Κεφάλαιο 9

Ιοντικός και Ομοιοπολικός Δεσμός

Απόστολος Κ. Ρίζος

Καθηγητής Τμήματος Χημείας
Πανεπιστημίου Κρήτης

e-mail: rizos@chemistry.uoc.gr, rizos@iesl.forth.gr

Web: http://www.chemistry.uoc.gr/biopolymers/ax.htm

Γραφείο: Γ206

The Nobel Prize in Chemistry 2014

Photo: Matt Staley/HHMI

Eric Betzig

Prize share: 1/3

© Bernd Schuller, Max-Planck-Institut

Stefan W. Hell

Prize share: 1/3

Photo: K. Lowder via Wikimedia Commons, CC-BY-SA-3.0

William E. Moerner

Prize share: 1/3

The Nobel Prize in Chemistry 2014 was awarded jointly to Eric Betzig, Stefan W. Hell and William E. Moerner *"for the development of super-resolved fluorescence microscopy"*.

ERIC BETZIG

U.S. citizen. Born 1960 in Ann Arbor, MI, USA. Ph.D. 1988 from Cornell University, Ithaca, NY, USA. Group Leader at Janelia Research Campus, Howard Hughes Medical Institute, Ashburn, VA, USA.

http://janelia.org/lab/betzig-lab

STEFAN W. HELL

German citizen. Born 1962 in Arad, Romania. Ph.D. 1990 from the University of Heidelberg, Germany. Director at the Max Planck Institute for Biophysical Chemistry, Göttingen, and Division head at the German Cancer Research Center, Heidelberg, Germany.

www3.mpibpc.mpg.de/groups/hell

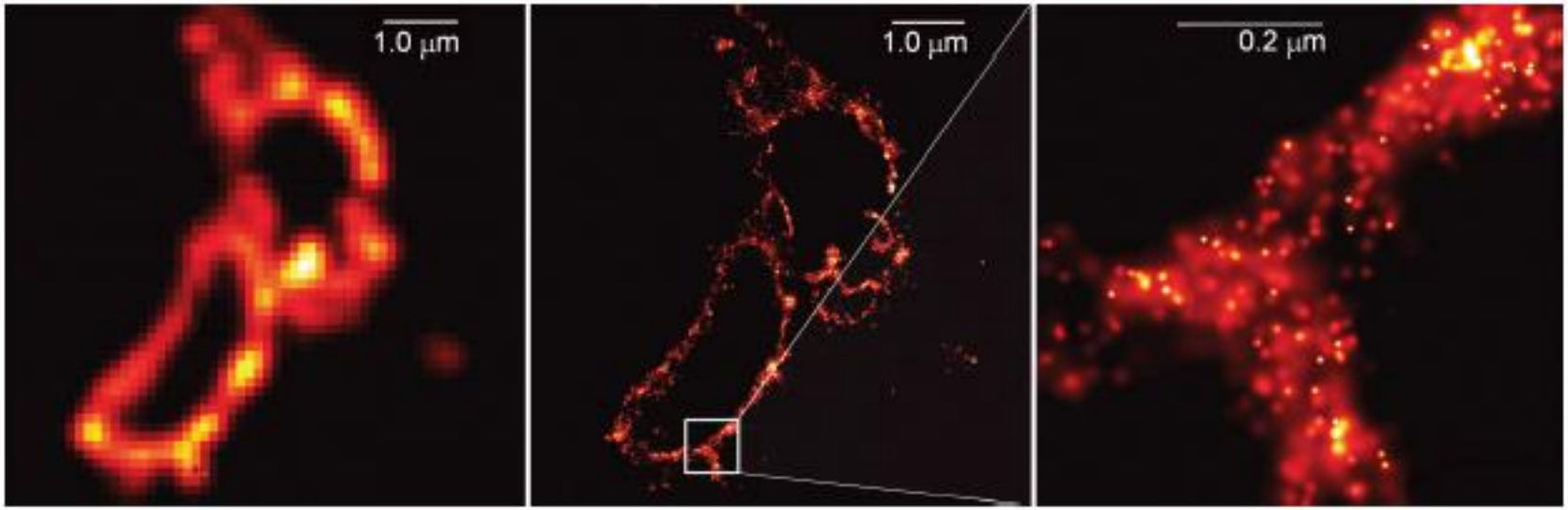
WILLIAM E. MOERNER

U.S. citizen. Born 1953 in Pleasanton, CA, USA. Ph.D. 1982 from Cornell University, Ithaca, NY, USA. Harry S. Mosher Professor in Chemistry and Professor, by courtesy, of Applied Physics at Stanford University, Stanford, CA, USA.

http://web.stanford.edu/group/moerner

The Nobel Prize in Chemistry 2014

- Eric Betzig, Stefan W. Hell and William E. Moerner are awarded the Nobel Prize in Chemistry 2014
  - for having bypassed a presumed scientific limitation stipulating that an optical microscope can never yield a resolution better than 0.2 micrometres.
- Using the fluorescence of molecules,
  - scientists can now monitor the interplay between individual molecules inside cells;
  - they can observe disease-related proteins aggregate and they can track cell division at the nanolevel.



http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2014/popular-chemistryprize2014.pdf

Χημικός Δεσμός Ι

<u>Στόχος μας:</u>

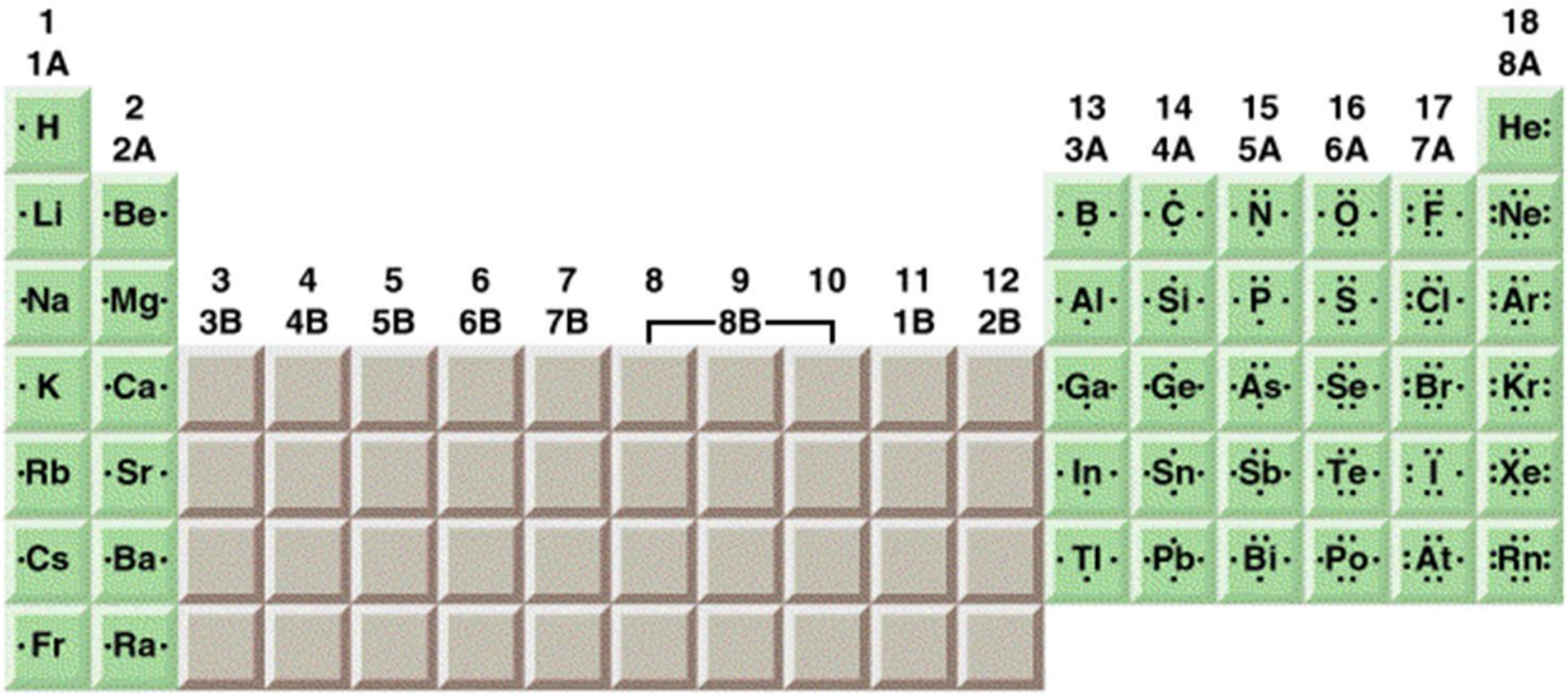
Η περιγραφή και κατανόηση
των αλληλεπιδράσεων
μεταξύ ατόμων και μορίων

Σύμβολα Lewis

Το σύμβολο ενός ατόμου ή ιόντος, στο οποίο τα ηλεκτρόνια της στιβάδας σθένους παρίστανται με τελείες γύρω από το σύμβολο του στοιχείου

- Π.χ. :
  - Na·
  - :Cl·
  - ·C·
  - ·Al

Σύμβολα Lewis

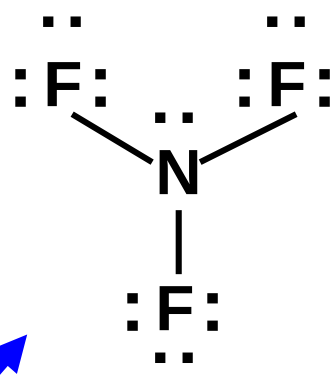


Σύμβολα Lewis

Στοιχείο	Ηλεκτρ. Διαμόρφωση	Σύμβολο Lewis	Στοιχείο	Ηλεκτρ. Διαμόρφωση	Σύμβολο Lewis
Li	$[He]2s^1$	Li·	Na	$[Ne]3s^1$	Na·
Be	$[He]2s^2$	·Be·	Mg	$[Ne]3s^2$	·Mg·
B	$[He]2s^22p^1$	·$\dot{B}$·	Al	$[Ne]3s^23p^1$	·$\dot{Al}$·
C	$[He]2s^22p^2$	·$\dot{C}$·	Si	$[Ne]3s^23p^2$	·$\dot{Si}$·
N	$[He]2s^22p^3$	·$\dot{N}$:	P	$[Ne]3s^23p^3$	·$\dot{P}$:
O	$[He]2s^22p^4$	:$\dot{O}$:	S	$[Ne]3s^23p^4$	:$\dot{S}$:
F	$[He]2s^22p^5$	·$\ddot{F}$:	Cl	$[Ne]3s^23p^5$	·$\ddot{Cl}$:
Ne	$[He]2s^22p^6$	:$\ddot{Ne}$:	Ar	$[Ne]3s^23p^6$	:$\ddot{Ar}$:

Δομές Lewis

NF_3



Δομή Lewis

Άθροισμα e^-

N $2s^2 2p^3$ = $5e^-$

3 x F($2s^2 2p^5$) = $21e^-$

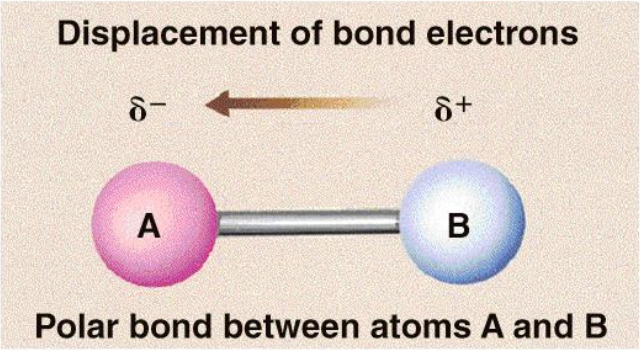
Σύνολο $26e^-$

Χημικός Δεσμός

- Εξ ορισμού, ***χημικός δεσμός*** είναι η ισχυρή ελκτική δύναμη που υφίσταται ανάμεσα σε ορισμένα άτομα μιας ουσίας.
  - *Αλλά γιατί σχηματίζονται οι δεσμοί;*

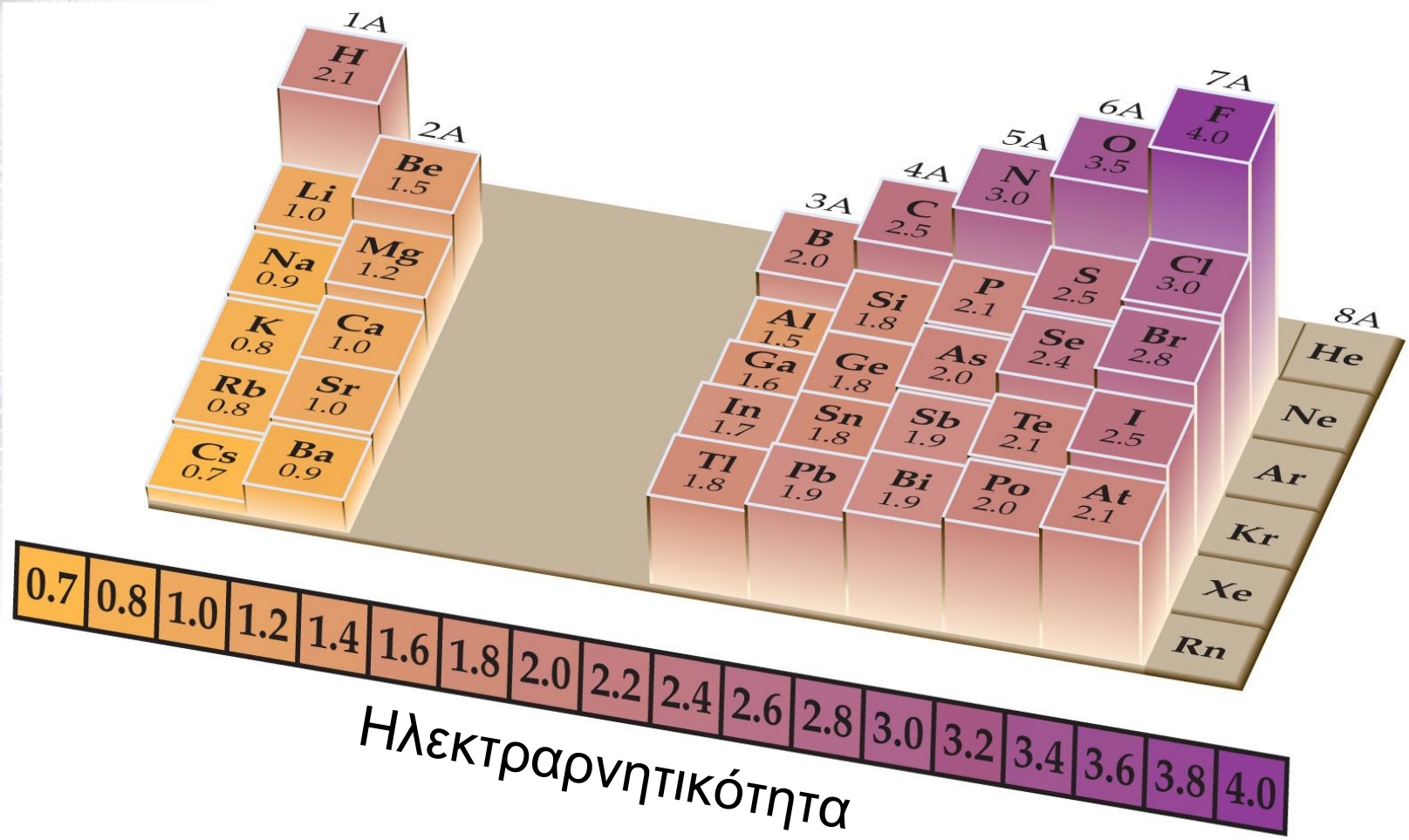
Χημικός Δεσμός

Γιατί μερικές ενώσεις είναι ενωμένες με χημικό δεσμό αι άλλες εμφανίζονται σαν συνδυασμός ιόντων;



- Εξαρτάται από την ηλεκτρονική δομή των ατόμων.
- Τη φύση των δυνάμεων στις χημικές ενώσεις.

Ηλεκτραρνητικότητα



Ηλεκτραρνητικότητα

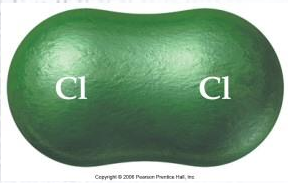
2.1																
1.0	1.5											2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
0.9	1.2											1.5	1.8	2.1	2.5	3.0
0.8	1.0	1.3	1.5	1.6	1.6	1.5	1.8	1.8	1.8	1.9	1.6	1.6	1.8	2.0	2.4	2.8
0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	1.9	2.2	2.2	2.2	1.9	1.7	1.7	1.8	1.9	2.1	2.5
0.7	0.9	1.1	1.3	1.5	1.7	1.9	2.2	2.2	2.2	2.4	1.9	1.8	1.8	1.9	2.0	2.2
0.7	0.9	1.1														

Τύποι δεσμών

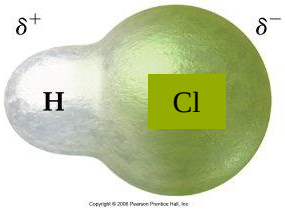
Ομοιοπολικός (Covalent)	Πολωμένος Ομοιοπολικός (Polar Covalent)	Ιοντικός (Ionic)
$\leq$ 0.2	0.2 - 1.7	$\geq$ 1.7
Κοινή χρήση (Perfect Sharing)	Άνιση χρήση (Unequal Sharing)	Ολική μεταφορά (Stealing)
Cl_2	HCl	NaCl

Πολικότητα δεσμού

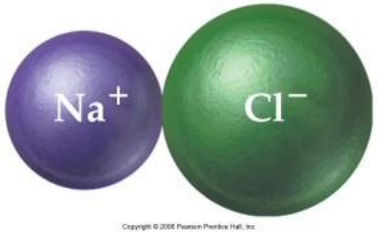
3,0 - 3,0
= 0,0



3,0 - 2,1
= 0,9



3,0 - 0,9
= 2,1



Ομοιοπολικός — **Ιοντικός**

Πολωμένος

0 0,2 1,7 4,0

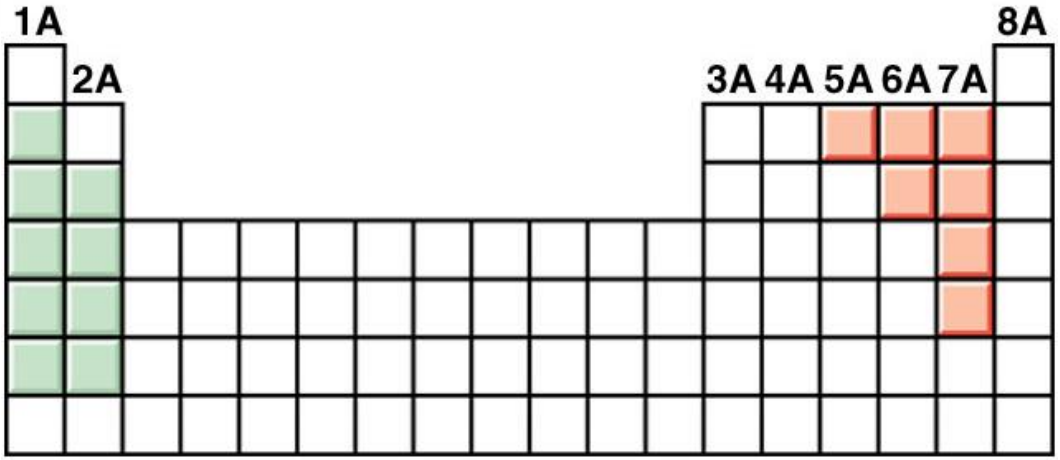
Διαφορά ηλεκτραρνητικότητας

Πολικότητα δεσμού

Ταξινομείστε τους παρακάτω δεσμούς

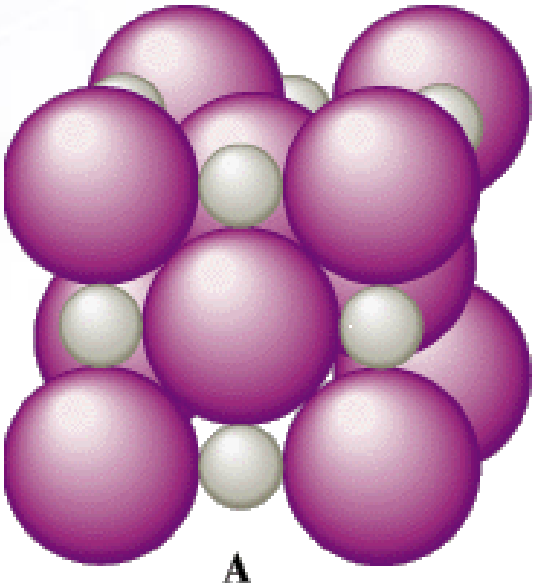
CsCl, H_2S, και NN στην H_2NNH_2.

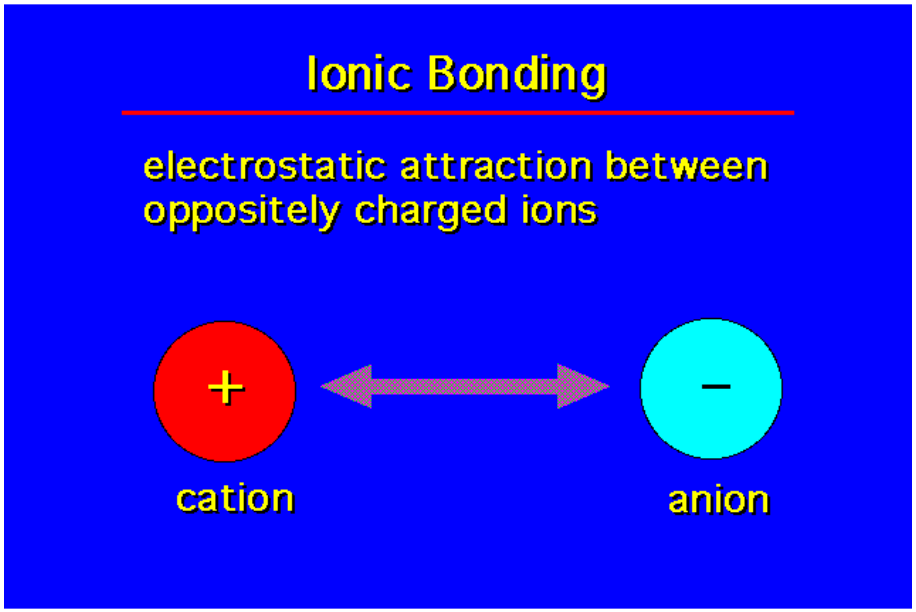
Cs – 0,7	Cl – 3,0	3,0 – 0,7 = 2,3	Ιοντικός
H – 2,1	S – 2,5	2,5 – 2,1 = 0,4	Πολωμένος ομοιοπολικός
N – 3,0	N – 3,0	3,0 – 3,0 = 0	ομοιοπολικός



Ιοντικός Δεσμός (Ionic Bonding)

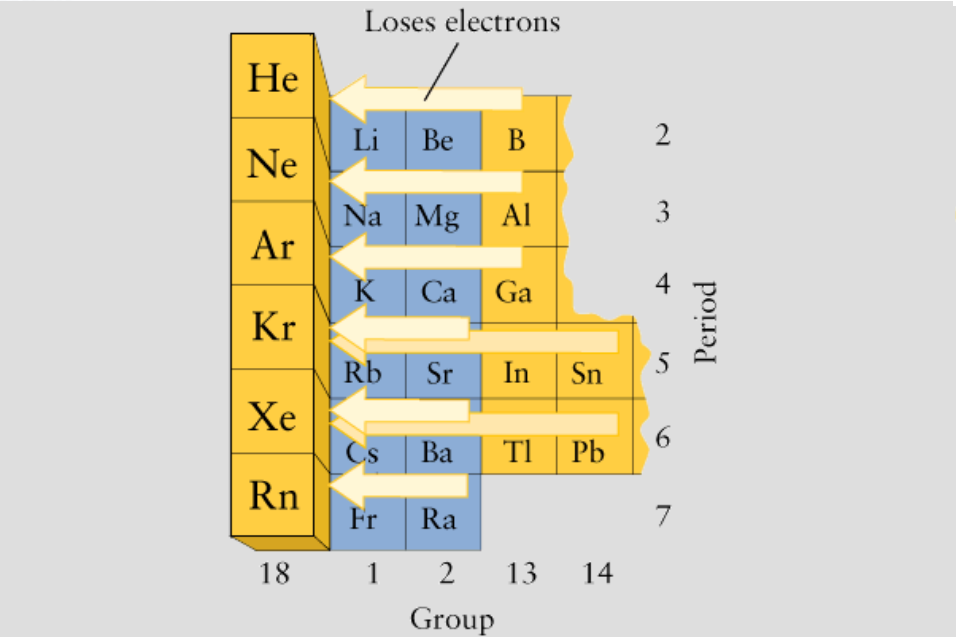
- Εξ ορισμού, ο ***ιοντικός δεσμός*** είναι ο χημικός δεσμός που σχηματίζεται από την ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ θετικών και αρνητικών ιόντων

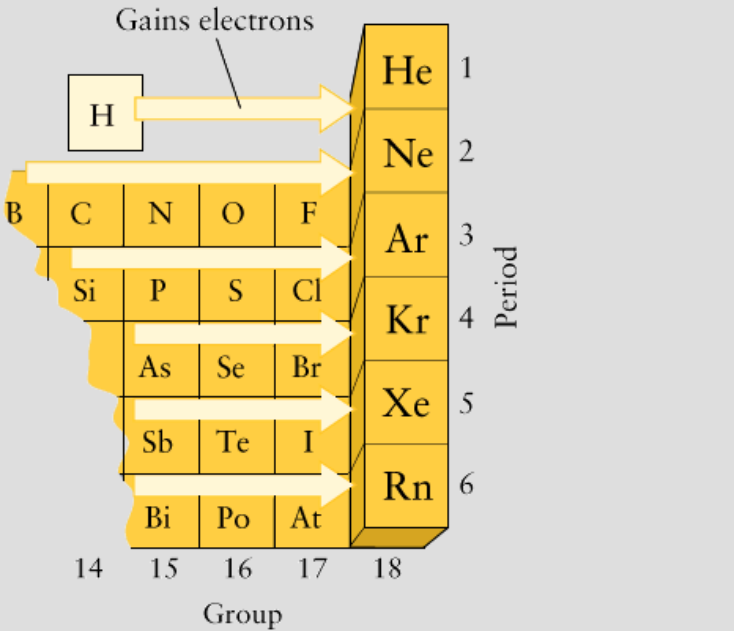




Ιοντικός Δεσμός

- Τα μέταλλα χάνουν ηλεκτρόνια και τα αμέταλλα κερδίζουν ηλεκτρόνια



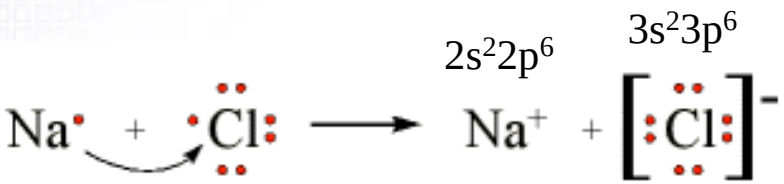


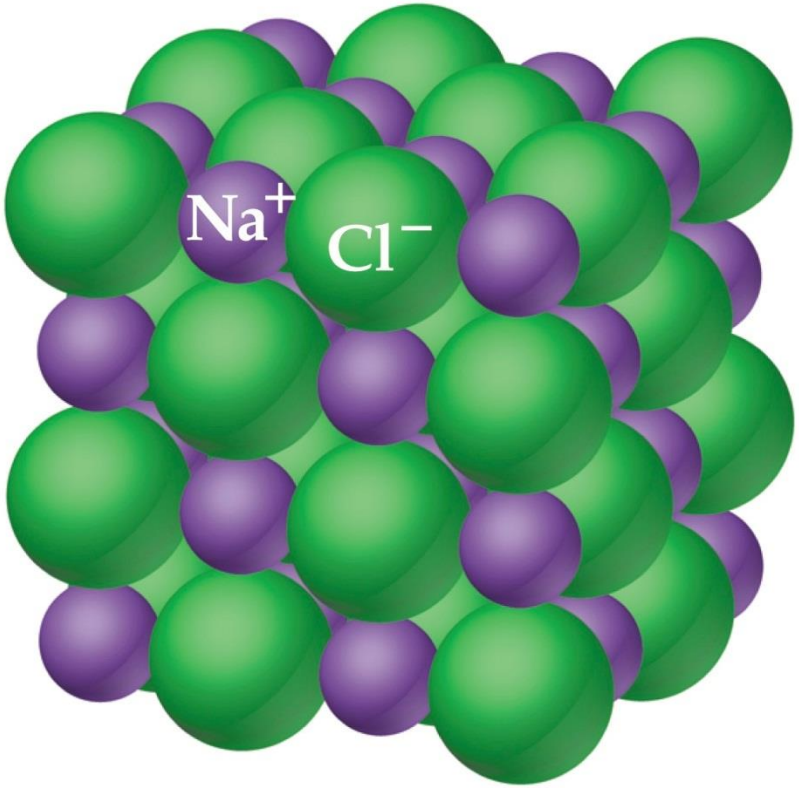
Σχηματισμός Ιοντικού Δεσμού

Βήμα 1: Ιοντισμός των ατόμων Na

Βήμα 2: Σχηματισμός ανιόντων Cl^-

Σχηματισμός NaCl(s) από τα ιόντα





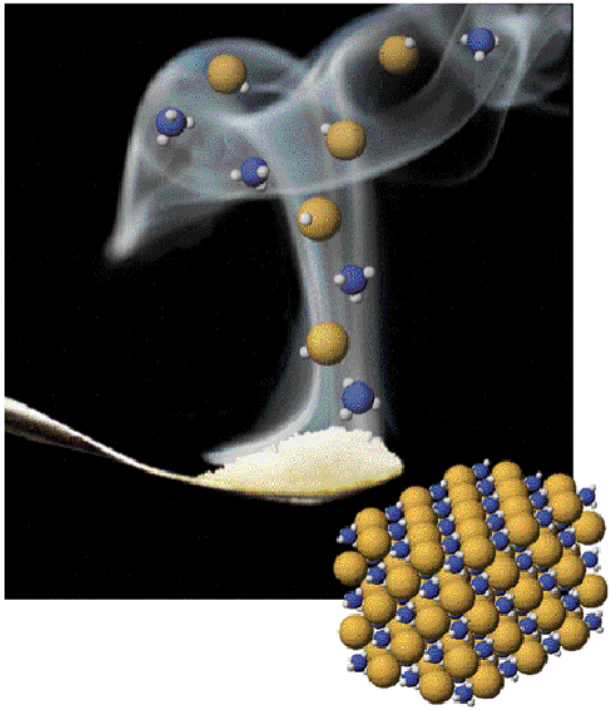
Ενέργεια Πλέγματος

Ενέργεια πλέγματος* είναι η ενέργεια που απαιτείται για τον πλήρη διαχωρισμό 1 *mole* μιας στερεής ιοντικής ουσίας στα ιόντα της στην αέρια φάση

$NaCl(s) \rightarrow Na^{+}(g) + Cl^{-}(g)$

- από τον **Κύκλο Born-Haber** (1919)

* Η απελευθέρωση της ενέργειας κατά τον σχηματισμό ενός στερεού είναι η κινητήρια δύναμη για το σχηματισμό των ιοντικών ενώσεων



Ιοντικός Δεσμός και Ενέργεια Πλέγματος

Το μέγεθος της ενέργειας πλέγματος εξαρτάται από:

- τα φορτία των ιόντων,
- το μέγεθος τους
- την τρισδιάστατη διευθέτηση του πλέγματος.

$$E = k\frac{Q_+Q_-}{r}$$

- Q_1 = φορτίο του πρώτου σωματιδίου
- Q_2 = φορτίο του δεύτερου σωματιδίου
- r = απόσταση μεταξύ των κέντρων των σωματιδίων
- $k = 8{,}99 \times 10^9$ J·m/C^2

Ενέργεια Πλέγματος (Lattice Energy)

Ενέργεια Πλέγματος

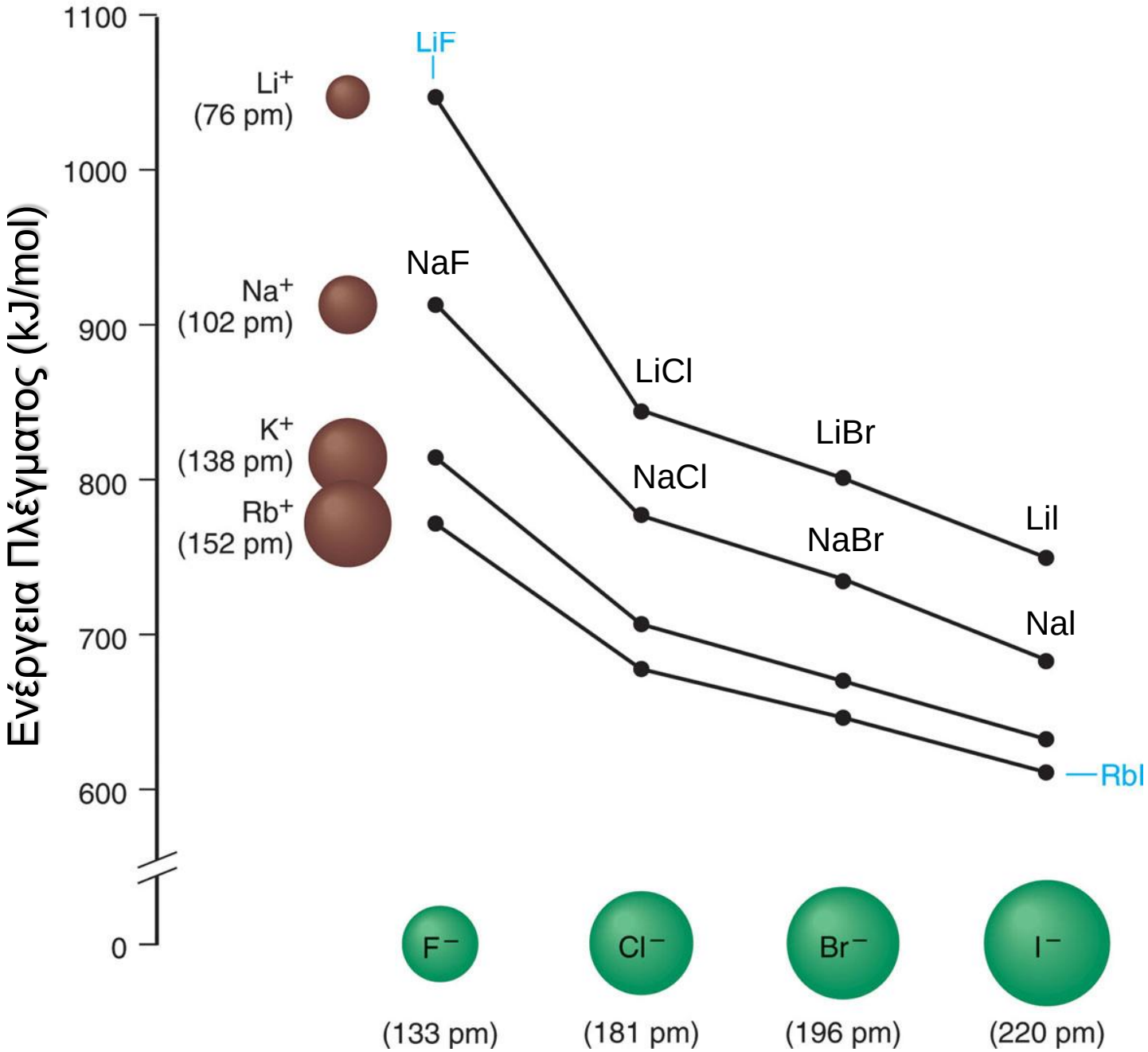
- αυξάνεται καθώς το Q↑ και η r ↓ ελαττώνεται.

$$E = k\frac{Q_+Q_-}{r}$$

Ενέργεια Πλέγματος (kJ/mol)

MgF_2	2957	Q= +2,-1
MgO	3938	Q= +2,-2
LiF	1036	$r_F < r_{Cl}$
LiCl	853	

Ενέργεια Πλέγματος



Ιοντικός Δεσμός και Ενέργεια Πλέγματος

Compound	Lattice energy (kJ/mol)	Melting point (°C)
LiF	1012	845
LiCl	828	610
LiBr	787	550
LiI	732	450
NaCl	788	801
NaBr	736	750
NaI	686	662
KCl	699	772
KI	632	680
$MgCl_2$	2527	714
Na_2O	2570	
MgO	3890	2800

Σχηματισμός Ιοντικού Δεσμού
Ενέργεια Πλέγματος-Κύκλος Born-Haber

- **Τις ενεργειακές μεταβολές στις χημικές αντιδράσεις εκφράζει η έννοια της *Ενθαλπίας.***
  - ***Ενθαλπία εξάχνωσης*** είναι η ενέργεια που απαιτείται για την μετατροπή 1 *mole* ατόμων μιας στερεής ουσίας στην αέρια φάση)
  - ***Ενθαλπία ιοντισμού***
  - ***Ενθαλπία διάσπασης*** είναι η ενέργεια που απαιτείται για την διάσπαση 1 *mole* δεσμών της ουσίας
  - ***Ενθαλπία σχηματισμού***

- **Νόμος του Hess**
  - ***Η ενθαλπία μιας αντίδρασης είναι η ίδια ανεξάρτητα από το αν η αντίδραση γίνεται σε ένα ή περισσότερα από ένα στάδια.***

Ενέργεια ιοντισμού / Ηλεκτροσυγγένεια

- **Ενέργεια ιοντισμού (Ionization energy)** είναι η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για να αφαιρέσουμε ένα ηλεκτρόνιο από ένα μεμονωμένο άτομο στη βασική του κατάσταση στην αέρια φάση.

$$X(g) \rightarrow X^{+}(g) + e^{-}$$

π.χ. $Na(g) \rightarrow Na^{+}(g) + e^{-}$

- **Ηλεκτροσυγγένεια** είναι το ποσό της ενέργειας που ελευθερώνεται όταν ένα άτομο στην αέρια φάση δεχθεί ένα ηλεκτρόνιο.

$$X(g) + e^{-} \rightarrow X^{-}(g) + \text{ενέργεια}$$

π.χ. $Cl(g) + e^{-} \rightarrow Cl^{-}(g)$ $\Delta E = -328$ kJ/mol

  – Όσο <u>πιο αρνητική</u> είναι η τιμή της τόσο <u>μεγαλύτερη</u> είναι η <u>τάση</u> του ατόμου να αποσπάσει ηλεκτρόνια.

Σχηματισμός Ιοντικού Δεσμού
Ενέργεια Πλέγματος-Κύκλος Born-Haber

1) Εξάχνωση Na (*Ενθαλπία Εξάχνωσης* είναι η ενέργεια που απαιτείται για την μετατροπή 1 *mole* ατόμων μιας στερεής ουσίας στην αέρια φάση)

$Na(s) \rightarrow Na(g)$ ΔH_1 = 107 kJ/mol

2) Διάσπαση χλωρίου (*Ενθαλπία διάσπασης* είναι η ενέργεια που απαιτείται για την διάσπαση 1 *mole* δεσμών Cl-Cl)

$1/2Cl_2(g) \rightarrow Cl(g)$ ΔH_2 = 122 kJ/mol

3) Ιοντισμός Na (*Ενέργεια ιοντισμού* του ατομικού Na)

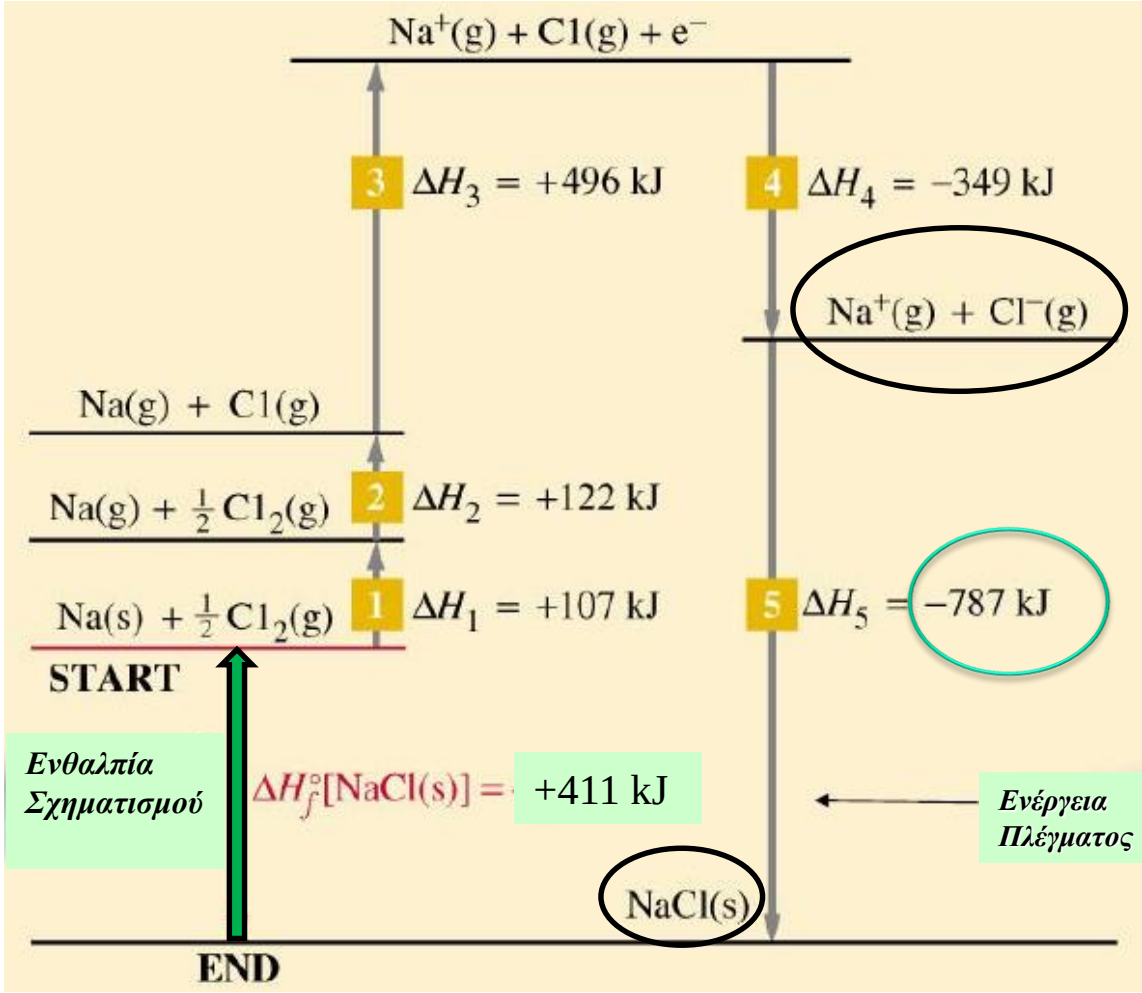
$Na(g) \rightarrow Na^+(g) + 1e^-$ ΔH_3 = 496 kJ/mol

4) Σχηματισμός ιόντων Cl (Η μεταβολή της ενθαλπίας είναι ίση με την ηλεκτρονική συγγένεια του ατομικού χλωρίου)

$Cl(g) + 1e^- \rightarrow Cl^-(g)$ ΔH_4 = -349 kJ/mol

5) Σχηματισμός NaCl από ιόντα Na^+ και Cl^-

$Na^+(g) + Cl^-(g) \rightarrow NaCl(s)$ ΔH_5 = -787 kJ/mol



Σύνοψη: Ενέργεια Πλέγματος

- Συνολικά, έχουμε καθαρή <u>έκλυση</u> ενέργειας.
- **Η Ενέργεια πλέγματος* είναι μεγάλη αν**
  - η ενέργεια ιοντισμού του ενός ατόμου είναι αρκετά μικρή και
  - η ηλεκτρονική συγγένεια του άλλου ατόμου έχει αρκετά μεγάλη αρνητική τιμή.

**η ενέργεια που απαιτείται για να διαχωρίσουμε πλήρως 1 mole μιας στερεής ιοντικής ένωσης στα αέρια ιόντα της*

Haber - NH_3

- Fertilizers/Explosives
  - Ammonium salts
  - Nitrates
  - Nitric acid
- Refrigerant
- Drugs-Dyes-Fibers
- Photography
- Household

Fritz Haber (1868-1934)

Η μέθοδος σύνθεσης NH_3 Haber από N_2 προμήθευσε τη Γερμανία με νιτρικά για την παρασκευή εκρηκτικών κατά τη διάρκεια του Α' παγκοσμίου πολέμου. Επίσης έκανε έρευνα και στην ανάπτυξη δηλητηριωδών αερίων.

Haber - Σύνθεση NH_3

PATENT-URKUNDE

UF GRUND DER ANGEHEFTETEN PATENTSCHRIFT IST DURCH BESCHLUSS DES KAISERLICHEN PATENTAMTES

an die Badische Anilin- & Soda-Fabrik in Ludwigshafen a/ Rh.

EIN PATENT ERTEILT WORDEN.

GEGENSTAND DES PATENTES IST:

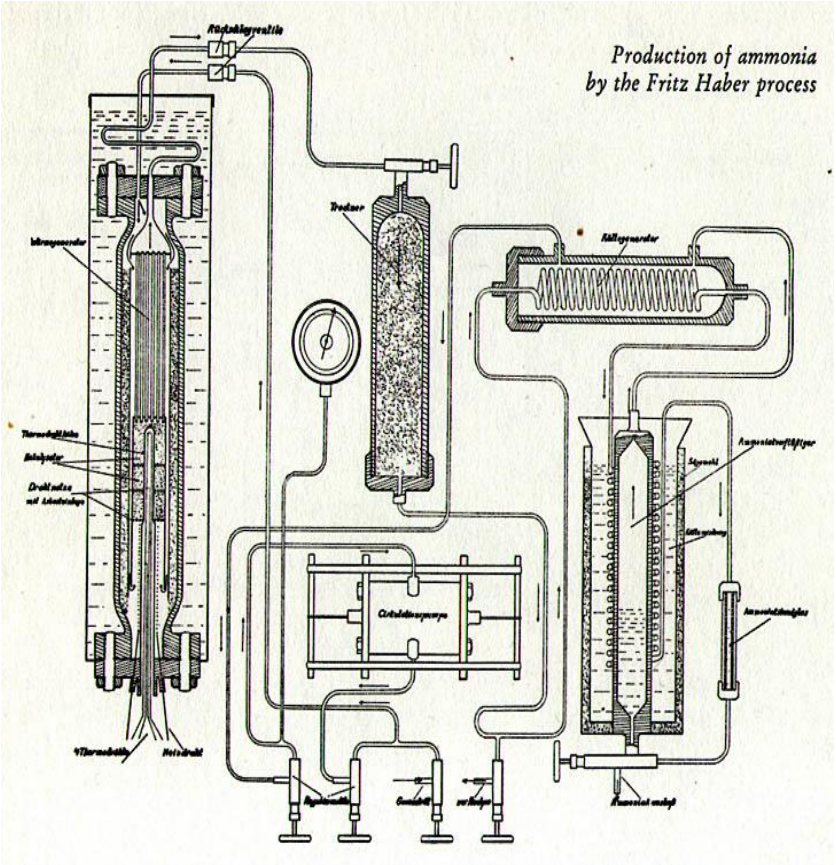
Verfahren zur synthetischen Darstellung von Ammoniak aus den Elementen.

ANFANG DES PATENTES: 13. Oktober 1908.

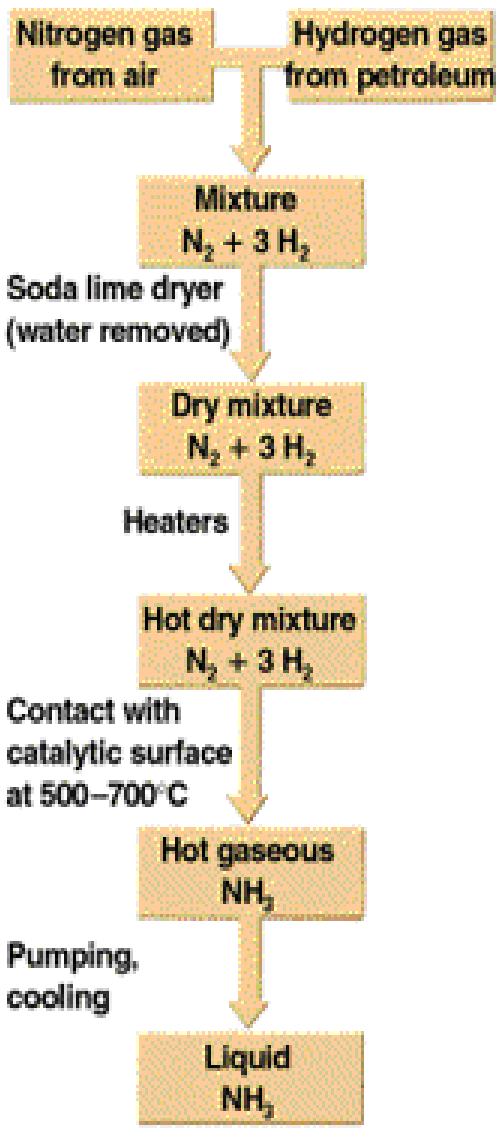
DIE RECHTE UND PFLICHTEN DES PATENTINHABERS SIND DURCH DAS PATENTGESETZ VOM 7. APRIL 1891 (REICHS-GESETZBLATT FÜR 1891 SEITE 79) BESTIMMT.

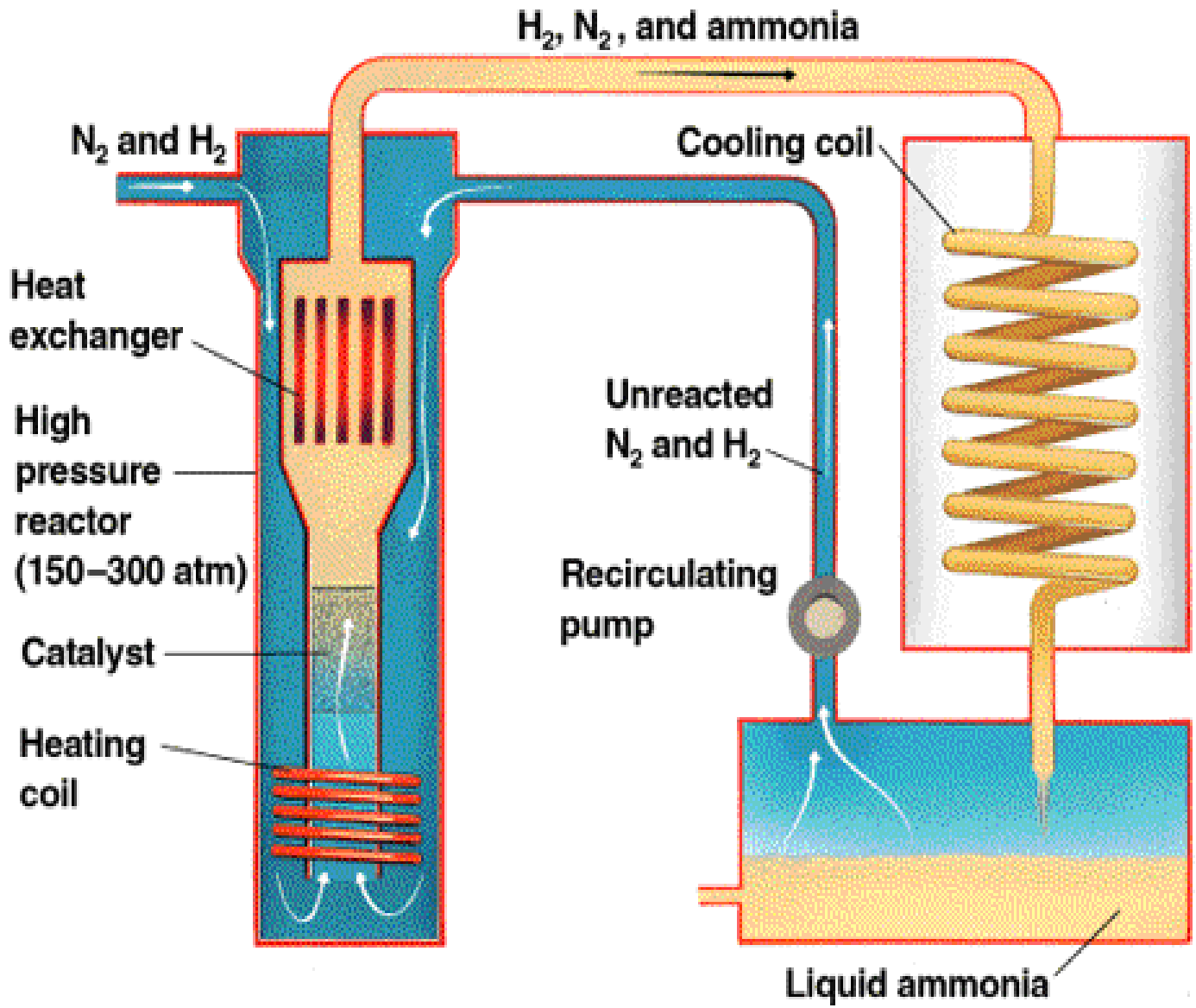
ZU URKUND DER ERTEILUNG DES PATENTES IST DIESE AUSFERTIGUNG ERFOLGT.

KAISERLICHES PATENTAMT.



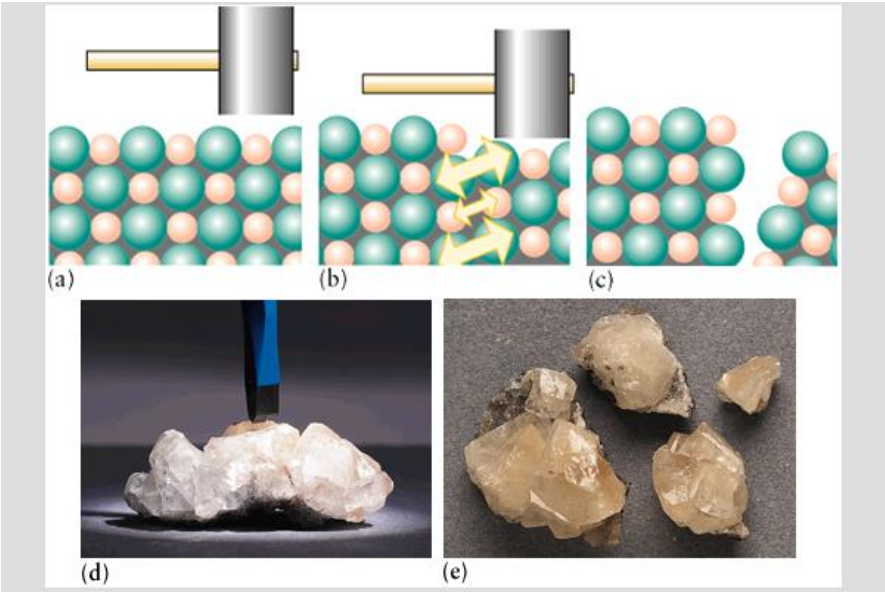
Haber - Σύνθεση NH_3





Χαρακτηριστικά Ιοντικών Στερεών

- Τι φυσικά χαρακτηριστικά παρουσιάζουν τα ιοντικά στερεά;
  - Σκληρά
  - Εύθραυστα
  - Κρυσταλλικά (τακτικές δομές)
  - Υψηλό σημείο τήξης
  - Διίστανται πλήρως σε υδατικά διαλύματα (υπάρχουν όχι σαν NaCl, αλλά σαν ιόντα Na^+ και Cl^-)



Χαρακτηριστικά Ιοντικού δεσμού

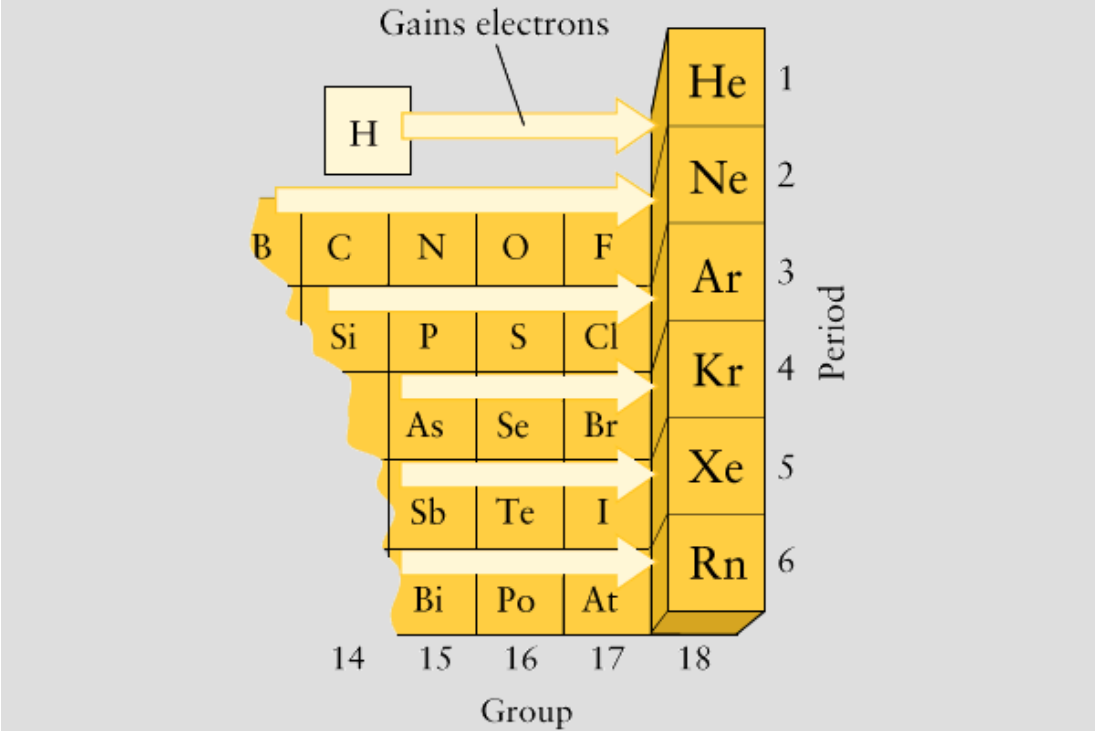
- Σημαντικά σημεία:
  - Συμβολίζεται με τα σύμβολα Lewis
  - Ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση
  - Πλήρης μεταφορά e^- με σχηματισμό ιόντων
  - Κρυσταλλικές δομές
  - Εξηγούνται ορισμένες φυσικές ιδιότητες

Ποια είναι η κύρια διαφορά (στο χημικό δεσμό) μεταξύ ιοντικών και μοριακών ενώσεων;

- Στις ομοιοπολικές ενώσεις υπάρχουν δύο είδη ελκτικών δυνάμεων
  - μεταξύ των ατόμων στο μόριο
  - Και μεταξύ μορίων
- Στις ιοντικές ενώσεις υπάρχουν
  - μόνο οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ των ιόντων.

Μοριακές Ενώσεις

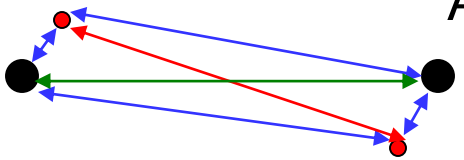
- Οι μοριακές ενώσεις αποτελούνται από αμέταλλα.
- Τα αμέταλλα τείνουν να κερδίζουν ηλεκτρόνια.



Ομοιοπολικοί δεσμοί - Μόρια

Πώς σχηματίζονται;

Αλληλεπιδράσεις



e-nuc **e - e** **nuc - nuc**

ενδοατομικές διατομικές

spin

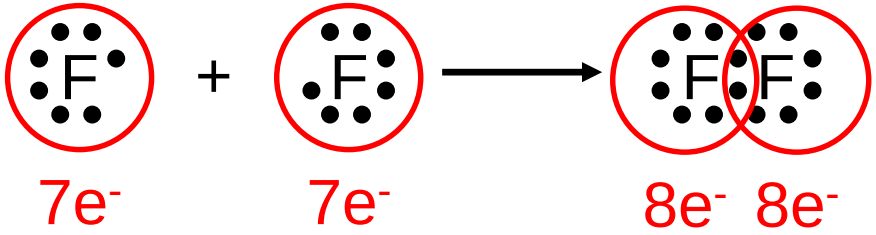
Οδηγός μας είναι η χαμηλότερη ενέργεια

Για ποιο λόγο τα «συστήματα» επιδιώκουν χαμηλότερη ενέργεια;

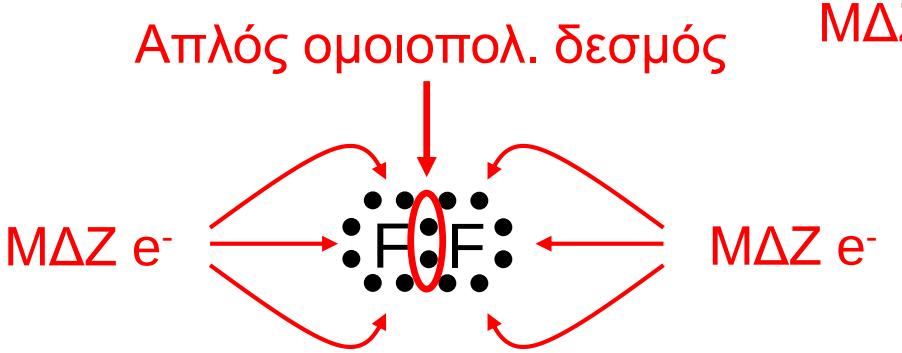
Κατανόηση από τη Θερμοδυναμική

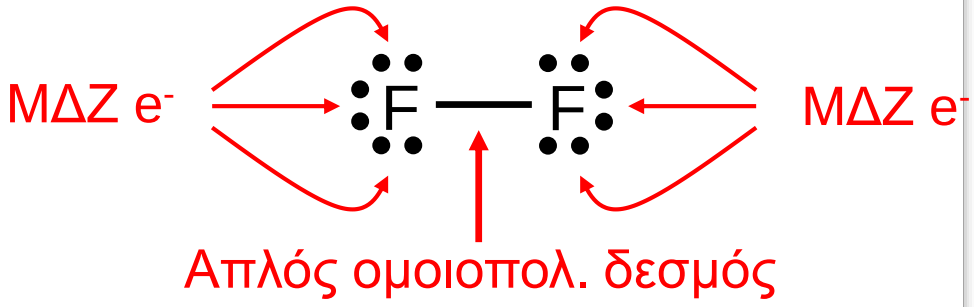
Όπως στον ιοντικό δεσμό, έτσι και οι ομοιοπολικοί δεσμοί μπορούν να περιγραφούν με σύμβολα ***Lewis***

Ομοιοπολικός Δεσμός

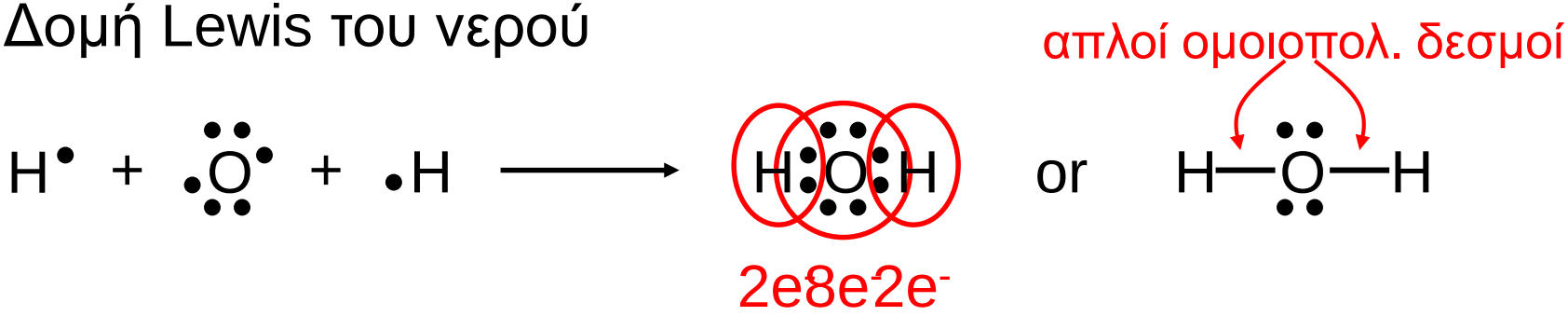


Δομή Lewis του F_2



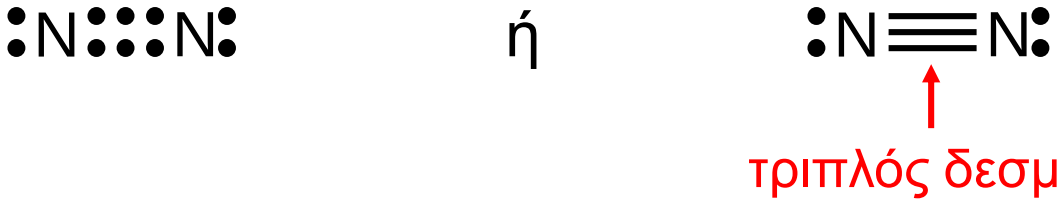


Δομή Lewis του νερού



Διπλός δεσμός – δύο άτομα μοιράζονται δύο ζεύγη e^-

Τριπλοί δεσμοί – δύο άτομα μοιράζονται τρία ζεύγη e^-



Πολυατομικά ιόντα

- Τα πολυατομικά ιόντα συμμετέχουν σε ιοντικούς δεσμούς.
  - σχηματίζουν κρυσταλλικά πλέγματα.
- Τα άτομα στα πολυατομικά ιόντα συγκρατούνται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς.

Κανόνας των οκτάδων

Η τάση των ατόμων στα μόρια να έχουν οκτώ ηλεκτρόνια στο φλοιό σθένους (δύο για τα άτομα του υδρογόνου) είναι γνωστός ως κανόνας της οκτάδας

Octet Rule

An atom other than hydrogen tends to form bonds until it is surrounded by eight valence electrons.

Ισχύς ομοιοπολικών δεσμών

Δεσμός	Μήκος (pm)	Ενέργεια (kJ/mol)
C−C	154	346
C=C	134	602
C≡C	120	835
C−N	147	305
C=N	128	615
C≡N	116	887
C−O	143	358
C=O	123	799

Ιοντικές / Ομοιοπολικές ενώσεις

	Appearance
NaCl	white solid
CCl_4	colorless liquid

	Melting Point	Boiling Point
NaCl	801°C	1413°C
CCl_4	-23°C	76.5°C

Δομές Lewis

- Βήμα 1: Σχεδιάζω τον σκελετό του μορίου
  - (το κεντρικό άτομο παρουσιάζει συνήθως τον περισσότερο μεταλλικό χαρακτήρα).
- Βήμα 2: Υπολογίζω τον αριθμό ηλεκτρονίων σθένους.
- Βήμα 3: Κατανέμω τα ηλεκτρόνια στα περιφερειακά άτομα.
- Βήμα 4: Κατανέμω τα υπόλοιπα e- γύρω από το κεντρικό άτομο.
- Βήμα 5: Ελέγχω τις οκτάδες.
- Βήμα 6: Αν το κεντρικό άτομο δεν έχει συμπληρωμένη οκτάδα, τότε μεταφέρω ζεύγη ηλεκτρονίων από τα περιφερειακά άτομα.
- Βήμα 7: Ελέγχω για πιθανές δομές συντονισμού.

Π.χ. NO_3^-

1. Σκελετική δομή.
   - Το N είναι το κεντρικό άτομο (με τον μεγαλύτερο μεταλλικό χαρακτήρα).

O

O N O

2. Μετράμε τα e^- σθένους.

N = 5

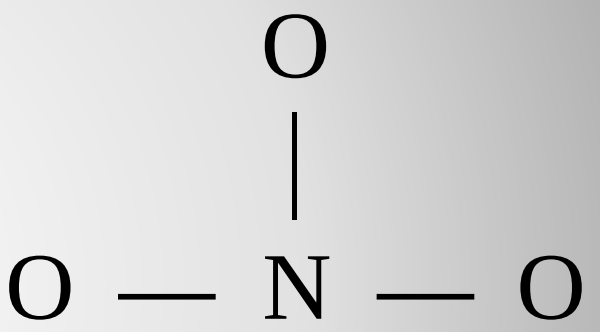
3 O = 3·6 = 18

(-) = 1

Σύνολο = 24 e^-

Π.χ. NO_3^-

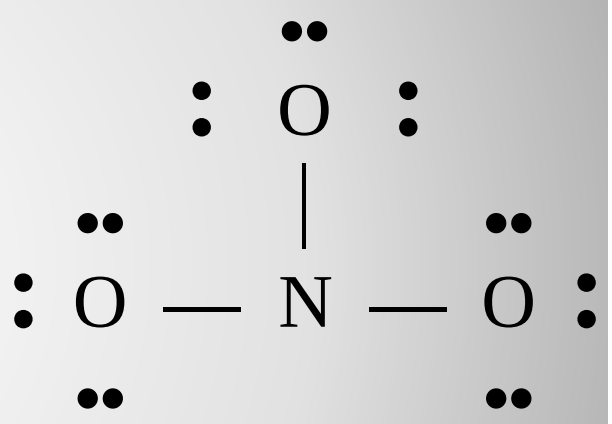
3. Κατανέμω τα e^- γύρω από το κεντρικό άτομο.



Ηλεκτρόνια	
Αρχικά	24
Χρησιμοπ.	6
Απομένουν	18

Π.χ. NO_3^-

3. Συμπληρώνω τις οκτάδες πρώτα στα περιφερειακά άτομα.
   - Συνεχίζω έως ότου όλα τα άτομα να αποκτήσουν οκτάδα ή να εξαντλήσω όλα τα διαθέσιμα ηλεκτρόνια.



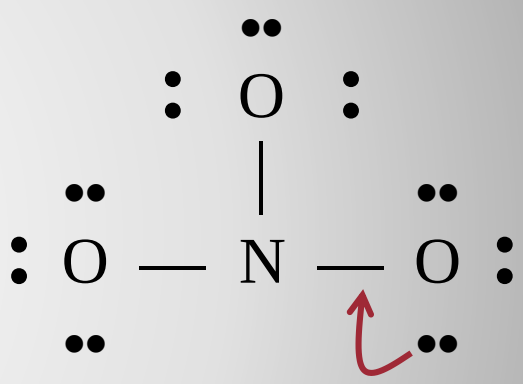
N = 5
$O_3 = 3 \cdot 6 = 18$
(-) = 1
Σύνολο = 24 e^-

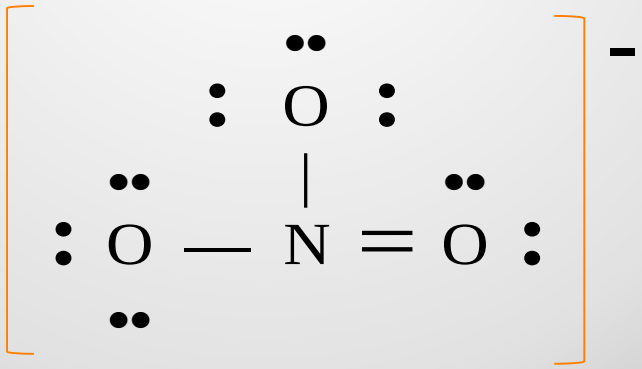
Ηλεκτρόνια	
Αρχικά	24
Χρησιμοπ.	6
Απομένουν	18

Ηλεκτρόνια	
Αρχικά	18
Χρησιμοπ.	18
Απομένουν	0

Π.χ. NO_3^-

5. Αν το κεντρικό άτομο δεν έχει συμπληρωμένη οκτάδα, τότε μεταφέρουμε ζεύγη ηλεκτρονίων από τα περιφερειακά άτομα.





Δομές Lewis

Πρέπει να γνωρίζουμε την σκελετική δομή του μορίου

Υπολογίζουμε τον συνολικό αριθμό ηλεκτρονίων σθένους

Example: hypochlorous acid: H—O—Cl

4 electrons in covalent bonds

14 valence electrons

therefore 10 electrons remain to be assigned

Δομές Lewis

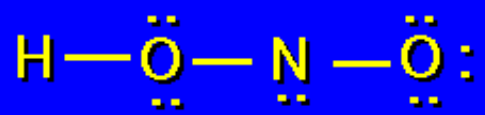
Κατανέμουμε ηλεκτρόνια στα άτομα που περιβάλλουν το κεντρικό άτομο (ή άτομα) έτσι ώστε να ικανοποιείται ο κανόνας της οκτάδας

(4 electrons in covalent bonds + 10 more electrons assigned as shown)

Δομές Lewis

Αν ο αριθμός των ηλεκτρονίων δεν επαρκεί για τη συμπλήρωση οκτάδων τότε τα κατανέμουμε στα άτομα μικρότερης ηλεκτραρνητικότητας

Example: nitrous acid: HNO_2 (HONO)



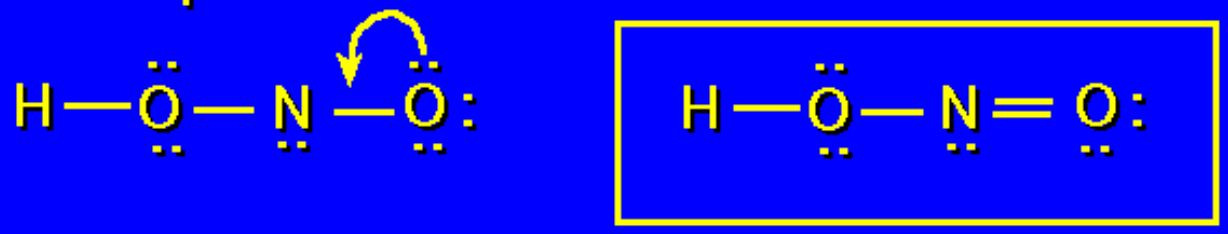
18 valence electrons

need to assign 12 electrons in addition to those 6 found in three bonds

Δομές Lewis

Κατανέμουμε τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια ως επιπλέον ζεύγη στο κεντρικό άτομο (ή άτομα) αν έτσι ικανοποιείται ο κανόνας της οκτάδας

Example: nitrous acid: HONO

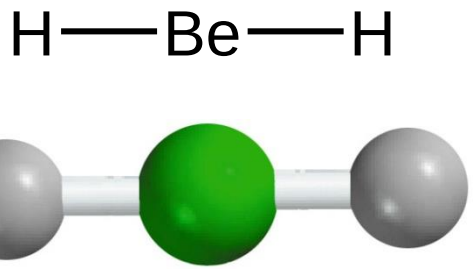


Εξαιρέσεις του κανόνα της οκτάδας

Η μη-συμπληρωμένη οκτάδα

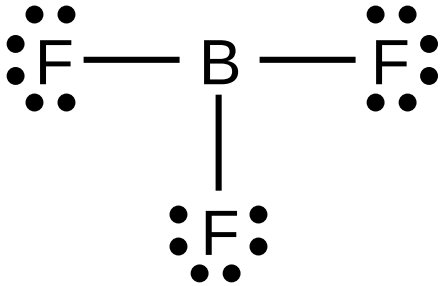
BeH_2

Be – $2e^-$
2H – $2x1e^-$
$4e^-$

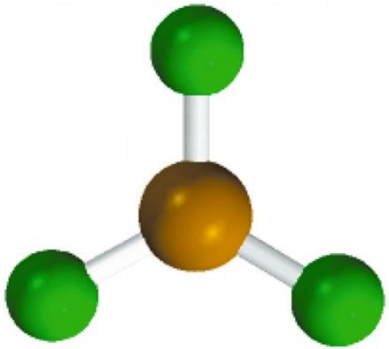


BF_3

B – $3e^-$
3F – $3x7e^-$
$24e^-$



3 απλοί δεσμοί (3x2)= 6
9 μη δεσ. ζεύγη (9x2)=18
Σύνολο = 24



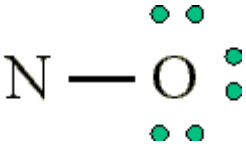
Εξαιρέσεις του κανόνα της οκτάδας
(περιττός αριθμός ηλεκτρονίων)

- **Να σχεδιάσετε τη δομή Lewis του NO**

1. **Συνολικός # e: 5+6=11**

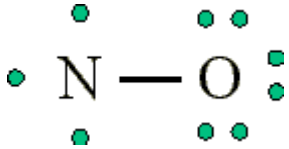
2. **Δομή:** N — O

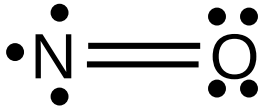
3. **Συμπλήρωση οκτάδας:**



4. **Τοποθέτηση των υπόλοιπων e (11-8 = 3) στο " κεντρικό " άτομο:**

5.



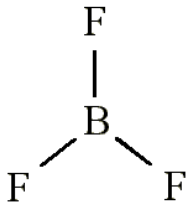


Εξαιρέσεις του κανόνα της οκτάδας (λιγότερα από 8 e^-)

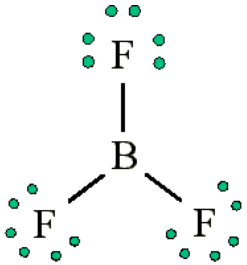
- Να σχεδιάσετε τη δομή Lewis του (BF3):

  1. Συνολικός # e (3*7) + 3 = **24**

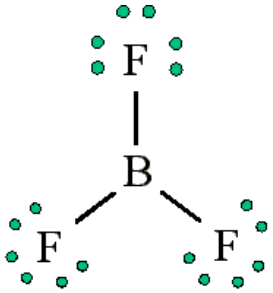
  2. Δομή:



  3. Συμπλήρωση οκτάδας στα περιφερειακά άτομα:



  4. Τοποθέτηση των υπόλοιπων e (24-24=0) στο " κεντρικό " άτομο:

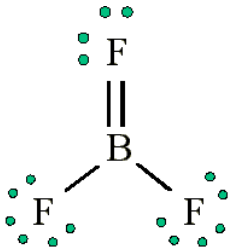


  5. Η τελική δομή έχει 6 e

Εξαιρέσεις του κανόνα της οκτάδας (λιγότερα από 8 e^-)

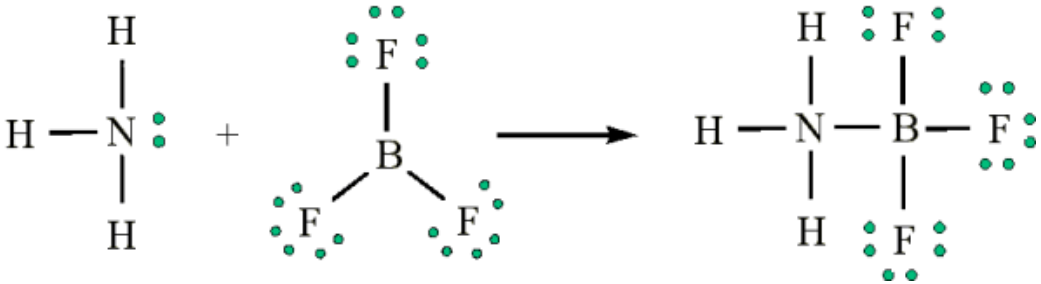
- Αν προσθέσουμε ένα διπλό δεσμό:

6. Το Β αποκτά συμπληρωμένη οκτάδα (3 δομές συντονισμού)



- **Όμως το F εμφανίζεται μερικώς '+' φορτισμένο και το Β μερικώς '-' φορτισμένο, *(σε αντίθεση με τις τιμές ηλεκτραρνητικότητας).***

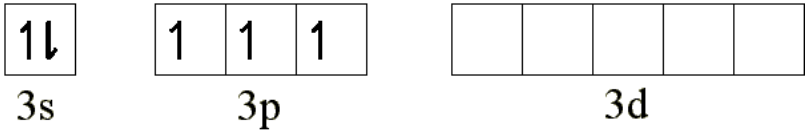
- **Το BF_3 αντιδρά με ενώσεις π.χ. όπως η αμμωνία και αποκτά συμπληρωμένη οκτάδα:**

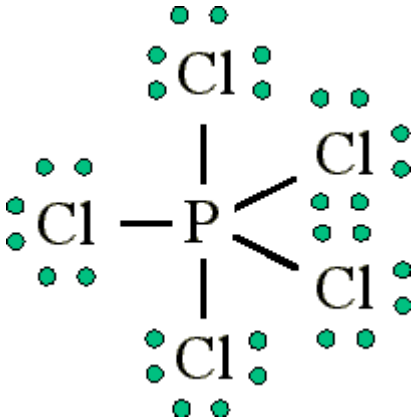


Εξαιρέσεις του κανόνα της οκτάδας (περισσότερα από 8 e^-)

PCl_5

- **<u>Ο κανόνας της 'οκτάδας' βασίζεται στα διαθέσιμα ns και np τροχιακά</u>** (2 e στα s, and 6 στα p τροχιακά)
- **Από τον κβαντικό αριθμό n=3 είναι διαθέσιμα και τα <u>d τροχιακά</u> (l=2)**



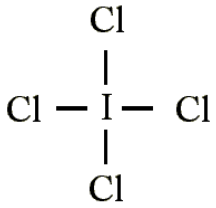


Εξαιρέσεις του κανόνα της οκτάδας (περισσότερα από 8 e^-)

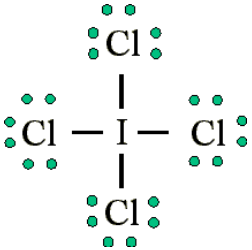
- **Σχεδιάστε τη δομή Lewis του ICl_4^-**

1. Συνολικός # e : 7+(4x7)+1 = **36** electrons

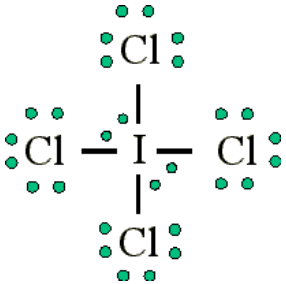
2. Δομή:



3. Συμπλήρωση οκτάδας στα περιφερειακά άτομα :



4. Τοποθέτηση των υπόλοιπων e (36-32=4) στο " κεντρικό " άτομο:



5. Το ανιόν ICl_4^- έχει 12 ηλεκτρόνια σθένους γύρω από το I (5*d* τροχιακά)

Εξαιρέσεις του κανόνα της οκτάδας

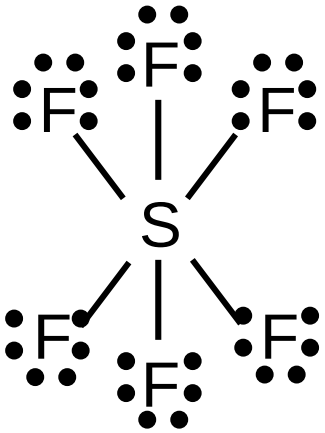
Μόρια με περιττό αριθμό ηλεκτρονίων

Το κεντρικό άτομο έχει κύριο κβαντικό αριθμό n > 2

(The Expanded Octet)

SF_6

S – $6e^-$
6F – $42e^-$
$48e^-$

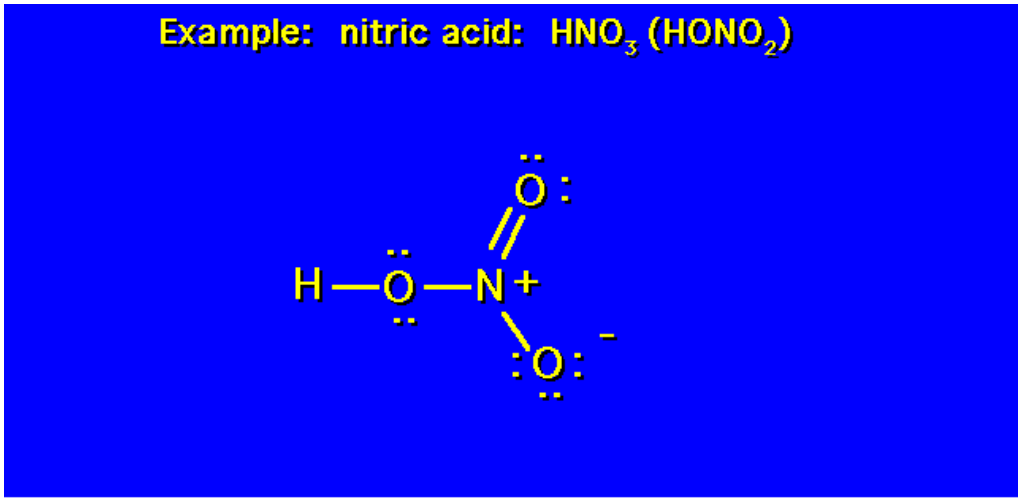


6 απλοί δεσμοί (6x2) = 12
18 ΜΔΖ e^- (18x2) = 36
Σύνολο = 48

Τυπικό φορτίο-Δομές Lewis

- Είναι το υποθετικό φορτίο που προκύπτει αν θεωρηθεί α) ότι τα δεσμικά e^- μοιράζονται εξ ίσου μεταξύ των ατόμων και β) ότι τα e^- από κάθε μονήρες ζεύγος ανήκουν εξ ολοκλήρου σε ένα άτομο.

- **Τυπικό φορτίο** = [e^- σθένους ελεύθερου ατόμου] – [μη δεσμικά (μονήρη) e^-] - 1/2[δεσμικά e^-]



Τυπικό φορτίο (Formal charge of atom) =

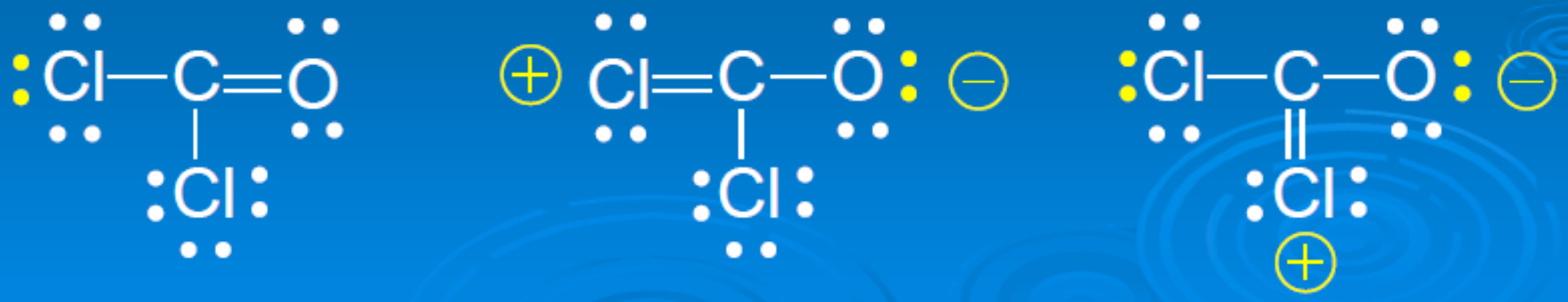
 # e^- σθένους (valence) - # μη δεσμικών e^- (unshared) - 1/2 # δεσμικών e^- (shared)

ΚΑΝΟΝΑΣ Α

από τους διάφορους τύπους Lewis επιλέγουμε εκείνον με τα χαμηλότερα τυπικά φορτία

ΚΑΝΟΝΑΣ Β

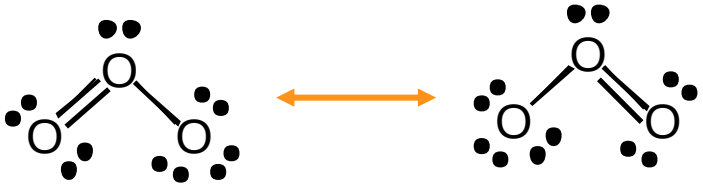
αν δύο τύποι Lewis έχουν τα ίδια σε μέγεθος τυπικά φορτία, επιλέγουμε εκείνον που έχει τα αρνητικά φορτία στα πιο ηλεκτραρνητικά άτομα

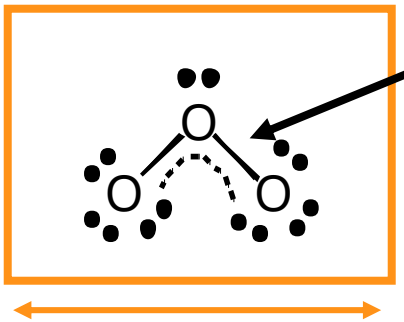


ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΣ

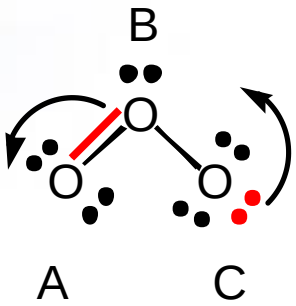
(Resonance: Delocalized Electron-Pair Bonding)

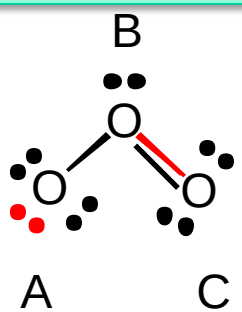
O_3 μπορεί να σχεδιαστεί με 2 τρόπους:





Η διακεκομμένη γραμμή δείχνει ότι ο δεσμός έχει *μερικώς* χαρακτήρα διπλού δεσμού.





Οι δομές συντονισμού* διαφέρουν ως προς τη θέση των δεσμικών και μη δεσμικών ζευγών ηλεκτρονίων.

***Οι δομές συντονισμού δεν είναι υπαρκτές δομές**

Τυπικό φορτίο: Επιλογή δομής συντονισμού

Τυπικό φορτίο (Formal charge of atom) =

 # e^- σθένους (valence) - # μη δεσμικών e^- (unshared) - 1/2 # δεσμικών e^- (shared)

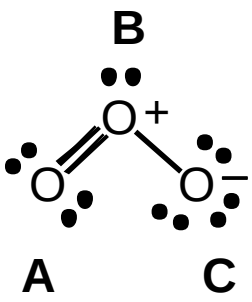
O_A

 # e^- σθένους = 6

 # μη δεσμικών e^- = 4

 # δεσμικών e^- = 4 X 1/2 = 2

Τυπικό φορτίο = 0



O_B

 # e^- σθένους = 6

 # μη δεσμικών e^- = 2

 # δεσμικών e^- = 6 X 1/2 = 3

Τυπικό φορτίο = +1

O_C

 # e^- σθένους= 6

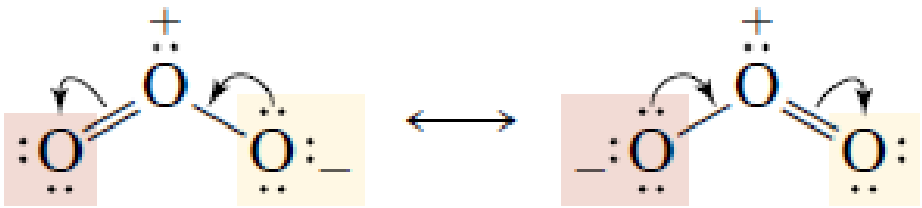
 # μη δεσμικών e^- = 6

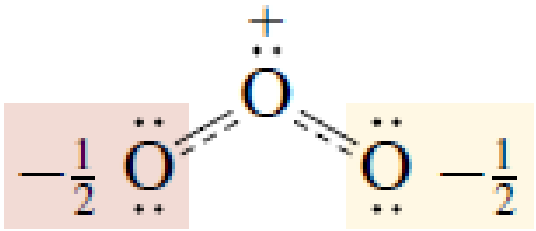
 # δεσμικών e^- = 2 X 1/2 = 1

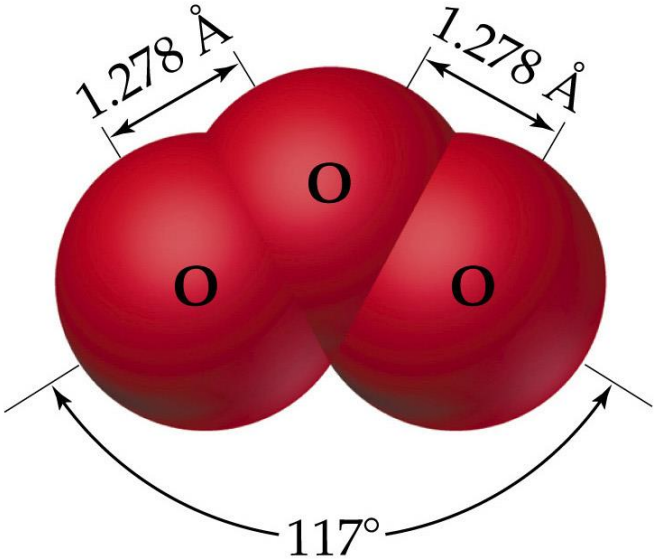
Τυπικό φορτίο = -1

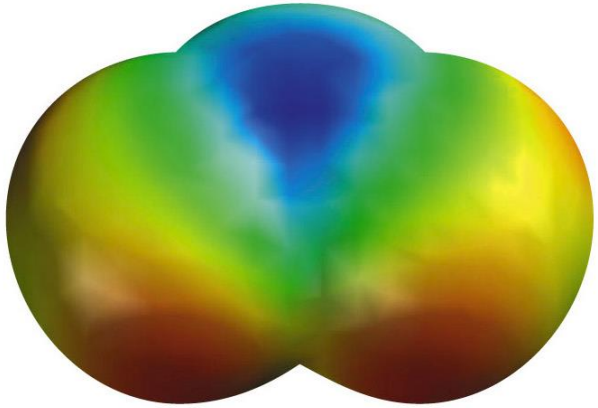
ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΣ

(Resonance: Delocalized Electron-Pair Bonding)



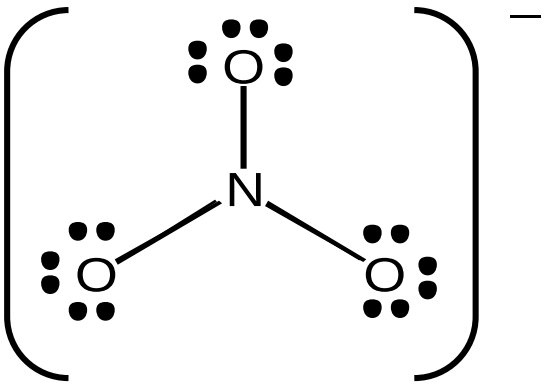


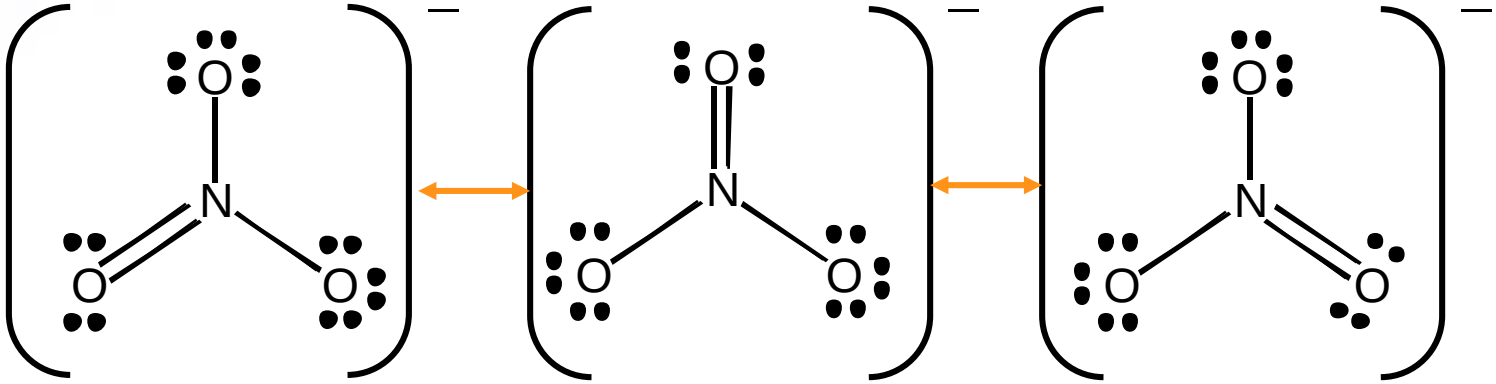




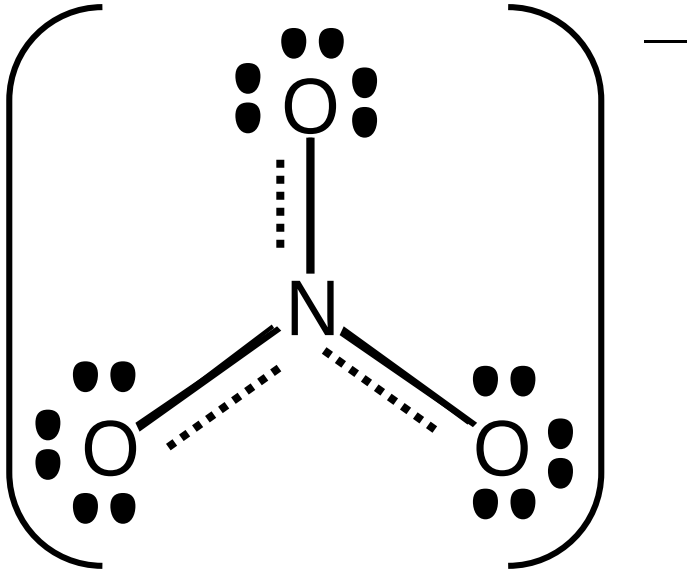
The electrical charge distribution By Molecular modeling

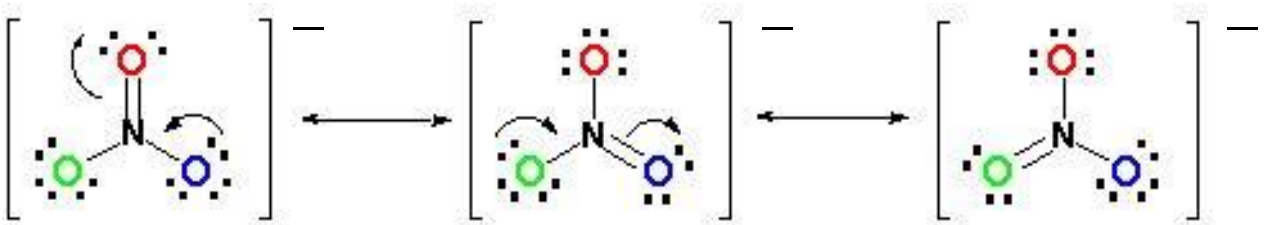
Δομές συντονισμού του NO_3^-





Δομές συντονισμού του NO_3^-





Κριτήρια επιλογής δομής συντονισμού

1) **Smaller formal charges** (either positive or negative) **are preferable** to larger charges;

Larger charges require more e's to be moved, and this takes more work.

2) **Avoid like charges** (+ + or - -) **on adjacent atoms**;

Like charges repel and increase energy

3) **The most stable structure is the one with the smallest separation of oppositely charged atoms**.

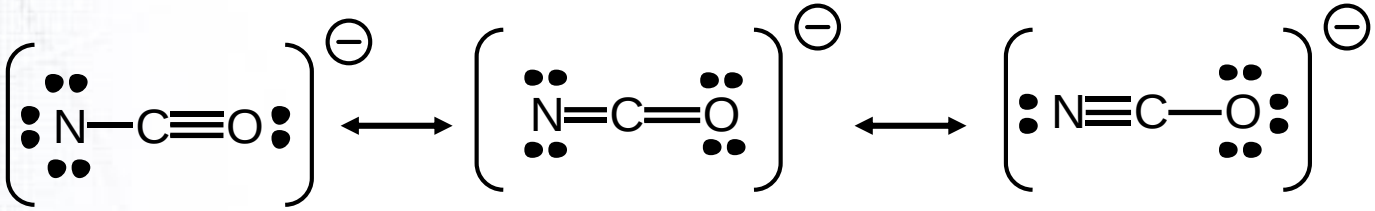
4) **A more negative formal charge should exist on an atom with a larger electronegativity value**.

e's best placed on the most electronegative atom

5) **A Lewis structure with no formal charges is preferable**.

Τυπικό φορτίο: Επιλογή δομής συντονισμού

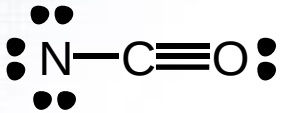
NCO^- έχει 3 πιθανές δομές συντονισμού



A

Τυπικά φορτία

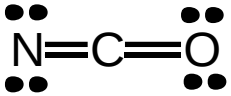
-2 0 +1



χειρότερη

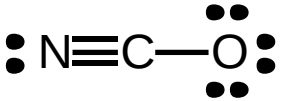
B

-1 0 0



C

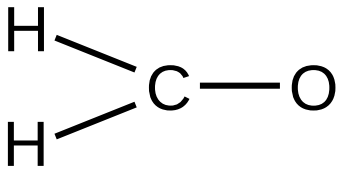
0 0 -1



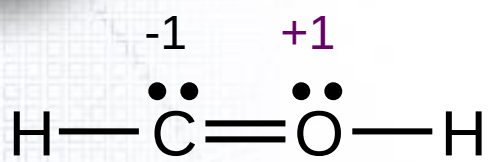
Καλύτερη

Τυπικό φορτίο: Επιλογή δομής συντονισμού

Πιθανές δομές της φορμαλδεύδης (CH_2O)



Πιθανές δομές της φορμαλδεύδης (CH_2O)



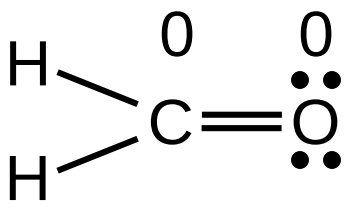
C – 4 e^-
O – 6 e^-
2H – 2x1 e^-
12 e^-

2 απλοί δεσμοί (2x2) = 4
1 διπλός δεσμός = 4
2 μη δεσμικά ζεύγη (2x2) = 4
Σύνολο = 12

Τυπικό φορτίο = # e^- σθένους - # μη δεσμικών e^- - 1/2 # δεσμικών e^-

Τυπικό φορτίο στον C = 4 - 2 - ½ x 6 = -1

Τυπικό φορτίο στο O = 6 - 2 - ½ x 6 = +1



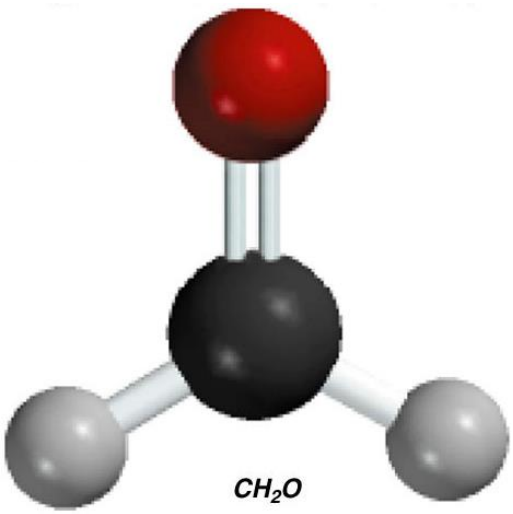
C – 4 e^-
O – 6 e^-
2H – 2x1 e^-

12 e^-

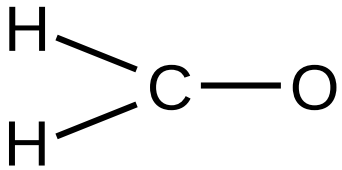
Τυπικό φορτίο = # e^- σθένους - # μη δεσμικών e^- - 1/2 # δεσμικών e^-

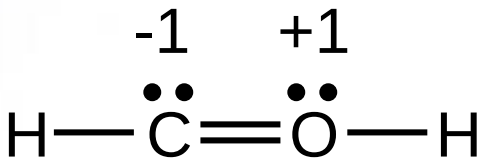
Τυπικό φορτίο στον C = 4 - 0 - ½ x 8 = 0

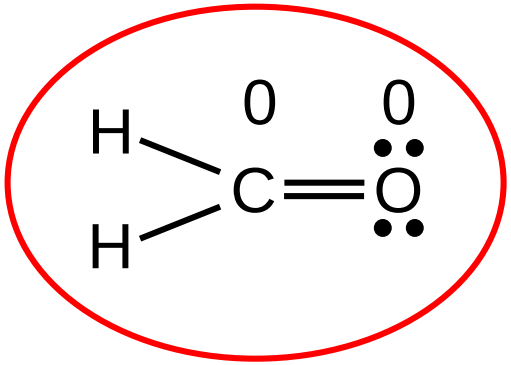
Τυπικό φορτίο στο O = 6 - 4 - ½ x 4 = 0

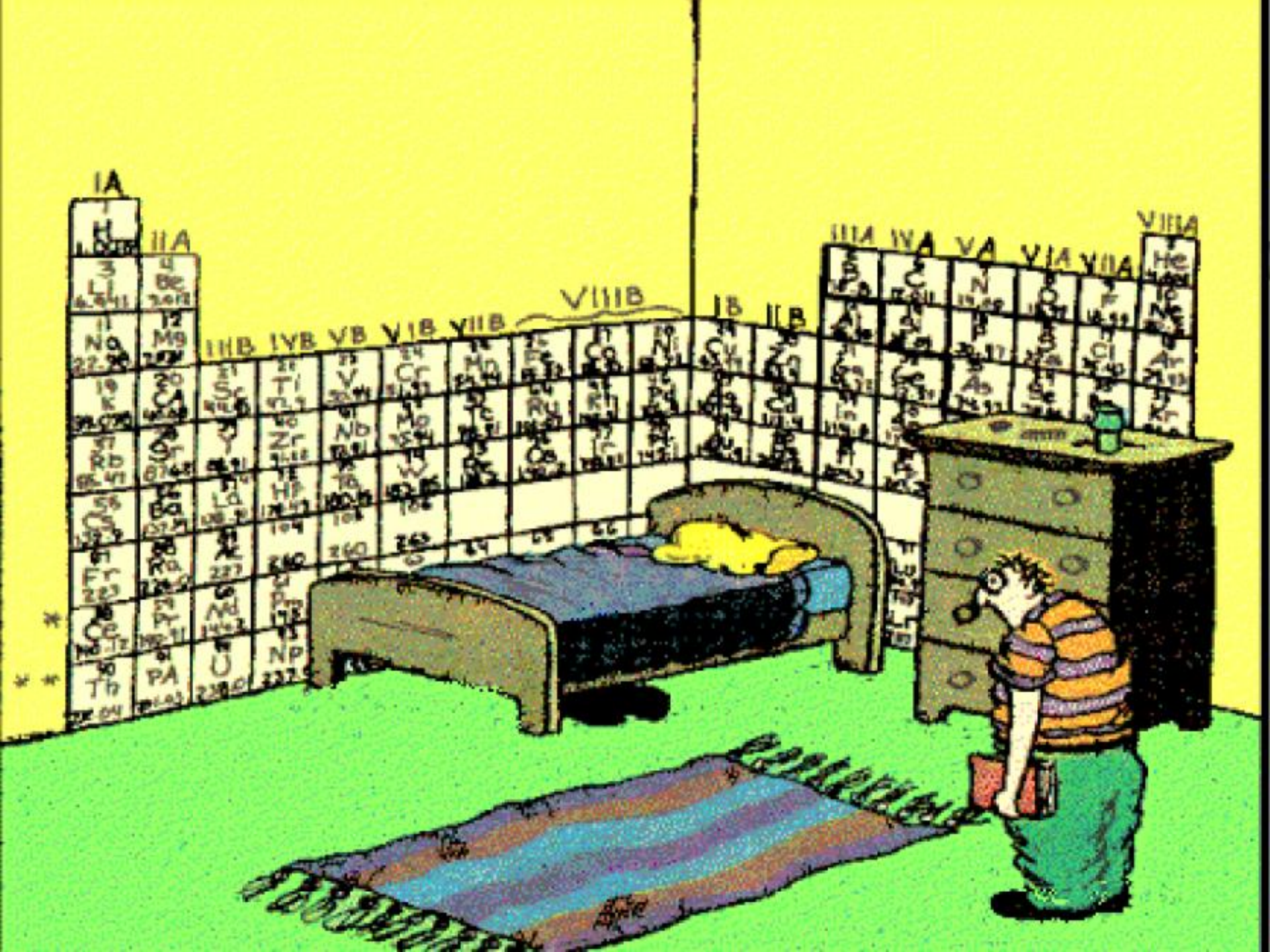


Πιθανές δομές της φορμαλδεύδης (CH_2O)

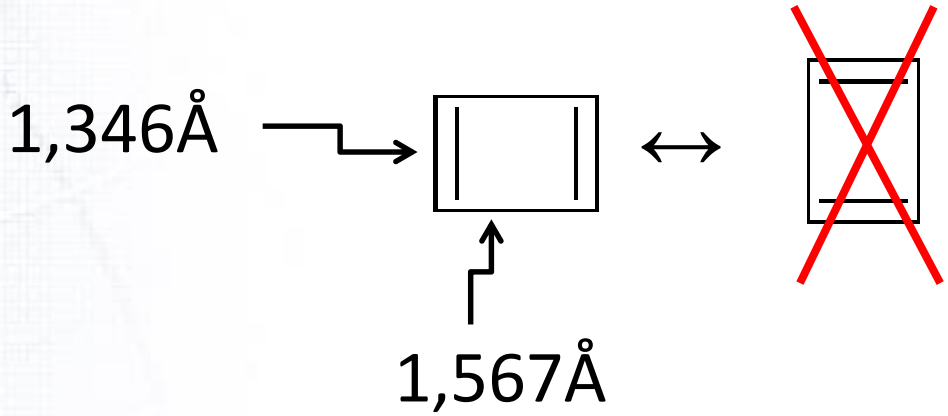




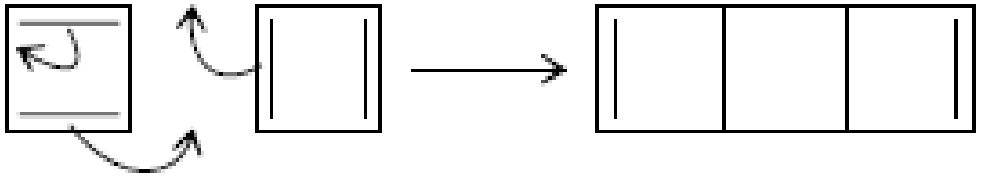



IA
IIA
IIIB
IVB
VB
VIB
VIIB
VIIIB
IB
IIB
IIIA
IVA
VA
VIA
VIIA
VIIIA

Δομές συντονισμού



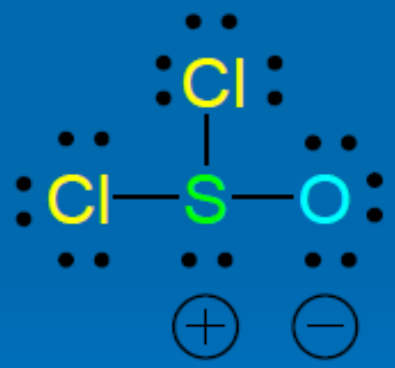
Κυκλοβουταδιένιο (μη αρωματική ένωση ≠ 4n+2): δύσκολο να απομονωθεί (αντιδρά με τον εαυτό του και διμερίζεται)

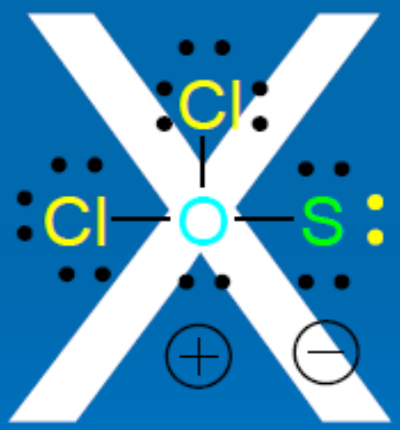


Cyclobutadiene escaped chemical characterization for more than 100 years. Despite numerous attempts, **all synthetic efforts met with failure**. It became apparent not only that cyclobutadiene was **not aromatic** but that it was exceedingly **unstable**. Beginning in the 1950s, a variety of novel techniques succeeded in generating cyclobutadiene as a transient, **reactive intermediate**.

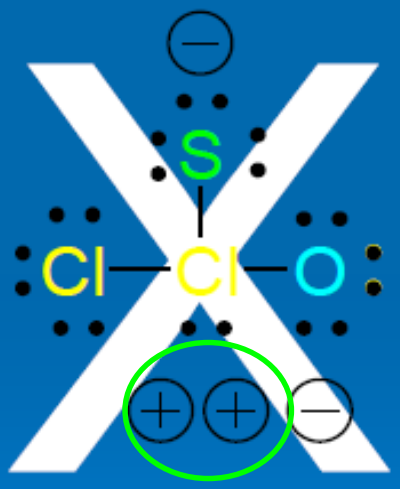
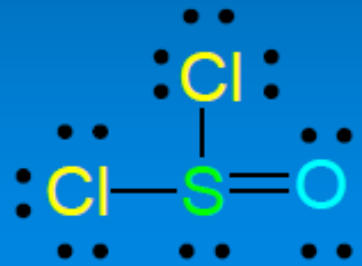
Τυπικό φορτίο και τύποι Lewis

- πχ
  ας θεωρήσουμε το θειονυλοχλωρίδιο $SOCl_2$





κανόνας B



κανόνας A