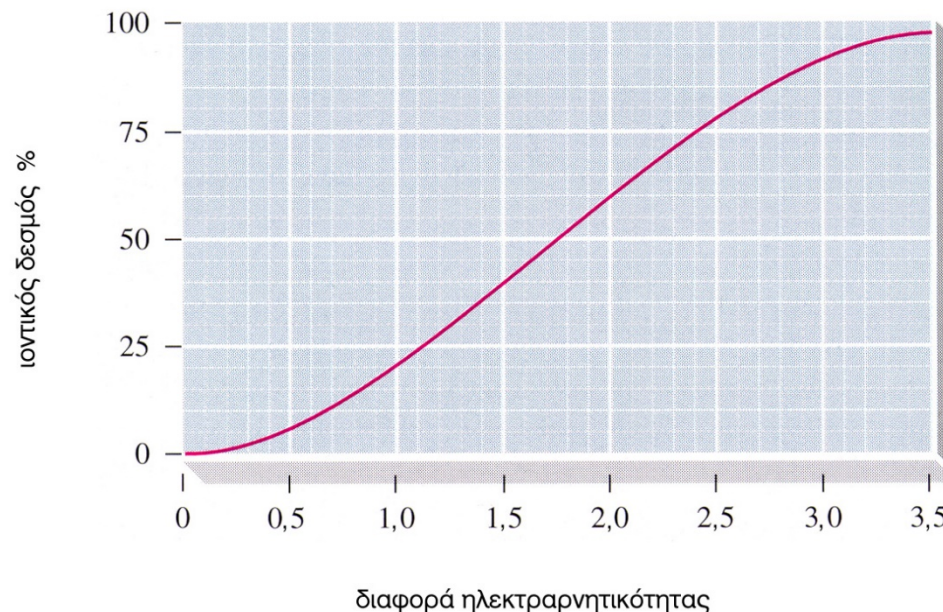
➤  $0 < \Delta\chi < 1,7 \Rightarrow$  πολωμένος (ή πολικός) ομοιοπολικός δεσμός

➤  $\Delta\chi > 1,7 \Rightarrow$  ιοντικός δεσμός

# Ποσοστό Ιοντικού Χαρακτήρα

- Οι δεσμοί μεταξύ ατόμων είναι από καθαρώς ιοντικοί έως εντελώς ομοιοπολικοί και αυτό εξαρτάται από τις ηλεκτροαρνητικότητες των ατόμων.
- Το ποσοστό του ιοντικού χαρακτήρα ενός δεσμού μεταξύ δύο ατόμων A και B (όπου A είναι το πιο ηλεκτροαρνητικό) δίνεται από τη σχέση:

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



# Ποσοστό Ιοντικού Χαρακτήρα

- % ιοντικού χαρακτήρα αυξάνει με την αύξηση της διαφοράς στην ηλεκτροαρνητικότητα των στοιχείων

IA																	0				
H 2.1																	He -				
Li 1.0	IIA Be 1.5															III A B 2.0	IV A C 2.5	V A N 3.0	VIA O 3.5	VII A F 4.0	Ne -
Na 0.9	Mg 1.2	III B	IV B	V B	VIB	VII B	VIII			IB	IIB	III A Al 1.5	IV A Si 1.8	V A P 2.1	VIA S 2.5	VII A Cl 3.0	Ar -				
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	Kr -				
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	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																			

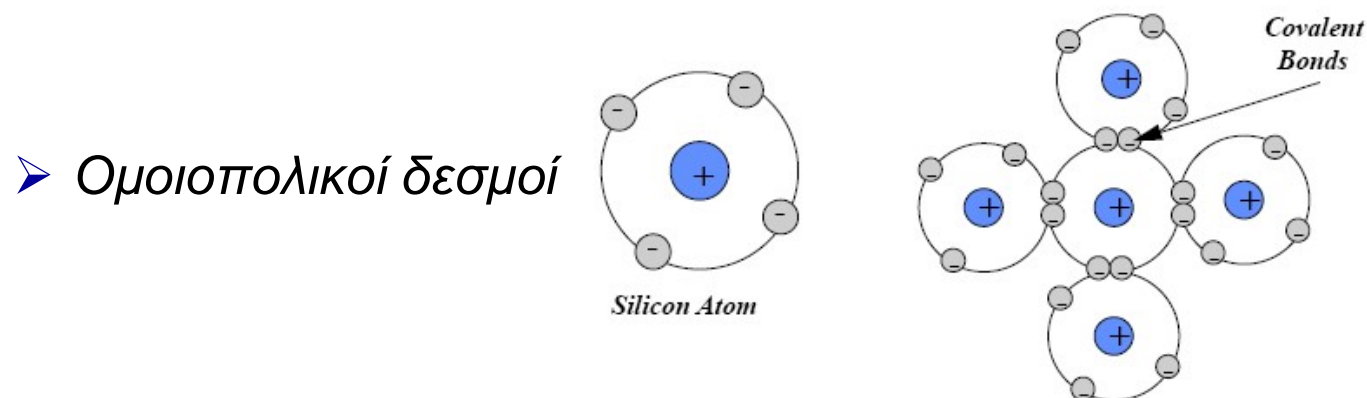
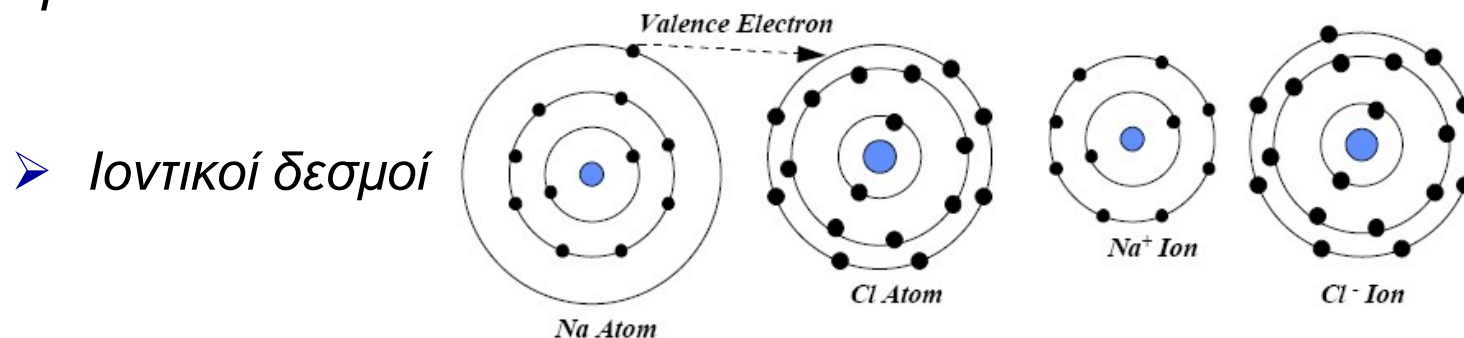
Υλικό

% Ιοντικός χαρακτήρας

CaF <sub>2</sub>	89
MgO	73
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	63
SiO <sub>2</sub>	51
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	30
SiC	12

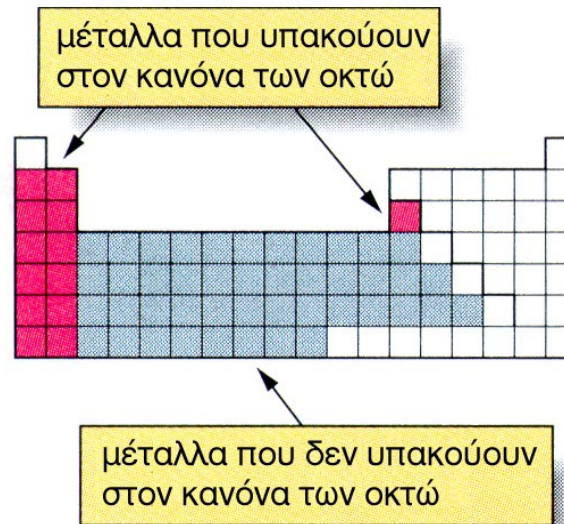
# Ηλεκτρονιακή Θεωρία Σθένους (Θεωρία Kossel)

- Τα άτομα που συμμετέχουν στη δημιουργία δεσμών *τείνουν να αποκτήσουν σταθερή δομή ευγενούς αερίου* (συμπληρωμένη στιβάδα σθένους με οκτώ ηλεκτρόνια) μέσω αποβολής, πρόσληψης ή αμοιβαίας συνεισφοράς ηλεκτρονίων. Εξαίρεση αποτελεί η στιβάδα K, η οποία συμπληρώνεται με 2 ηλεκτρόνια.



# Αδυναμίες της Ηλεκτρονιακής Θεωρίας Σθένους

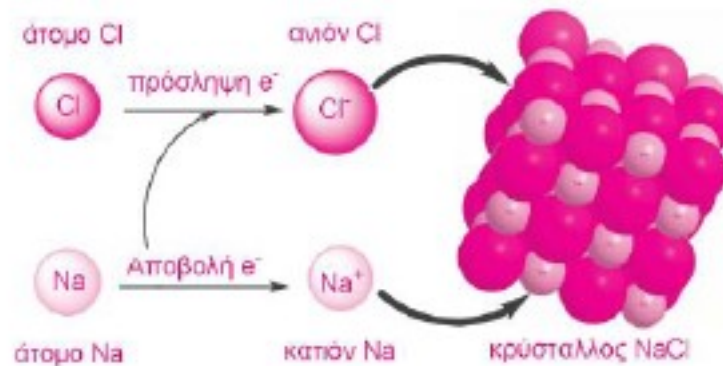
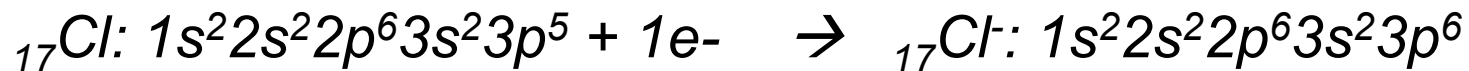
- ❖ Ο κανόνας της οκτάδας δεν μπορεί να εφαρμοστεί επιτυχώς για τα στοιχεία μετάπτωσης καθώς και για τα μέταλλα που ακολουθούν τα στοιχεία μετάπτωσης. Έτσι, τα μοναδικά μέταλλα τα οποία υπακούουν στον κανόνα των οκτώ είναι:





# Ιοντικός Δεσμός

- ❖ Ο ιοντικός δεσμός είναι ηλεκτροστατικής φύσης και αναπτύσσεται μεταξύ ανιόντων και κατιόντων στο κρυσταλλικό πλέγμα της ένωσης
- ❖ Παράδειγμα σχηματισμού της ιοντικής ένωσης NaCl

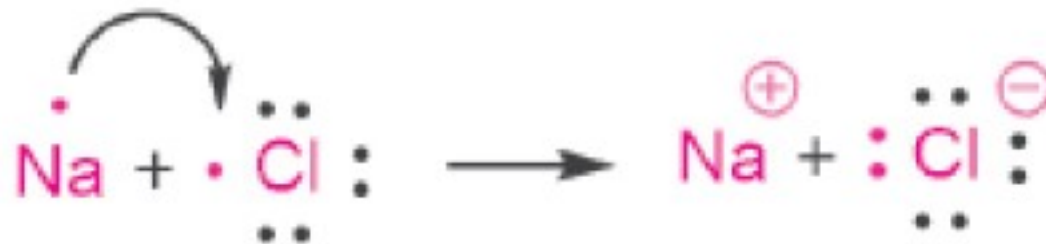


- Ηλεκτροστατικές δυνάμεις αναπτύσσονται μεταξύ των ιόντων Na<sup>+</sup> και Cl<sup>-</sup> (ιοντικός δεσμός) και σχηματισμός της κρυσταλλικής ένωσης NaCl.



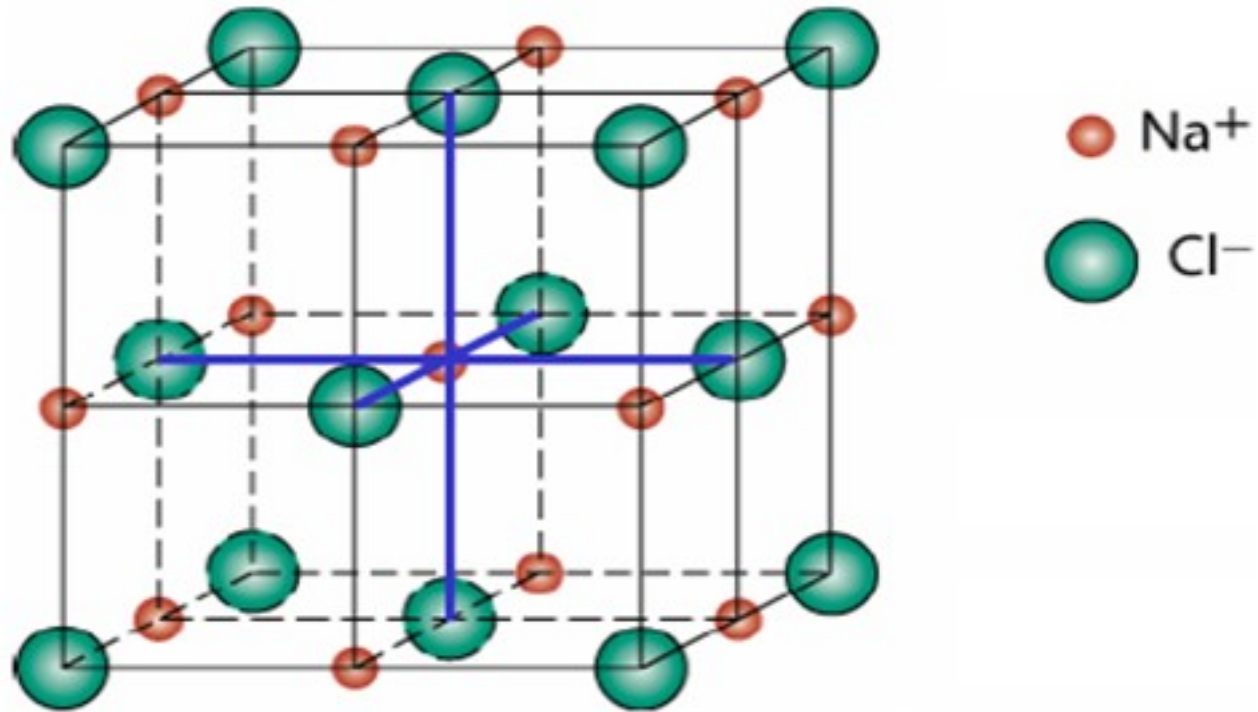
# Ιοντικός δεσμός

- ❖ Αναπαράσταση του ιοντικού δεσμού με βάση το συμβολισμό κατά Lewis:
- ❖ Σύμφωνα με τη θεωρία Lewis, τα ηλεκτρόνια σθένους του κάθε ατόμου τοποθετούνται γύρω του με τη μορφή κουκίδων



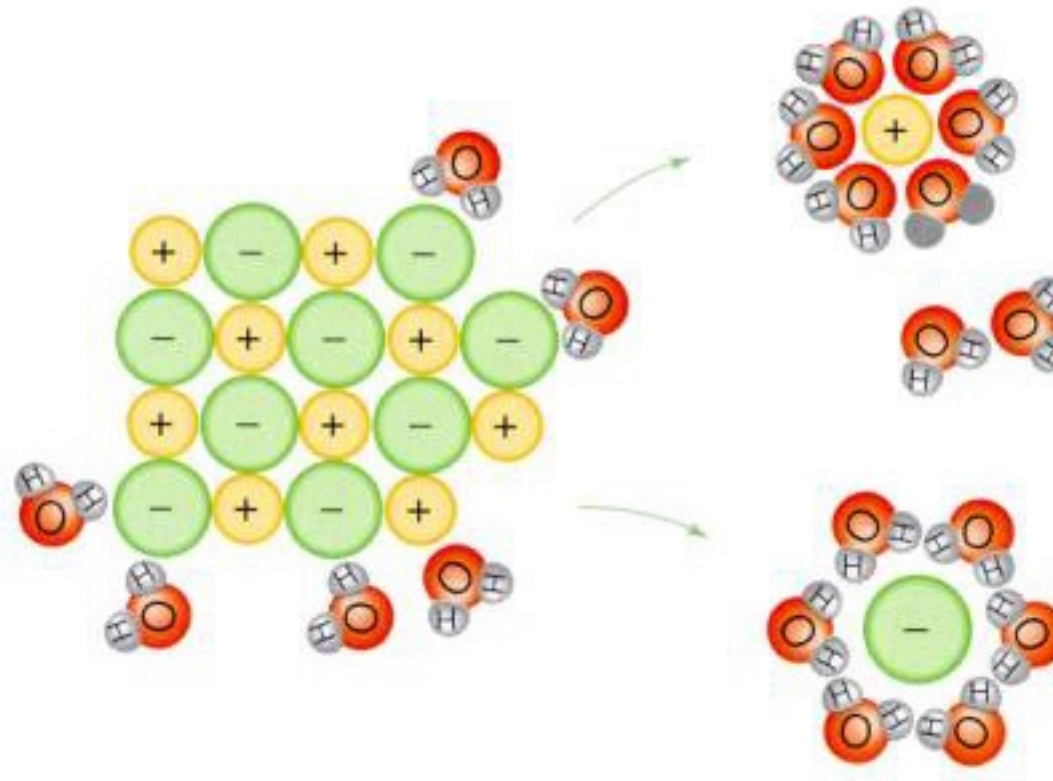
# Ιοντικός Δεσμός

- ❖ ΣΤΙΣ ΙΟΝΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΔΕΝ ΥΠΆΡΧΕΙ Η ΕΝΝΟΙΑ ΤΟΥ ΜΟΡΙΟΥ



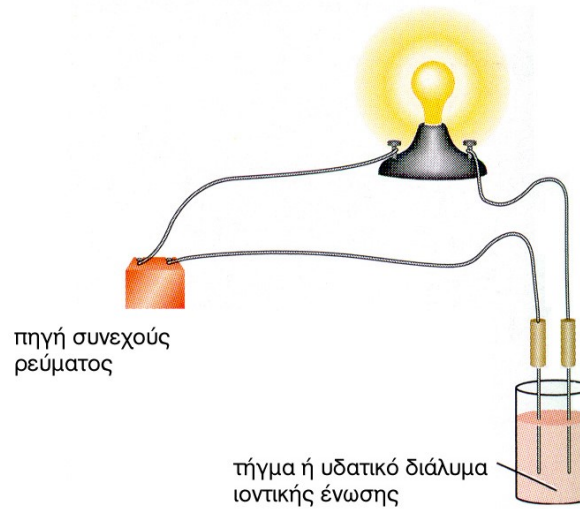
# Ιοντικός Δεσμός

- ❖ Πολλές ιοντικές ενώσεις είναι ευδιάλυτες στο νερό ή σε πολικούς διαλύτες



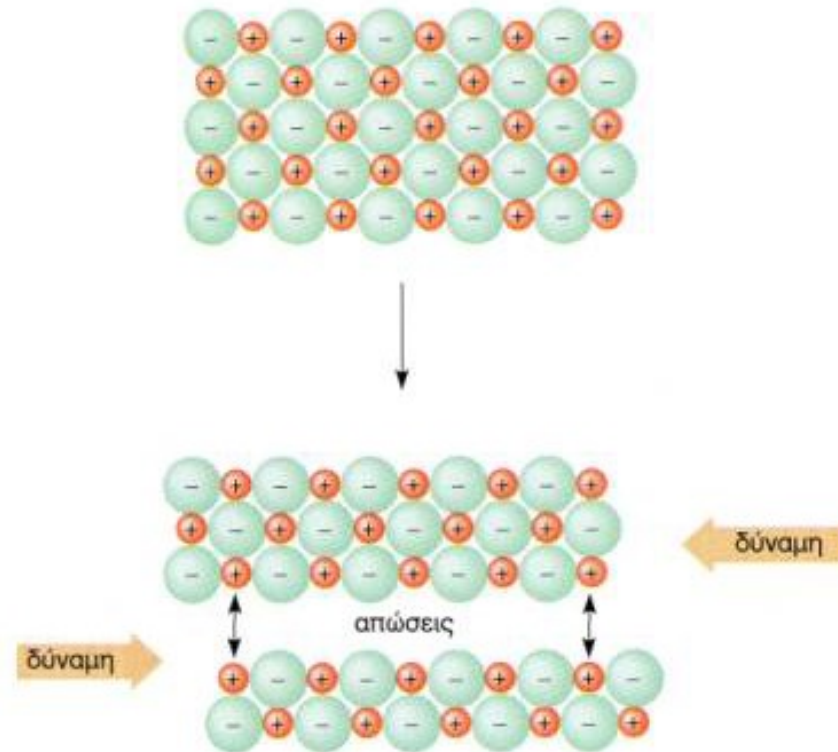
# Ιοντικός Δεσμός

- ❖ Τα τήγματα τους και τα υδατικά τους διαλύματα έχουν μεγάλη αγωγιμότητα



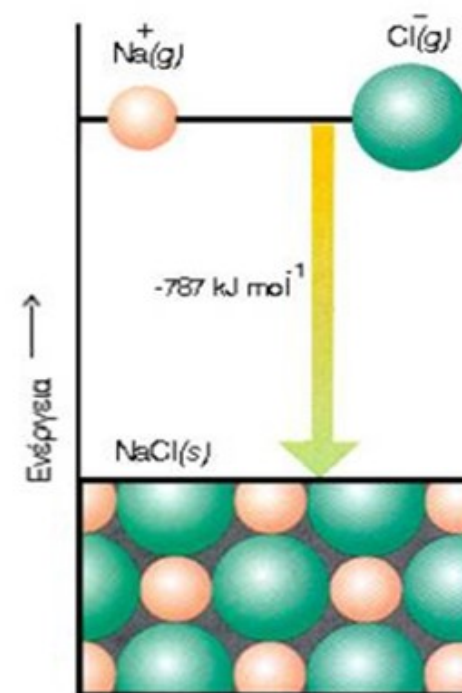
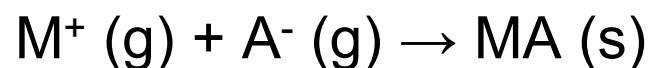
# Ιοντικός Δεσμός

- ❖ Οι ιοντικοί τους κρύσταλλοι είναι συνήθως πολύ σκληροί και εύθραστοι, και όχι ελατοί και όλκιμοι όπως είναι οι κρύσταλλοι των μετάλλων



# Ιοντικός δεσμός

- ❖ Ο σχηματισμός της ιοντικής ένωσης θα πρέπει να συνοδεύεται από ελάττωση της συνολικής ενέργειας του συστήματος δηλ. θα πρέπει να είναι εξώθερμη διαδικασία
- ❖ Ενωτική Ενέργεια Κρυσταλλικού Πλέγματος  $U$  (Lattice Energy)
  - καλείται η ενέργεια που ελευθερώνεται κατά την δημιουργία 1 mol ιοντικής ένωσης από τα ιόντα που βρίσκονται στην αέρια κατάσταση, όταν δηλαδή φέρονται τα ιόντα από άπειρη απόσταση στο κρυσταλλικό πλέγμα



# Ιοντικός Δεσμός

- ❖ Θεωρητικός προσδιορισμός της ενωτικής ενέργειας του κρυσταλλικού πλέγματος  $U$  από την εξίσωση Born-Landé:

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

- Όπου  $N_A$  ο αριθμός *Avogadro*
- $A$ , η *σταθερά Madelung* που καθορίζεται από τη γεωμετρία του κρυσταλλικού πλέγματος
- $Z^+$  και  $Z^-$ , το *φορτίο* των θετικών και αρνητικών ιόντων
- $e$ , το *στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο*,  $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
- $r_0$ , το *μήκος του ιοντικού δεσμού*
- $\epsilon_0$ , η *διηλεκτρική σταθερά του κενού*,  $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}$
- $n$ , ο *εκθέτης του Born*, που παίρνει τιμές από 5 έως 12 ανάλογα με το μέγεθος των ιόντων.



# Ιοντικός Δεσμός

- Σταθερές Madelung ( $A$ ) για μερικά κοινά κρυσταλλικά πλέγματα

Τύπος δομής	Αριθμός ένταξης	$A$
NaCl	6:6	1,748
CsCl	8:8	1,763
$\beta$ -ZnS (σφαλερίτης / κυβικό)	4:4	1,638
$\alpha$ -ZnS (βουρτσιτής / εξαγωνικό)	4:4	1,641
CaF <sub>2</sub> (φθορίτης)	8:4	2,519
TiO <sub>2</sub> (ρουτίλιο)	6:3	2,408
TiO <sub>2</sub> (ανατάσης)	6:3	2,400
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (κορούνδιο)	6:4	4,172

# Ιοντικός Δεσμός

➤ Τιμές εκθέτη του Born για μια ιοντική ένωση της μορφής MA

Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση ιοντικής ένωσης $[M^{m+}][A^{m-}]$ , όπου $m = 1, 2$	Παραδείγματα ιόντων	n
[He][He]	H <sup>-</sup> , Li <sup>+</sup>	5
[Ne][Ne]	F <sup>-</sup> , O <sup>2-</sup> , Na <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup>	7
[Ar][Ar] ή [3d <sup>10</sup> ][Ar]	Cl <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup> , K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Cu <sup>+</sup>	9
[Kr][Kr] ή [4d <sup>10</sup> ][Kr]	Br, Rb <sup>+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup>	10
[Xe][Xe] ή [5d <sup>10</sup> ][Xe]	I <sup>-</sup> , Cs <sup>+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Au <sup>+</sup>	12

# Ιοντικός Δεσμός

- ❖ Όταν είναι άγνωστη η κρυσταλλική δομή μίας ένωσης, τότε είναι δυνατό να προσδιοριστεί κατ' εκτίμηση η ενέργεια του πλέγματος με βάση την εξίσωση:

$$U = \frac{1,21 \cdot 10^5 \cdot v \cdot Z^+ Z^-}{r_o} \left(1 - \frac{34,5}{r_o}\right)$$

Όπου,

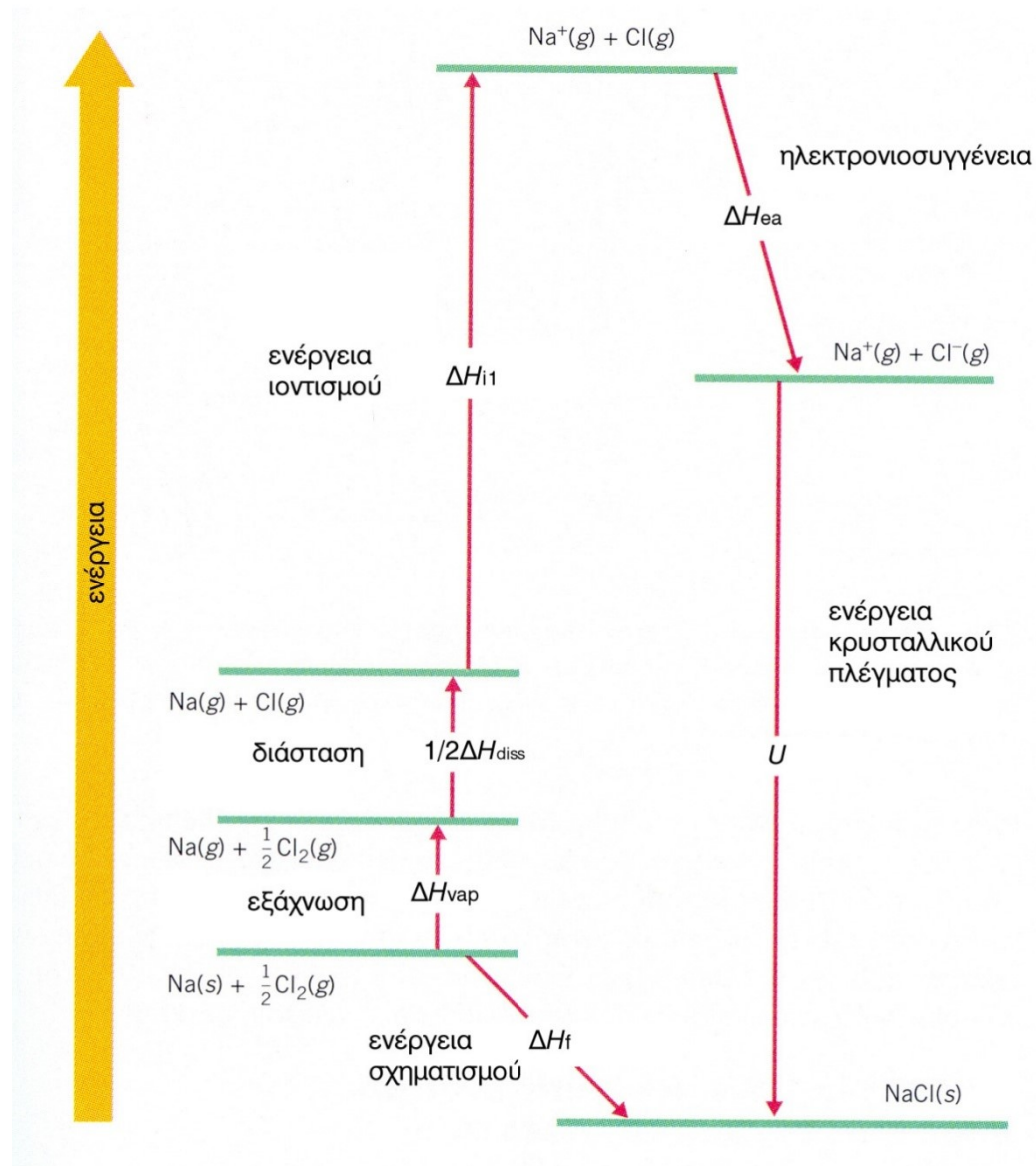
- $Z^+$  και  $r^+$  το φορτίο και η ακτίνα του κατιόντος
- $Z^-$  και  $r^-$  το φορτίο και η ακτίνα του ανιόντος
- $r_o = r^+ + r^-$  εκφρασμένο σε pm
- $v$ : ο αριθμός των ιόντων στο «μοριακό τύπο» της ένωσης
- $U$ : η ενέργεια του πλέγματος εκφρασμένη σε  $\text{KJ mol}^{-1}$

# Ιοντικός Δεσμός

- ❖ Ο άμεσος προσδιορισμός της ενωτικής ενέργειας του κρυσταλλικού πλέγματος  $U$  από την εξίσωση Born-Lande απαιτεί δύσκολους υπολογισμούς, καθώς επίσης θα πρέπει να είναι γνωστή η κρυσταλλική δομή της ιοντικής ένωσης.
- ❖ Αντί του άμεσου προσδιορισμού, μπορεί εύκολα να υπολογιστεί έμμεσα η  $U$  από τον κύκλο Born-Haber που βασίζεται από τα αξιώματα της αρχικής και τελικής κατάστασης (νόμος του Hess) σύμφωνα με τον οποίο:
  - Η ενέργεια που εκλύεται ή απορροφάται κατά τη μετάβαση από μια αρχική κατάσταση σε μία τελική, είναι ανεξάρτητη από τη διαδρομή που θα ακολουθηθεί προκειμένου να επιτευχθεί η μεταβολή αυτή.

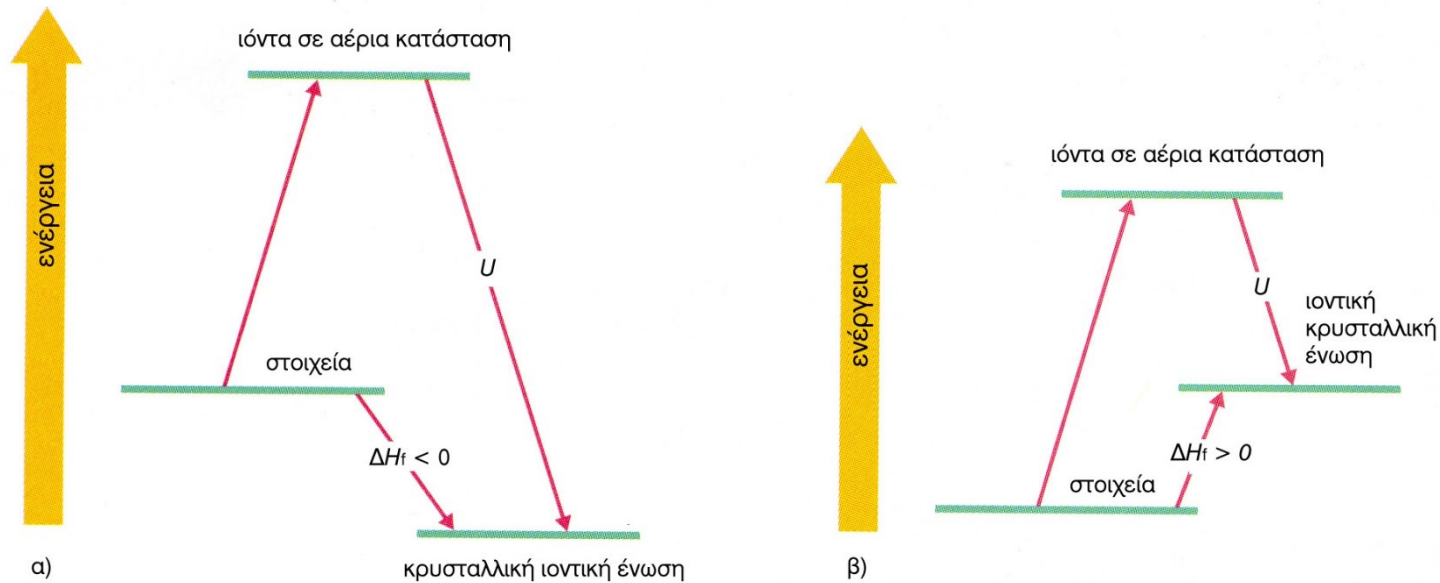
# Ιοντικός Δεσμός

## ❖ κύκλος Born-Haber



# Ιοντικός Δεσμός

## ❖ κύκλος Born-Haber



α) **ενέργεια κρυσταλλικού πλέγματος,  $U$ , υψηλή και υπερκαλύπτει τις ενεργειακές απαιτήσεις για σχηματισμό των αερίων ιόντων.**

β) **ενέργεια πλέγματος μικρή και δεν καλύπτει τις ενεργειακές απαιτήσεις για σχηματισμό των αερίων ιόντων.**

## Ασκήσεις

Να σχεδιάσετε χωρίς να κάνετε υπολογισμούς, τον κύκλο Born-Haber για την ένωση  $\text{CsCl}$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Να σχεδιάσετε τον κύκλο Born-Haber της ένωσης  $\text{SrCl}_2$  και να υπολογίσετε την ενωτική ενέργεια του κρυσταλλικού πλέγματος του. Δίνονται:

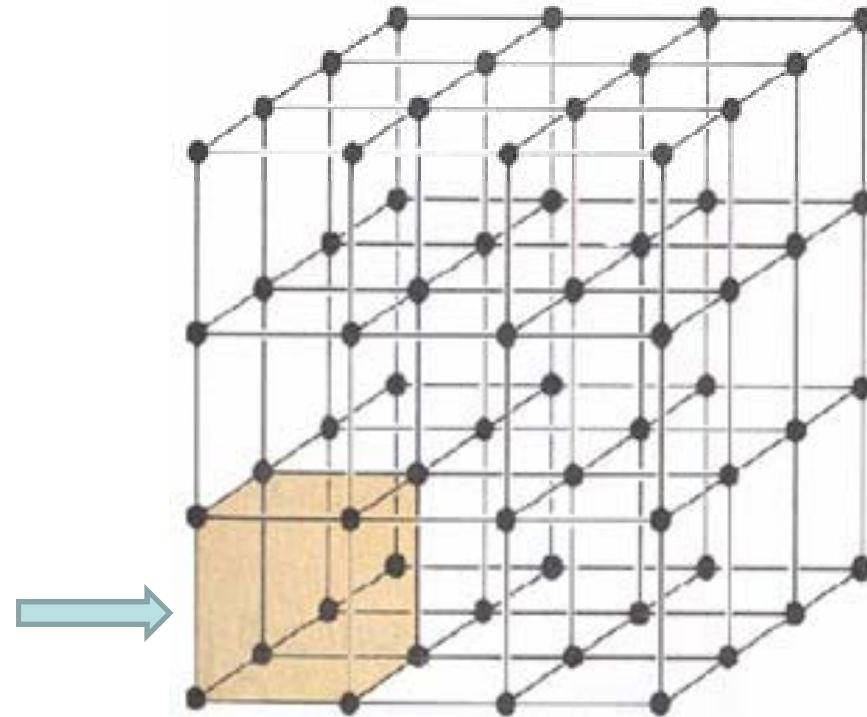
Ενθαλπία σχηματισμού $\text{SrCl}_2$	-828	KJ/mol
Ενθαλπία εξάχνωσης Sr	+164	KJ/mol
Ενέργεια πρώτου ιοντισμού Sr	+540	KJ/mol
Ενέργεια δεύτερου ιοντισμού Sr	+1064	KJ/mol
Ενέργεια διάστασης του $\text{Cl}_2$	+242	KJ/mol
Πρώτη ενθαλπία δέσμευσης $e^-$ του Cl	-349	KJ/mol



# Κρυσταλλικά Πλέγματα

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

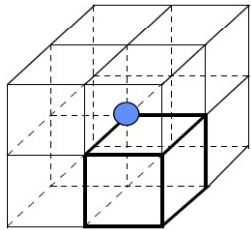
❖ Το μικρότερο τμήμα του κρυσταλλικού πλέγματος το οποίο διατηρεί όλα τα χαρακτηριστικά του όλου πλέγματος ονομάζεται **μοναδιαία κυψελίδα**.



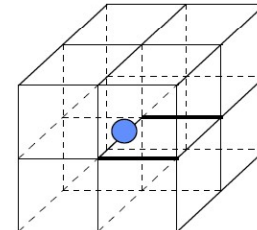
# Κρυσταλλικά Πλέγματα

- **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

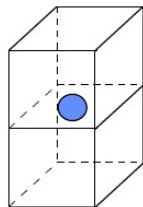
- Το ιόν να βρίσκεται σε κορυφή της μοναδιαίας κυψελίδας



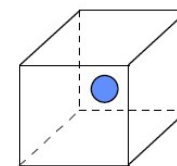
- Το ιόν να βρίσκεται σε ακμή της μοναδιαίας κυψελίδας



- Το ιόν να βρίσκεται σε έδρα της μοναδιαίας κυψελίδας

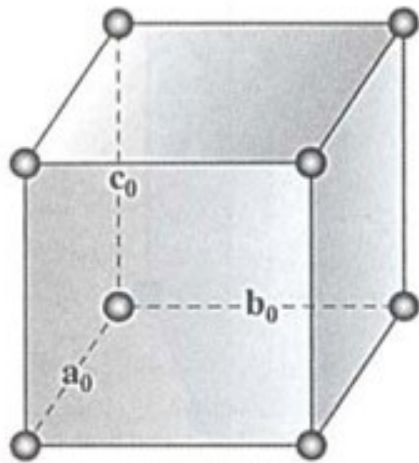


- Το ιόν να βρίσκεται στο κέντρο της μοναδιαίας κυψελίδας

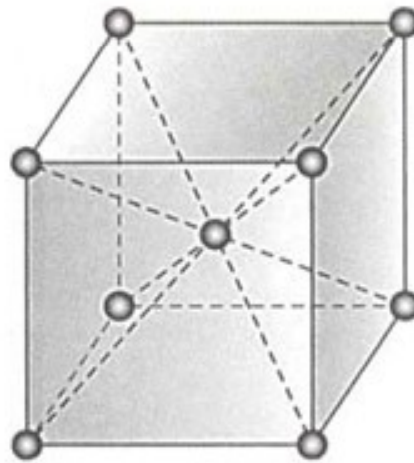


# Κρυσταλλικά Πλέγματα

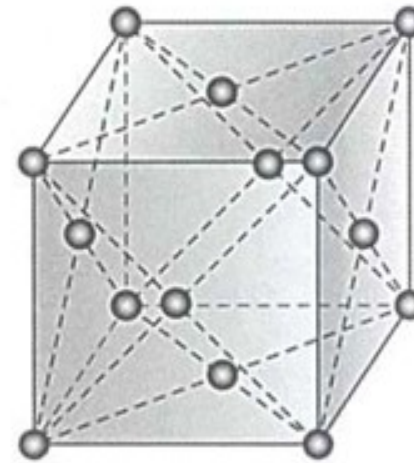
- Το **κυβικό σύστημα** περιλαμβάνει τρία κρυσταλλικά πλέγματα: α) το απλό (sc), β) το χωροκεντρωμένο (bcc) και γ) το εδροκεντρωμένο (fcc).



sc



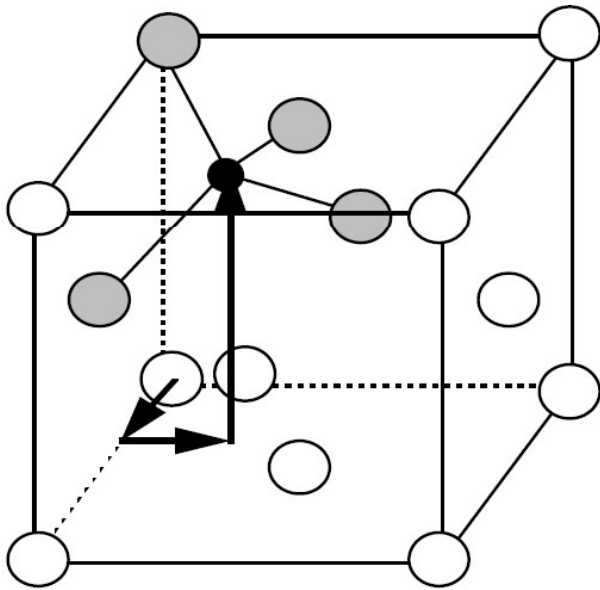
bcc



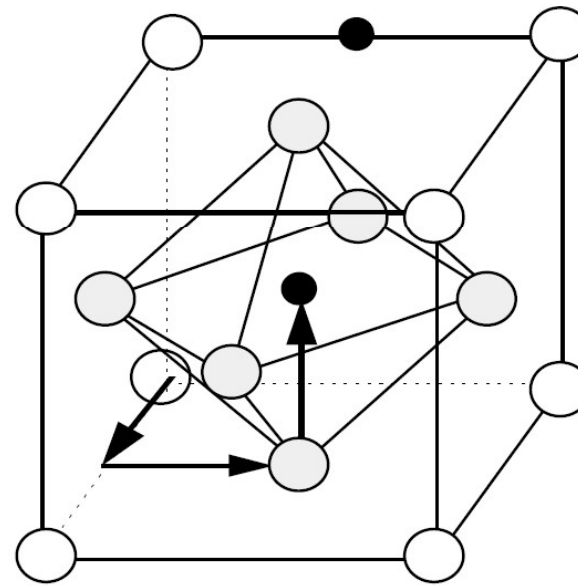
fcc

# Θέσεις Παρεμβολής

❖ Τετραεδρικές θέσεις παρεμβολής σε *fcc*

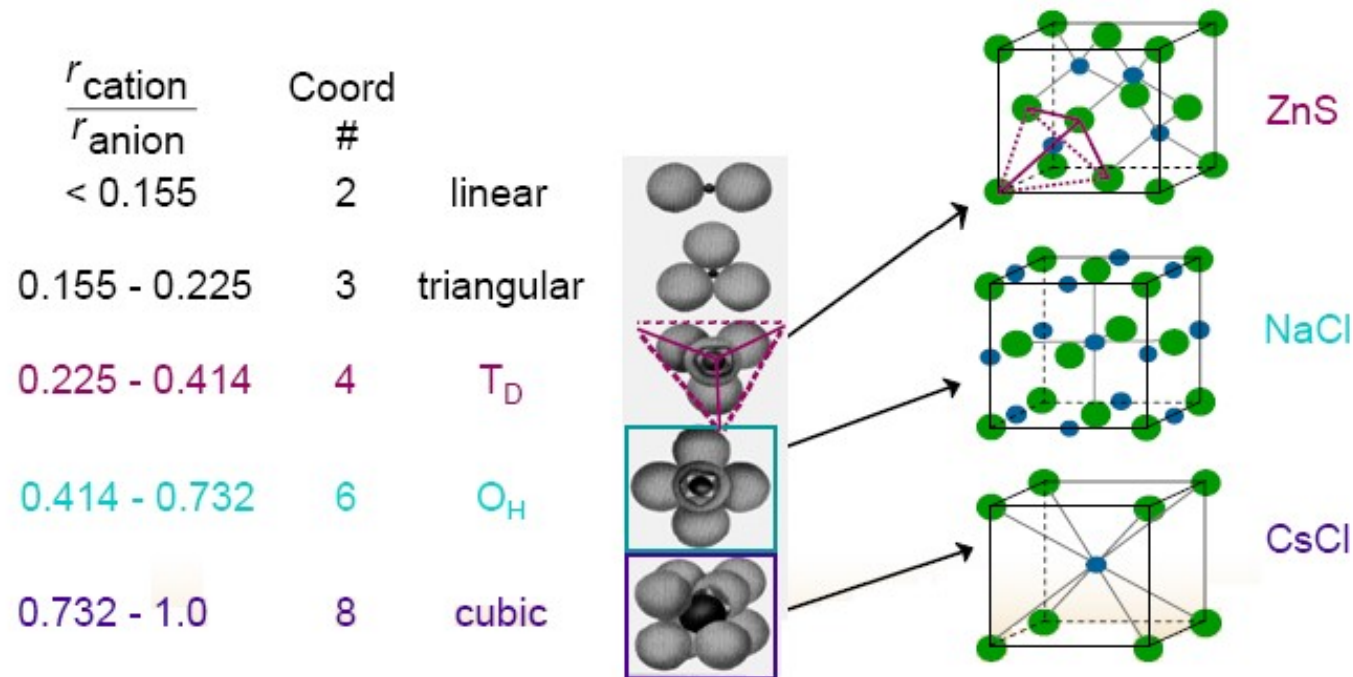


❖ Οκταεδρικές θέσεις παρεμβολής σε *fcc*



# Πρόβλεψη της γεωμετρίας του κρυσταλλικού πλέγματος

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



# 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:

$$\frac{r_{M^+}}{r_{A^-}} = \frac{Z_A^*}{Z_M^*}$$




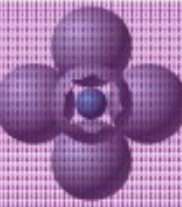

# Πρόβλεψη κρυσταλλικής δομής

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

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

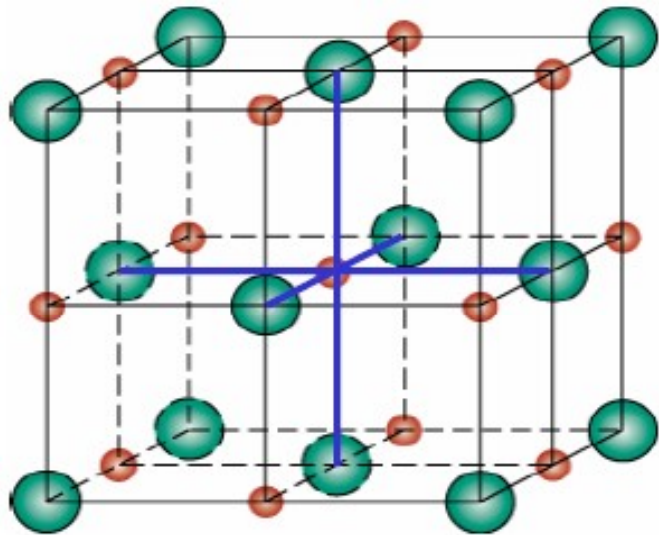
$$\frac{r_{\text{cation}}}{r_{\text{anion}}} = \frac{0.077}{0.140} = 0.550$$

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	



# Δομή NaCl - AX (Ορυκτού Άλατος)



● Na<sup>+</sup>  $r_{\text{Na}} = 0.102 \text{ nm}$

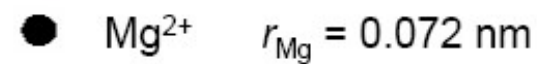
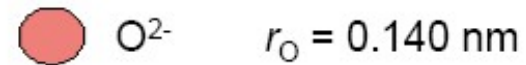
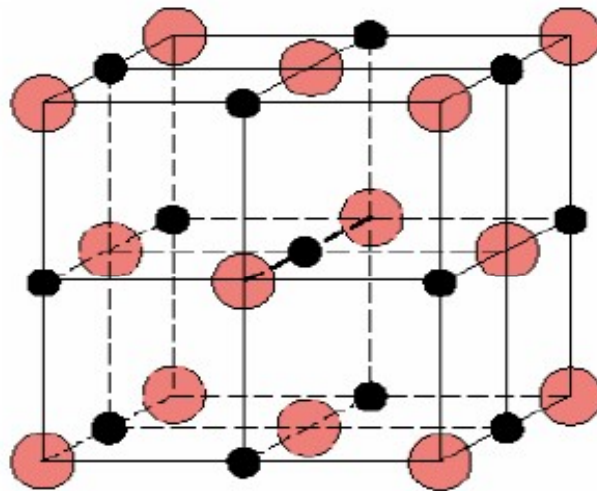
● Cl<sup>-</sup>  $r_{\text{Cl}} = 0.181 \text{ nm}$

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

*Τα κατιόντα προτιμούν  $O_H$  θέσεις*

# Δομή MgO – AX

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



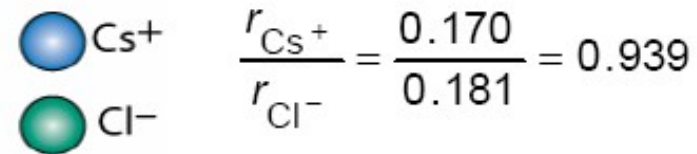
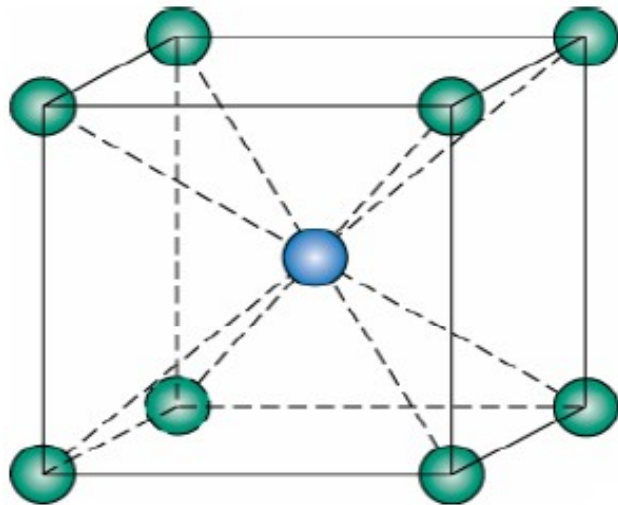
$$r_{\text{Mg}}/r_{\text{O}} = 0.514$$

Τα κατιόντα προτιμούν  $O_{\text{H}}$  θέσεις

Έτσι κάθε  $\text{Mg}^{2+}$  έχει 6 γειτονικά  $\text{O}^{2-}$

Άλλες ενώσεις με παρόμοια δομή: MnS, LiF και FeO

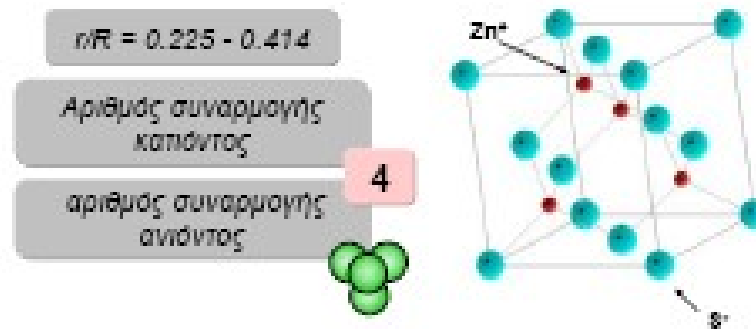
## Δομή CsCl – AX



*Τα κατιόντα προτιμούν κυβικές θέσεις*

*Έτσι κάθε Cs<sup>+</sup> έχει 8 γειτονικά ανιόντα Cl<sup>-</sup>*

# 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

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

- ❖ Αντίστοιχα για το  $\text{Al}^{3+}$  η πυκνότητα φορτίου υπολογίζεται ίση με  $364 \text{ C mm}^{-3}$ , άρα έχει μεγαλύτερη ικανότητα να προκαλεί πολωσιμότητα σε ένα ανιόν από ότι το  $\text{Na}^+$ . Γι' αυτό και τα άλατα του  $\text{Al}^{3+}$  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  $_{11}\text{Na}$ ,  $_{29}\text{Cu}$ .

$\text{NX}_2$ ,  $\text{MX}$  ποια από τις 2 ενώσεις είναι περισσότερο ιοντική και γιατί;

Ποιες ενώσεις είναι περισσότερο ιοντικές και γιατί;

