

Ομοιοπολικοί δεσμοί

ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός αυτής της ενότητας είναι να γνωρίσουμε τα κύρια χαρακτηριστικά του ομοιοπολικού δεσμού, μέσα από έννοιες που περιλαμβάνουν την ηλεκτραρνητικότητα, τους τύπους Lewis, τον συντονισμό, τον κανόνα της οκτάδας, το τυπικό φορτίο, καθώς και το μήκος, την τάξη και την ενθαλπία δεσμού.

Προσδοκώμενα αποτελέσματα

Όταν θα έχετε μελετήσει αυτή την ενότητα, θα μπορείτε να:

- ❖ Περιγράφετε τον ομοιοπολικό δεσμό.
- ❖ Γράφετε τύπους Lewis.
- ❖ Ορίζετε δεσμικά και μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων.
- ❖ Διατυπώνετε τον κανόνα της οκτάδας και να επισημαίνετε τις εξαιρέσεις του.
- ❖ Ορίζετε τον απλό, διπλό και τριπλό δεσμό.
- ❖ Διακρίνετε πότε ο ομοιοπολικός δεσμός είναι πολωμένος.
- ❖ Ορίζετε την ηλεκτραρνητικότητα και τις τάσεις της εντός του Π.Π.
- ❖ Εκτιμάτε τη σχετική πολικότητα δεσμών χρησιμοποιώντας ηλεκτραρνητικότητες.
- ❖ Ορίζετε τι είναι συντονισμός και να σχεδιάζετε τύπους συντονισμού.
- ❖ Ορίζετε το τυπικό φορτίο και να το χρησιμοποιείτε για την επιλογή του πλέον κατάλληλου τύπου Lewis μιας ένωσης.
- ❖ Ορίζετε και να συσχετίζετε τα χαρακτηριστικά δεσμών, όπως μήκος δεσμού, τάξη δεσμού και ενθαλπία δεσμού.

Έννοιες κλειδιά

- ❖ Απεντοπισμένος δεσμός
- ❖ Απλός δεσμός
- ❖ Δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων
- ❖ Διπλός δεσμός
- ❖ Ενθαλπία δεσμού
- ❖ Ηλεκτραρνητικότητα
- ❖ Κανόνας οκτάδας
- ❖ Μήκος δεσμού
- ❖ Μονήρες (μη δεσμικό) ζεύγος ηλεκτρονίων
- ❖ Ομοιοπολική ακτίνα
- ❖ Ομοιοπολικός δεσμός
- ❖ Ομοιοπολικός δεσμός σύνταξης
- ❖ Πολωμένος ομοιοπολικός δεσμός
- ❖ Συντονισμός
- ❖ Τάξη δεσμού
- ❖ Τριπλός δεσμός
- ❖ Τυπικό φορτίο
- ❖ Τύπος Lewis

Ebbing – Gammon (Ενότητες)

9.4 Περιγραφή ομοιοπολικών δεσμών

9.5 Πολωμένοι ομοιοπολικοί δεσμοί

9.6 Σχεδίαση τύπων Lewis

9.7 Απεντοπισμένοι δεσμοί – Συντονισμός

9.8 Εξαιρέσεις του κανόνα της οκτάδας

9.9 Τυπικά φορτία

9.10 Μήκος και τάξη δεσμού³

9.11 Ενθαλπία δεσμού

Μοριακές ενώσεις – Ομοιοπολικοί δεσμοί

Μοριακές ενώσεις (αποτελούνται από μόρια)

Μόριο: μια ομάδα ατόμων, συνήθως ατόμων αμετάλλων, τα οποία συνδέονται ισχυρά μεταξύ τους μέσω χημικών δεσμών.

Ομοιοπολικός δεσμός: ο χημικός δεσμός που σχηματίζεται με το μοίρασμα ενός ζεύγους ηλεκτρονίων μεταξύ των ατόμων.

Δύο μοριακές ενώσεις



Ιωδοφόρμιο



**Τετραχλωρίδιο
του άνθρακα**



**Μοριακές
ενώσεις:**

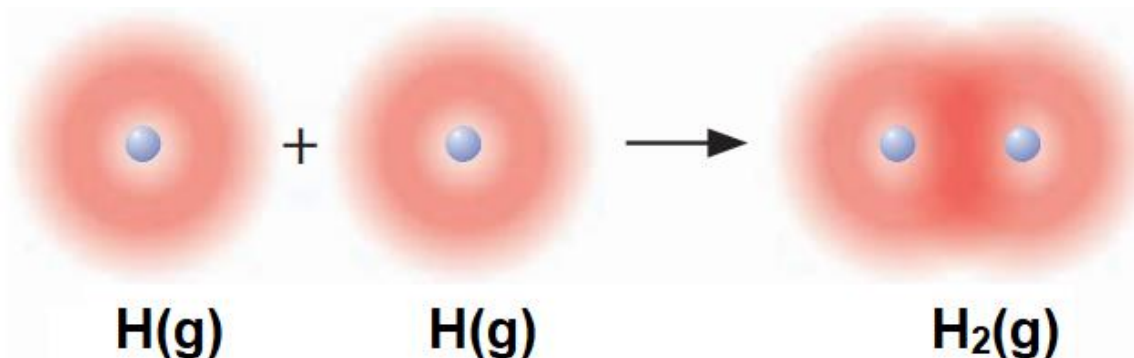
**Είναι
αέρια, υγρά ή
εύτηκτα στερεά
αποτελούμενα
από μόρια!**

Ιοντικές ενώσεις: Συνήθως δύστηκτα στερεά!

9.4 Περιγραφή ομοιοπολικών δεσμών

Σχηματισμός ομοιοπολικού δεσμού μεταξύ δύο ατόμων H και η δημιουργία του μορίου H₂

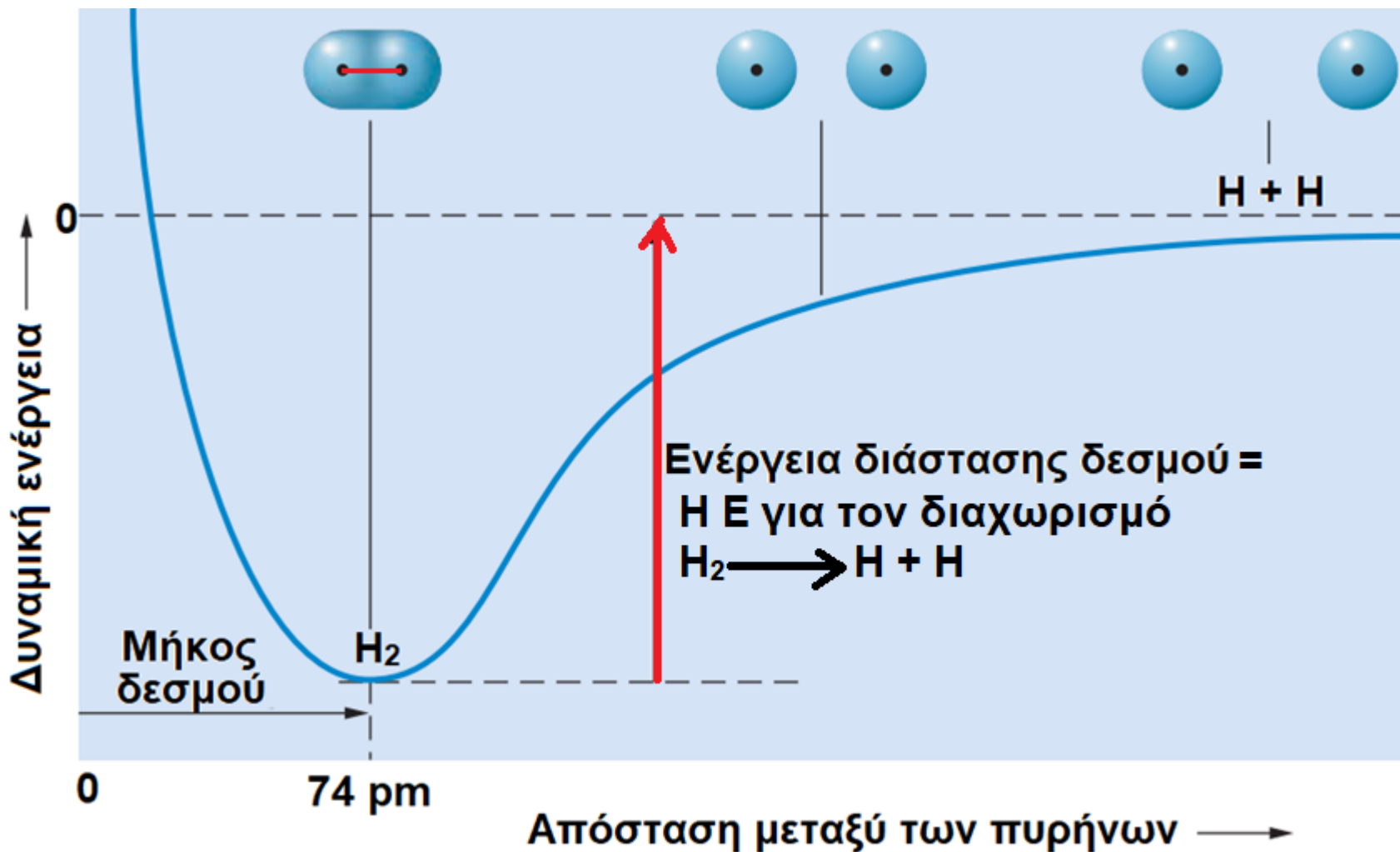
1. Καθώς τα άτομα H προσεγγίζουν το ένα το άλλο, τα τροχιακά 1s αυτών αρχίζουν να **επικαλύπτονται**. Καθένα e μπορεί να καταλάβει τον χώρο γύρω και από τα δύο άτομα H ταυτόχρονα.
2. Τα δύο e μπορούν να ανήκουν και στα δύο άτομα, ελκόμενα ταυτόχρονα από τα θετικά φορτία των δύο πυρήνων υδρογόνου.
3. Αυτή η έλξη που δεσμεύει τα δύο e κοντά στους δύο πυρήνες είναι η δύναμη που συγκρατεί τα άτομα αλληλένδετα = ο χημικός δεσμός



Η κατανομή της ηλεκτρονικής πυκνότητας για το μόριο H₂

Η ηλεκτρονική πυκνότητα (με έντονο κόκκινο χρώμα) καταλαμβάνει τον χώρο γύρω από τα δύο άτομα H

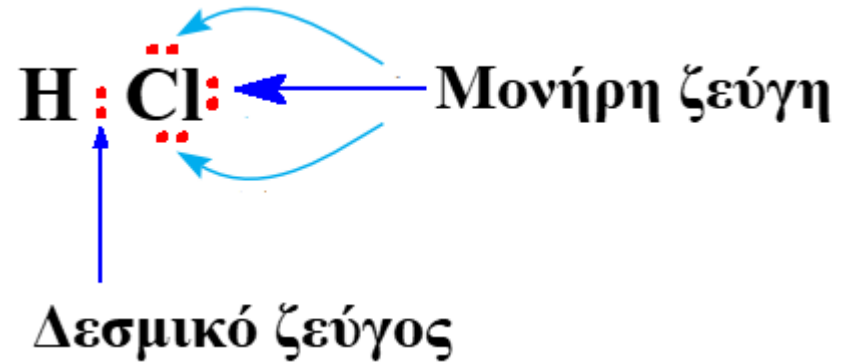
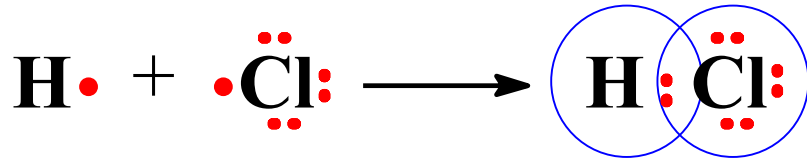
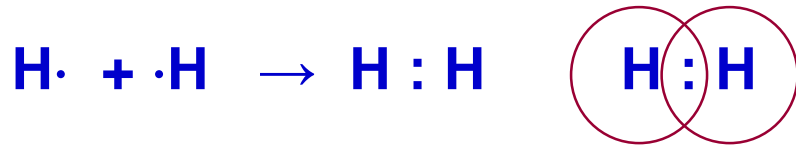
Πώς μεταβάλλεται η δυναμική ενέργεια των ατόμων H, καθώς αυτά πλησιάζουν για να σχηματίσουν το μόριο H₂



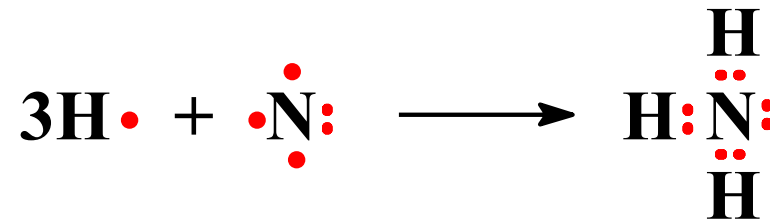
Η απόσταση μεταξύ των πυρήνων που αντιστοιχεί στο ελάχιστο της καμπύλης δυναμικής ενέργειας είναι το μήκος του δεσμού. Σε αυτή την απόσταση, το μόριο H₂ είναι σταθερό.

(α) Τύποι ή δομές Lewis

Τι ονομάζουμε τύπο Lewis;
τον τύπο που χρησιμοποιεί κουκκίδες για να παριστάνει e σθένους.



Συχνά, ο αριθμός των ομοιοπολικών δεσμών που σχηματίζονται από ένα άτομο των **Ομάδων 4A – 7A** ισούται με τον αριθμό των ασύζευκτων e που εμφανίζει το σύμβολο Lewis του στοιχείου.



Ο αριθμός των ασύζευκτων ηλεκτρονίων (X) που εμφανίζει το σύμβολο Lewis του στοιχείου ισούται με 8 – τον αριθμό της ομάδας του στοιχείου.

$$X = 8 - \text{αριθμός ομάδας} \quad (\text{π.χ. άζωτο (N): } X = 8 - 5 = 3)$$

Παράδειγμα 9.6

Χρήση συμβόλων Lewis για την παράσταση του ομοιοπολικού δεσμού

Χρησιμοποιήστε σύμβολα Lewis για να δείξετε την αντίδραση σχηματισμού του σουλφιδίου του υδρογόνου από άτομα. Σημειώστε τα δεσμικά και μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων στον τύπο Lewis του H_2S .

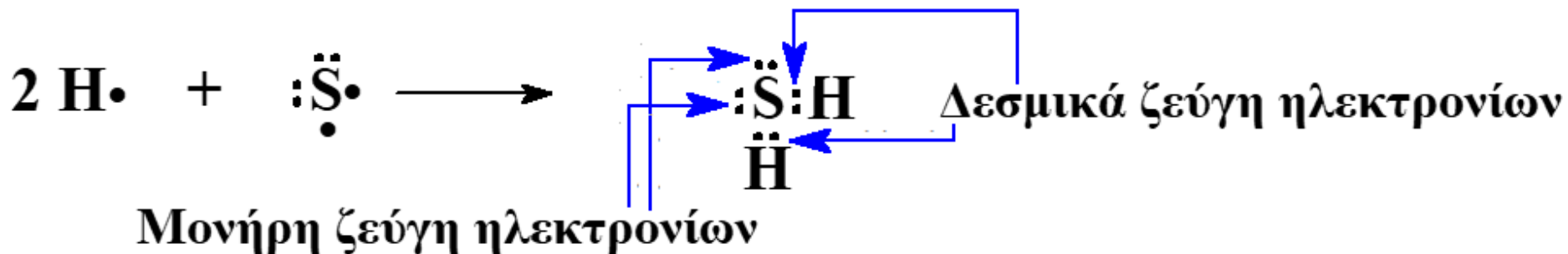
Απάντηση

Το κάθε άτομο H διαθέτει ένα ασύζευκτο e.

Το S ανήκει στην Ομάδα 6A και επομένως το άτομο του S διαθέτει $8 - 6 = 2$ ασύζευκτα e.

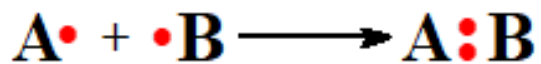
Τα 4 ασύζευκτα e συζευγνύονται ανά δύο και σχηματίζουν δύο ομοιοπολικούς δεσμούς S–H.

Στο άτομο S απομένουν τα δύο μονήρη ζεύγη e.

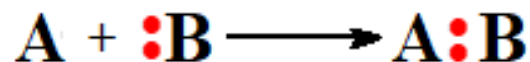


(β) Ομοιοπολικοί δεσμοί σύνταξης (ημιπολικοί δεσμοί) Κανόνας της οκτάδας

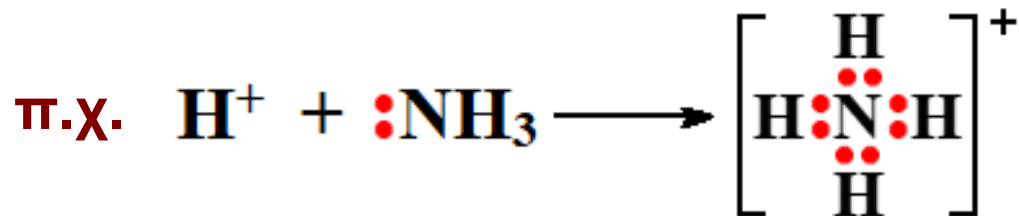
Τι ονομάζουμε ομοιοπολικό δεσμό σύνταξης (ή ένταξης);
τον δεσμό που σχηματίζεται όταν τα δύο ηλεκτρόνια του δεσμού
προσφέρονται από ένα και το αυτό άτομο.



Κάθε άτομο
προσφέρει από 1 e



Εδώ, το B προσφέρει και τα 2 e



Τι ορίζει ο κανόνας της οκτάδας;

τα άτομα των στοιχείων στα μόρια δείχνουν την τάση να έχουν
οκτώ ηλεκτρόνια στον φλοιό σθένους τους.

Τα στοιχεία C, N, O και F υπακούουν **πάντοτε** στον κανόνα της
οκτάδας.

Πολλά στοιχεία μπορεί να υπακούουν, μπορεί και όχι (εξαιρέσεις).

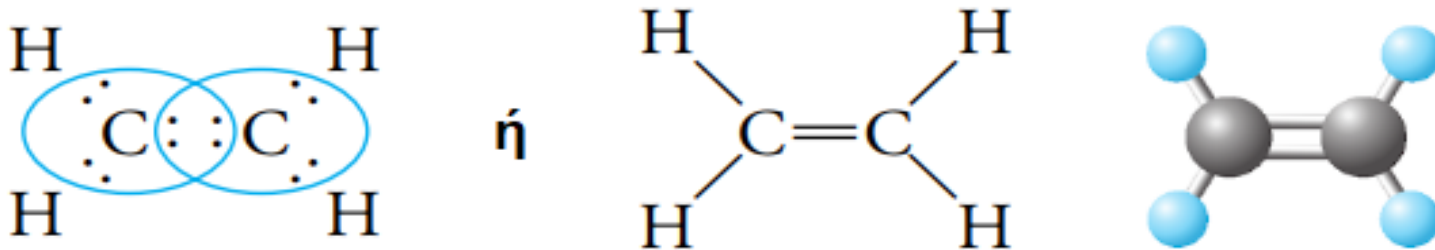
(Π.χ. στο NH_4^+ , το N υπακούει, το H όχι)

(γ) Πολλαπλοί δεσμοί

Απλός δεσμός: ο ομοιοπολικός δεσμός, στον οποίον ένα και μόνο ζεύγος ηλεκτρονίων μοιράζεται ανάμεσα σε δύο άτομα.

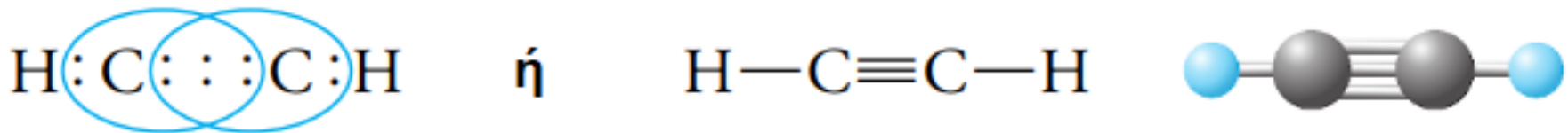
Διπλός δεσμός: ο ομοιοπολικός δεσμός στον οποίον δύο ζεύγη ηλεκτρονίων μοιράζονται ανάμεσα σε δύο άτομα.

π.χ. αιθένιο (αιθυλένιο)



Τριπλός δεσμός: ο ομοιοπολικός δεσμός στον οποίον τρία ζεύγη ηλεκτρονίων μοιράζονται ανάμεσα σε δύο άτομα,

π.χ. αιθίνιο (ακετυλένιο)



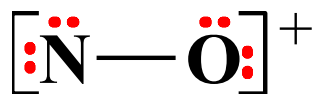
Διπλούς δεσμούς σχηματίζουν κυρίως τα άτομα C, N, O και S.

Τριπλούς δεσμούς σχηματίζουν κυρίως τα άτομα C και N.

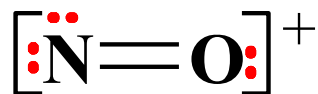
Παράδειγμα 9.7

Εφαρμογή του κανόνα της οκτάδας

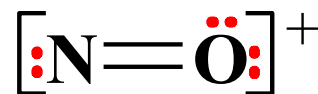
Ποια από τις παρακάτω δομές Lewis του ιόντος νιτροσυλίου, NO^+ , είναι η σωστή;



(α)



(β)



(γ)



(δ)

Απάντηση

N: Ομάδα 5A \Rightarrow 5 e σθένους.

O: Ομάδα 6A \Rightarrow 6 e σθένους.

Συνολικός αριθμός e σθένους στο NO^+ : $5 + 6 - 1 = 10$

Τα άτομα N και O υπακούουν οπωσδήποτε στον κανόνα της οκτάδας. Στη δομή (α), κάθε άτομο περιβάλλεται από 6 e.

Στη δομή (β), το άτομο O περιβάλλεται από 6 e, όπως και στη δομή (γ) το άτομο N.

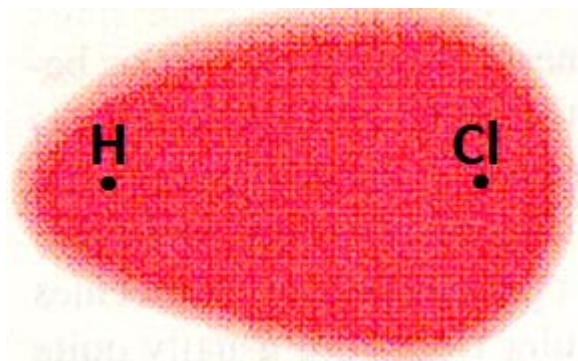
Μόνο στη δομή (δ) και τα δύο άτομα περιβάλλονται από οκτώ e και έχουν αποκτήσει τη δομή του ευγενούς αερίου νέου.

9.5 Πολωμένοι ομοιοπολικοί δεσμοί

H : H Ισομερής κατανομή $e \Rightarrow$ μη πολωμένος ομοιοπολικός δεσμός

Πολωμένος ομοιοπολικός δεσμός (ή απλά πολωμένος δεσμός):
ο ομοιοπολικός δεσμός στον οποίο τα δεσμικά ηλεκτρόνια βρίσκονται πλησιέστερα στο ένα άτομο από ό,τι στο άλλο.

H :Cl: Πολωμένος ομοιοπολικός δεσμός



Κατανομή της ηλεκτρονικής πυκνότητας στο μόριο HCl. Οι κουκίδες παριστάνουν τις θέσεις των δύο πυρήνων.

H : H

Μη πολωμένος
ομοιοπολικός δεσμός

H :Cl:

Πολωμένος
ομοιοπολικός δεσμός

Na⁺ :Cl⁻

Ιοντικός δεσμός

Ηλεκτραρνητικότητα (X)

Ηλεκτραρνητικότητα: μέτρο της ικανότητας ενός ατόμου, που βρίσκεται ενωμένο σε μόριο, να έλκει προς το μέρος του δεσμικά e

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	H 2,1 H, C, N, O, F, Cl, Cs: απ' έξω!					

Ηλεκτραρνητικότητες
των στοιχείων
κατά Pauling

**! Το πιο ηλεκτραρνητικό
στοιχείο είναι το φθόριο
με τιμή
ηλεκτραρνητικότητας 4,0**

Ηλεκτραρνητικότητα κατά Mulliken: $X = (I + EA) / 2$

Πώς μεταβάλλεται η ηλεκτραρνητικότητα μέσα στον Π.Π.;

Όπως η I και η EA , δηλαδή αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά και ελαττώνεται από πάνω προς τα κάτω.

Παράδειγμα 9.8

Εκτίμηση της σχετικής πολικότητας δεσμών με βάση τις ηλεκτραρνητικότητες

Κατατάξτε τους παρακάτω δεσμούς κατά σειρά αυξανόμενης πολικότητας: H–Se, P–Cl, N–Cl, N–F

Απάντηση

Ένας δεσμός είναι τόσο περισσότερο πολωμένος, όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας, ΔX , μεταξύ των συνδεδεμένων ατόμων.

$$|X_{\text{Se}} - X_{\text{H}}| = 2,4 - 2,1 = 0,3$$

$$|X_{\text{Cl}} - X_{\text{P}}| = 3,0 - 2,1 = 0,9$$

$$|X_{\text{Cl}} - X_{\text{N}}| = 3,0 - 3,0 = 0,0$$

$$|X_{\text{F}} - X_{\text{N}}| = 4,0 - 3,0 = 1,0$$

Με βάση τις διαφορές ΔX , η κατάταξη των δεσμών κατά αυξανόμενη πολικότητα είναι

N–Cl (μη πολωμένος) < H–Se < P–Cl < N–F (ο πλέον πολωμένος)

9.6 Σχεδίαση τύπων ή δομών Lewis με ηλεκτρόνια-κουκκίδες

Ποια είναι τα 4 βασικά βήματα για την αναγραφή ενός τύπου Lewis;

1. Υπολογίζουμε τον συνολικό αριθμό ηλεκτρονίων σθένους.
2. (Σκελετική δομή είναι ο τύπος που δείχνει απλώς ποια άτομα συνδέονται με ποια μέσα στο μόριο με απλούς δεσμούς, π.χ. η σκελετική δομή του διοξειδίου του άνθρακα είναι $O-C-O$)

Γράφουμε τη σκελετική δομή του μορίου χρησιμοποιώντας συνήθως ως κεντρικό άτομο το λιγότερο ηλεκτραρνητικό. (Γιατί;)

3. Κατανέμουμε τα ηλεκτρόνια στα άτομα που περιβάλλουν το κεντρικό άτομο (κανόνας οκτάδας).

Αν ο κανόνας της οκτάδας δεν ικανοποιείται για το κεντρικό άτομο, σχηματίζουμε δ.δ. ή τ.δ. μετατρέποντας τα μονήρη ΗΖ των τερματικών ατόμων σε δεσμικά.

4. Αποδίδουμε τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια ως ζεύγη στο κεντρικό άτομο.

Παράδειγμα 9.9

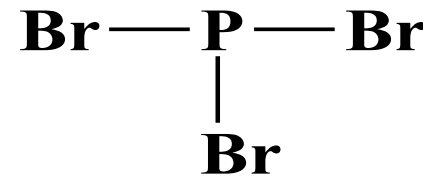
Αναγραφή τύπων Lewis

Γράψτε τον τύπο Lewis για το τριβρωμίδιο του φωσφόρου, PBr_3 και το μονοξείδιο του άνθρακα, CO .

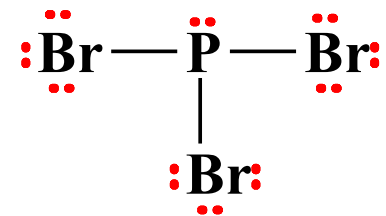
Απάντηση

1. Συνολικά ηλεκτρόνια σθένους: $5 + (3 \times 7) = 26$

2. Η σκελετική δομή: κεντρικό άτομο ο P:
(δαπανήσαμε 6 e)



3. Κατανομή ΗΖ στα περιφερειακά άτομα
(κανόνας οκτάδας) (Απαιτούνται $3 \times 6 = 18$ e)



4. Απόδοση των υπολοίπων $26 - 18 = 8$ e
στο άτομο P:

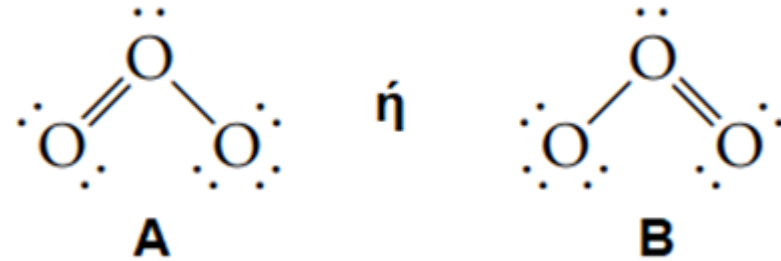
CO ($4 + 6 = 10$ e σθένους) (δεν υπάρχει κεντρικό άτομο)



9.7 Απεντοπισμένοι δεσμοί - Συντονισμός ή μεσομέρεια

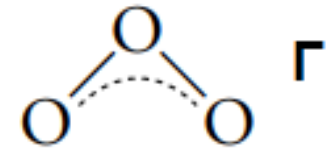
Τύποι Lewis για το όζον, O_3

Πειραματικά: οι δύο δεσμοί
οξυγόνο – οξυγόνο ισοδύναμοι!



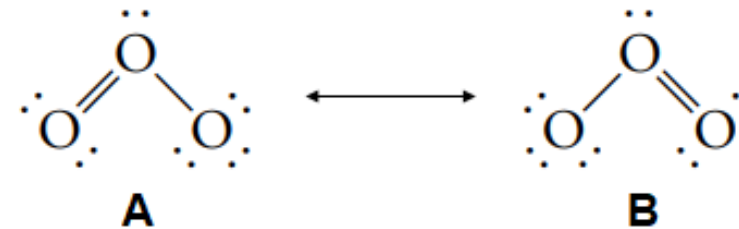
Ποιος από τους δύο τύπους Lewis για το όζον είναι ο σωστός;

Στο όζον, ένα από τα δεσμικά ζεύγη
ηλεκτρονίων είναι απλωμένο στην περιοχή
και των τριών ατόμων O και όχι εντοπισμένο
ανάμεσα σε δύο συγκεκριμένα άτομα O \Rightarrow
απεντοπισμένος δεσμός.



Απεντοπισμένος δεσμός

Στην περιγραφή συντονισμού, το μόριο
αποδίδεται με όλους τους δυνατούς τύπους
Lewis που λέγονται
δομές συντονισμού ή μεσομέρειας



Δομή Γ: Από «ανάμιξη» των δομών A και B.

Περιγράφει καλλίτερα την πραγματική δεσμική κατάσταση του O_3
 \Rightarrow υβρίδιο συντονισμού ή μεσομέρειας.

Τι σημαίνει το διπλό βέλος ανάμεσα στους τύπους A και B;

Παραδείγματα για το υβρίδιο συντονισμού από το βασίλειο των ζώων

1. Μουλάρι



+



⇒



♥ Φοράδα

+

♥ Γάιδαρος

=

Μουλάρι

Το μουλάρι είναι ένα ξεχωριστό ζώο που έχει τα χαρακτηριστικά της φοράδας και του γαϊδάρου, αλλά δεν είναι μισό φοράδα και μισό γάιδαρος. Ούτε το μισό του χρόνου είναι φοράδα και το άλλο μισό γάιδαρος.

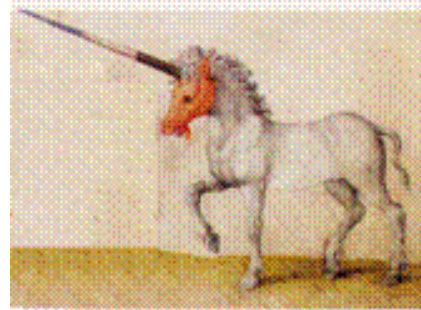
Η διαφορά από το βασίλειο των μορίων είναι ότι, ενώ η φοράδα και ο γάιδαρος είναι υπαρκτά ζώα, οι δομές συντονισμού είναι ανύπαρκτες.

2. Ρινόκερος (ένα καλλίτερο παράδειγμα)

Οι πρώτοι Ευρωπαίοι που ταξίδεψαν στην Αφρική τον Μεσαίωνα περιέγραψαν τον ρινόκερο ως προερχόμενο από διασταύρωση γρυπταετού με μονόκερο.



+



⇒



Γρυπταετός

+

Μονόκερος

=

Ρινόκερος

Τα δύο αυτά όντα που αναφέρονται στη Μυθολογία είναι φανταστικά, δηλαδή δεν υπάρχουν, χρειάσθηκαν όμως για να περιγράψουν ένα υπαρκτό ον, τον ρινόκερο.

Ανύπαρκτες είναι και οι δομές συντονισμού, χρειάζονται όμως για να περιγράψουν μια υπαρκτή κατάσταση ενός μορίου που είναι το υβρίδιο συντονισμού.

Παράδειγμα 9.10

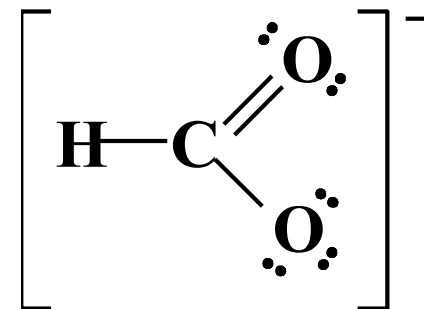
Αναγραφή δομών συντονισμού

Περιγράψτε τον δεσμό στο μυρμηκικό ιόν, HCO_2^- , χρησιμοποιώντας δομές συντονισμού.

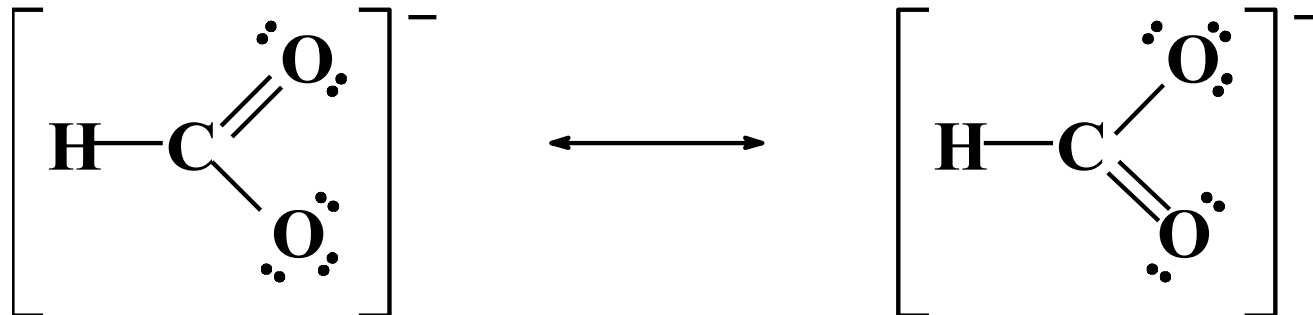
Απάντηση

Κεντρικό άτομο: C Ηλεκτρόνια σθένους: $1 + 4 + (2 \times 6) + 1 = 18$

Μια πιθανή δομή Lewis για το μυρμηκικό ιόν είναι



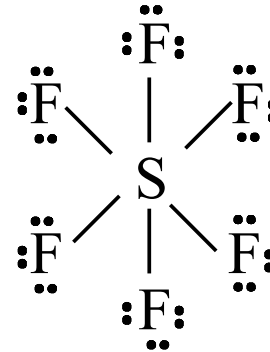
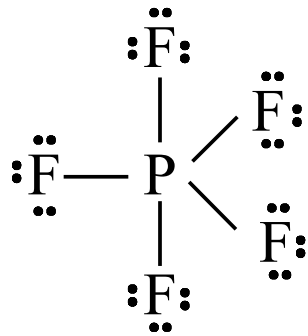
Οι δύο δεσμοί C–O πρέπει να είναι ισοδύναμοι \Rightarrow γράφουμε μία ακόμα δομή με τον δ.δ. στο άλλο άτομο O



9.8 Εξαιρέσεις του κανόνα της οκτάδας

1. Μόρια με περιττό αριθμό ηλεκτρονίων (ελεύθερες ρίζες)
NO, NO₂, ClO₂

2. Μόρια των οποίων το κεντρικό άτομο περιβάλλεται από περισσότερα των 8 ηλεκτρονίων σθένους (διευρυμένος φλοιός σθένους)



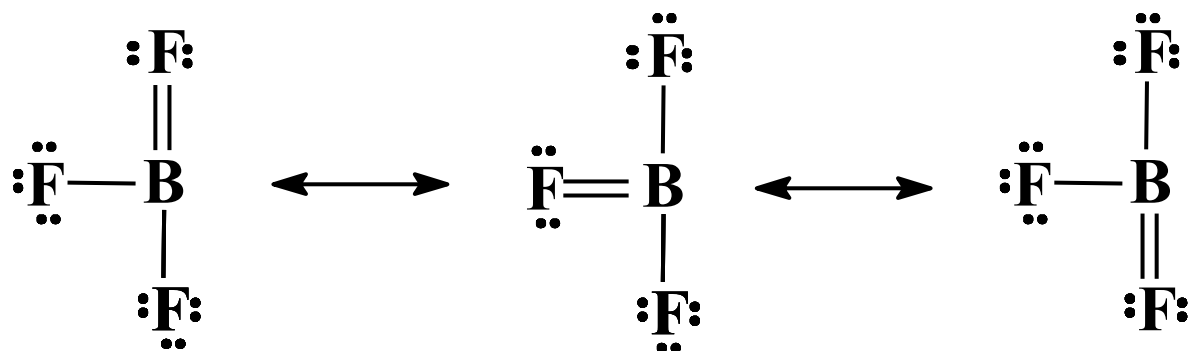
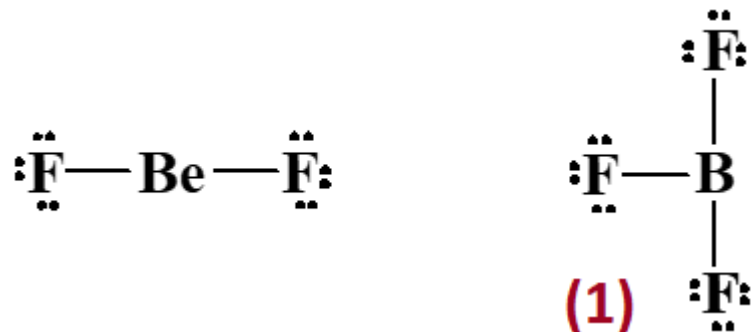
Κεντρικά άτομα: στοιχεία της 3ης περιόδου και κάτω ⇒ δυνατότητα χρησιμοποίησης και *d* τροχιακών για σχηματισμό δεσμών (πέραν των *ns* και *np* τροχιακών που χωράνε 8 e)

3. Το H αποτελεί εξαίρεση!

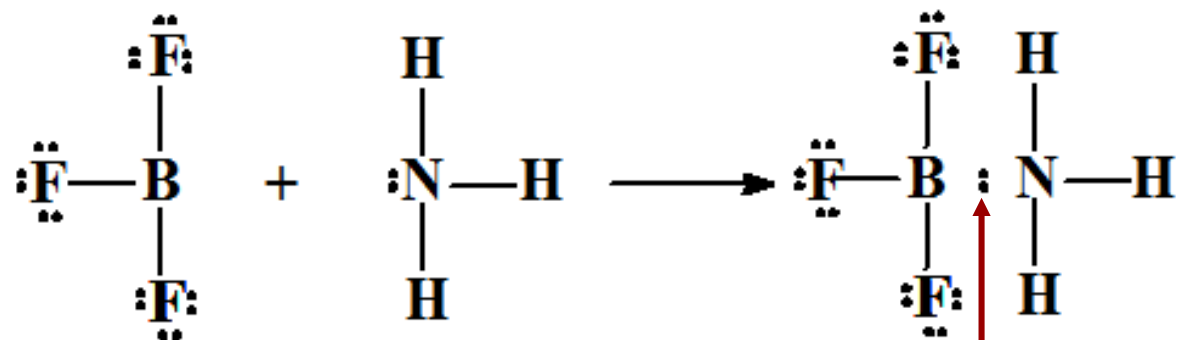
Εξαιρέσεις του κανόνα της οκτάδας

4. Μόρια με κεντρικό άτομο από την Ομάδα 2A ή 3A (Be, B)

Για το BF_3 , πόσο πιθανοί είναι οι διπλανοί τύποι συντονισμού που ικανοποιούν τον κανόνα της οκτάδας;



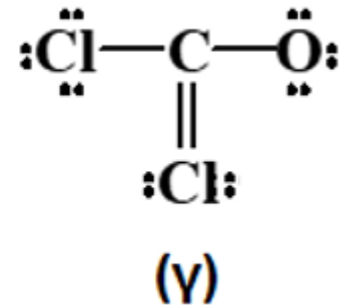
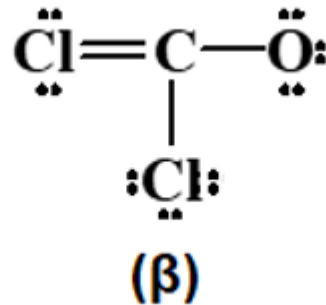
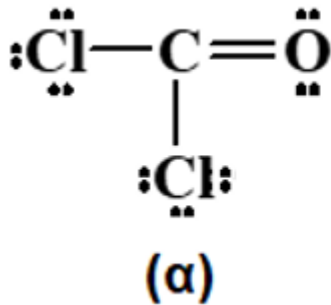
Πώς αποδεικνύεται ότι ο τύπος (1) του BF_3 είναι ο πλέον πιθανός:



ομοιοπολικός δεσμός σύνταξης

9.9 Τυπικό φορτίο και τύποι Lewis

Πώς, από τους τρεις πιθανούς τύπους Lewis, που μπορούμε να γράψουμε π.χ. για το καρβονυλοχλωρίδιο, COCl_2 , θα επιλέξουμε τον σωστότερο;



Επιλογή του σωστότερου τύπου μέσω των τυπικών φορτίων (τ.φ.)

Τι είναι το τ.φ. ενός ατόμου σε τύπο Lewis;

είναι το υποθετικό φορτίο που προκύπτει, αν:

1. κάθε δεσμικό HZ μοιρασθεί **εξίσου** στα δύο άτομα του δεσμού και
2. κάθε μονήρες HZ αποδοθεί αυτούσιο στο άτομο που ανήκει.

Προσοχή! Σε ουδέτερα μόρια: άθροισμα τ.φ = 0

Σε ιόντα: άθροισμα τ.φ. = φορτίο ιόντος

!!! Το τ.φ. δεν έχει σχέση με τον αριθμό οξείδωσης

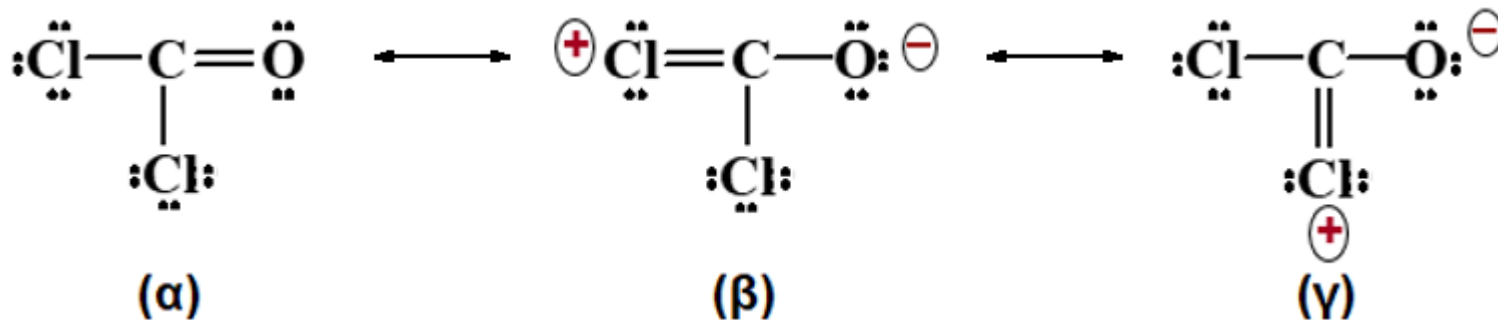
Παράδειγμα 9.11 (1^η Εφαρμογή τ.φ.)

Επιλογή του επικρατέστερου τύπου Lewis μέσω τ.φ.

Προσδιορίστε τον καταλληλότερο τύπο Lewis για το καρβονυλοχλωρίδιο, COCl_2 , χρησιμοποιώντας τ.φ.

Απάντηση

Πιθανοί τύποι Lewis (δομές συντονισμού)



Τύπος (α): τ.φ. όλων των ατόμων = 0

Τύποι (β) και (γ): τ.φ. Cl = $7 - 4 - \frac{1}{2}(4) = +1$ τ.φ. O = $6 - 6 - \frac{1}{2}(2) = -1$

Ποιος από τους τρεις τύπους είναι ο επικρατέστερος;

Κριτήρια επιλογής:

(1) Προτιμώμενα είναι τα μικρά τ.φ. (+1, -1 και καλύτερα το 0)

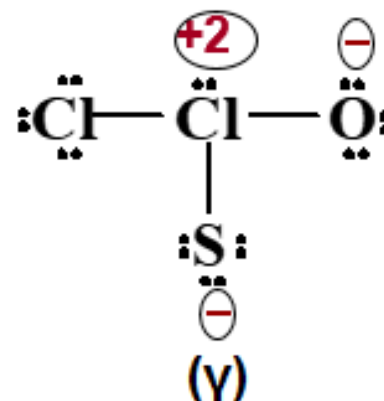
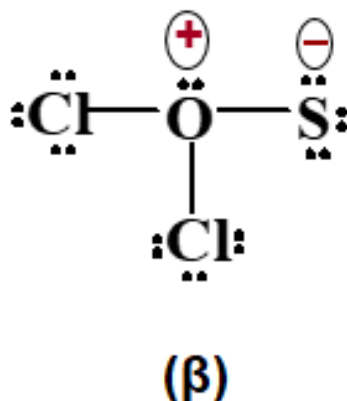
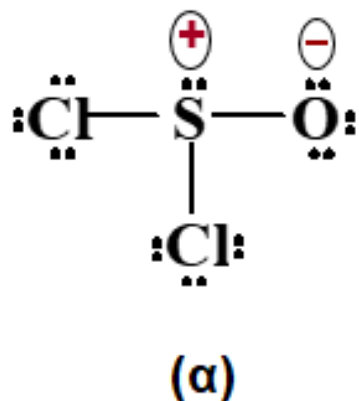
(2) Όχι ομοειδή φορτία σε γειτονικά άτομα

(3) Τα αρνητικά τ.φ. αποδίδονται στα πιο ηλεκτραρνητικά άτομα

Άρα, ο τύπος (α) είναι ο επικρατέστερος.

Επιλογή της πιο πιθανής σκελετικής δομής μέσω τ.φ. (2^η Εφαρμογή)

Γιατί από τις τρεις σκελετικές δομές του θειονυλοχλωριδίου, SOCl_2 , πιθανότερη είναι η (α);



Η δομή (γ) έχει στο ένα άτομο Cl τ.φ. +2 που θεωρείται υψηλό και γι' αυτό η δομή (γ) δεν είναι πιθανή.

Στη δομή (β) το πιο ηλεκτραρνητικό άτομο φέρει θετικό φορτίο!

Στη δομή (α) έχουμε μικρά τ.φ. και το αρνητικό τυπικό φορτίο είναι τοποθετημένο στο πιο ηλεκτραρνητικό άτομο (στο O).

2ος Τρόπος: Το S στη δομή (α) = το λιγότερο ηλεκτραρνητικό!

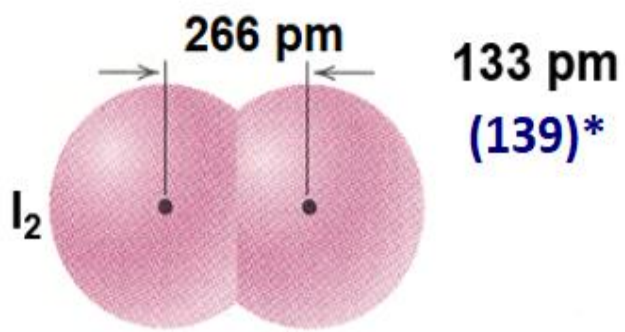
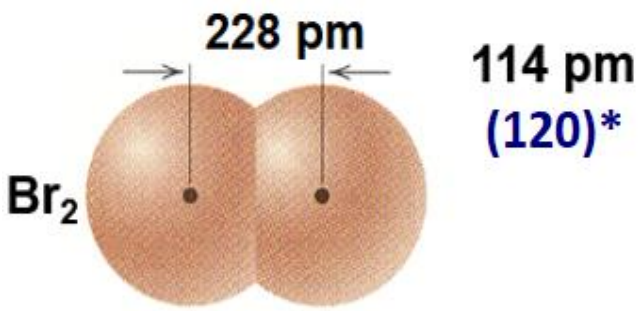
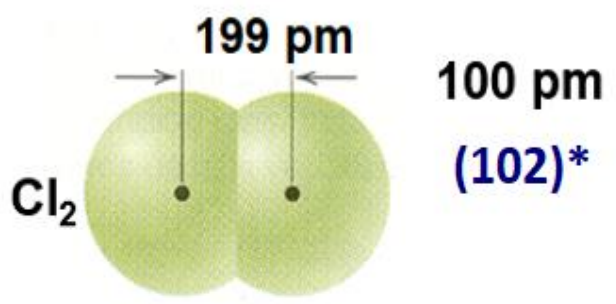
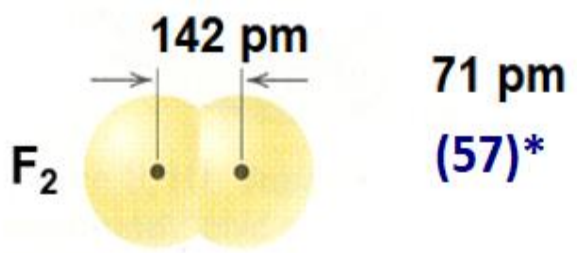
Μήκη δεσμών και ομοιοπολικές ακτίνες αλογόνων

9.10 Μήκος δεσμού και τάξη δεσμού

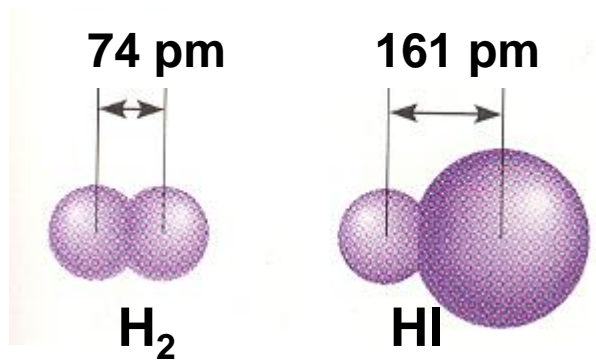
Μήκος δεσμού (μ.δ.) = η απόσταση μεταξύ των πυρήνων δύο ομοιοπολικά ενωμένων ατόμων

Ομοιοπολική ακτίνα = 1/2 της απόστασης μεταξύ δύο όμοιων ατόμων που είναι ενωμένα ομοιοπολικά με απλό δεσμό.

Γενικότερος ορισμός: μ.δ. είναι αυτό που προκύπτει από στατιστική ανάλυση πολλών γνωστών μ.δ. (Πιν. 9.4)



Παράδειγμα:
Μήκος δεσμού
σε H_2 και HI



! Το μήκος δεσμού μεγαλώνει, καθώς μεγαλώνει η ομοιοπολική ακτίνα!

* [Cambridge Structural Database](http://www.cambridge.org/9780521876223)

Τάξη δεσμού: ο αριθμός HZ ενός δεσμού.

Απλοί, διπλοί και τριπλοί δεσμοί, π.χ.

C–C απλός δεσμός, τάξη δεσμού = 1

C=C διπλός δεσμός, τάξη δεσμού = 2

C≡C τριπλός δεσμός, τάξη δεσμού = 3

Κάθε παύλα ανάμεσα στα άτομα αντιπροσωπεύει ένα HZ

Όταν η τάξη δεσμού μεγαλώνει, το μήκος δεσμού ελαττώνεται!

Μέσες τιμές μήκους δεσμών μερικών συνηθισμένων απλών, διπλών και τριπλών δεσμών (σε pm)

C–H	107	C–N	143
C–O	143	C=N	138
C=O	121	C≡N	116
C–C	154	N–O	136
C=C	134	N=O	122
C≡C	120	O–H	96

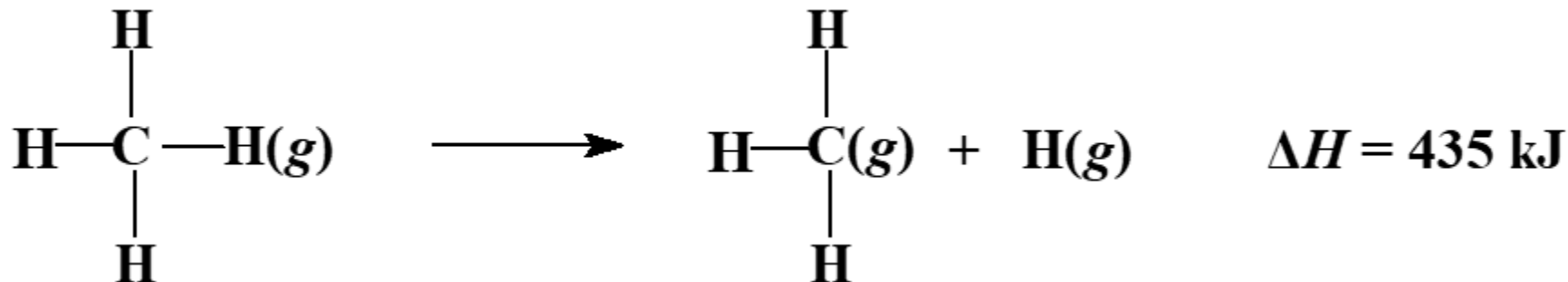
Υπάρχουν και τετραπλοί και πενταπλοί δεσμοί μετάλλου-μετάλλου



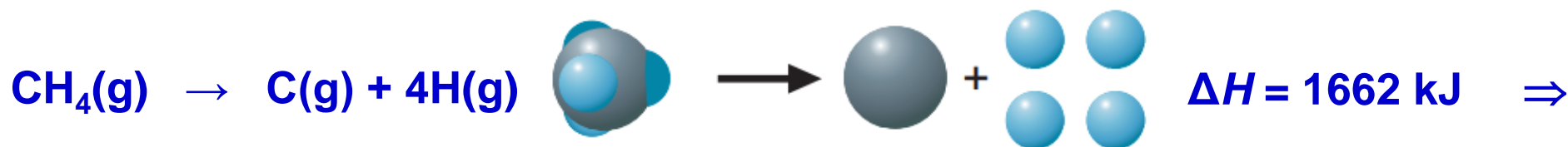
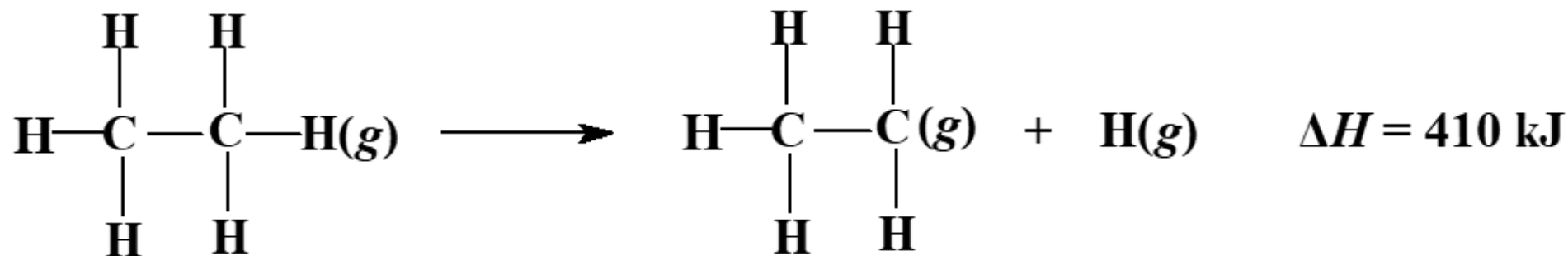
9.11 Ενέργεια ή ενθαλπία δεσμού (BE, Bond Enthalpy)

Ενέργεια του δεσμού A–B είναι η μέση μεταβολή ενθαλπίας (ΔH) για τη διάσπαση ενός δεσμού A–B που υπάρχει σε μόριο ευρισκόμενο στην αέρια φάση ($\Delta H = q_p$).

Π.χ.



τιμές ΔH ανά mole δεσμών



$$BE(\text{C}-\text{H}) = \frac{1}{4} \Delta H = \frac{1}{4} \times 1662 \text{ kJ} = 416 \text{ kJ} \quad (\text{μέση μεταβολή ενθαλπίας})$$

Οι ενθαλπίες δεσμών έχουν πάντοτε θετικό πρόσημο. Γιατί;

Μέσες ενθαλπίες μερικών δεσμών (σε kJ/mol)

Πίνακας 9.5

Απλοί δεσμοί

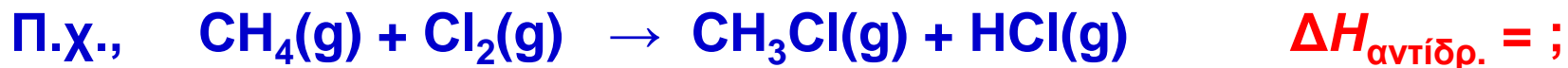
C–H	413	N–F	272	S–Cl	253
C–C	348	N–Cl	200	S–Br	218
C–N	393	N–Br	243	S–S	266
C–O	358				
C–F	485	H–H	436	F–F	159

Πολλαπλοί δεσμοί

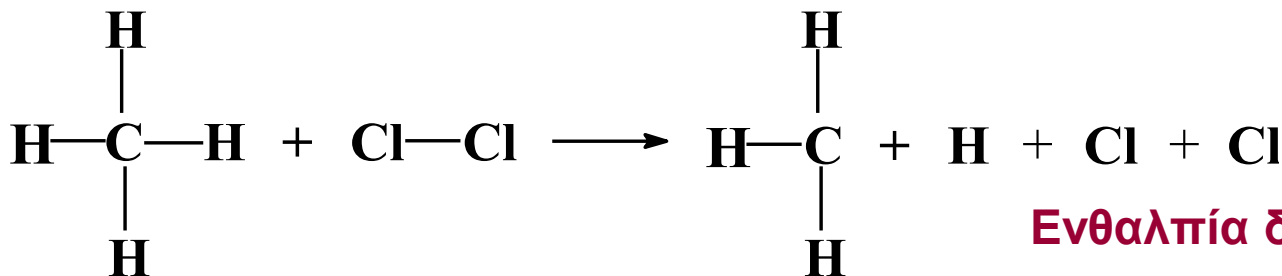
C=C	614	N=N	418	O=O	498
C≡C	839	N≡N	945		
C=N	615			S=O	323
C≡N	891			S=S	418
C=O	804				

Η ενθαλπία δεσμού είναι μέτρο της ισχύος του δεσμού:
όσο μεγαλύτερη η ενθαλπία δεσμού, τόσο ισχυρότερος ο χημικός
δεσμός ! (Ισχύει και το αντίστροφο)

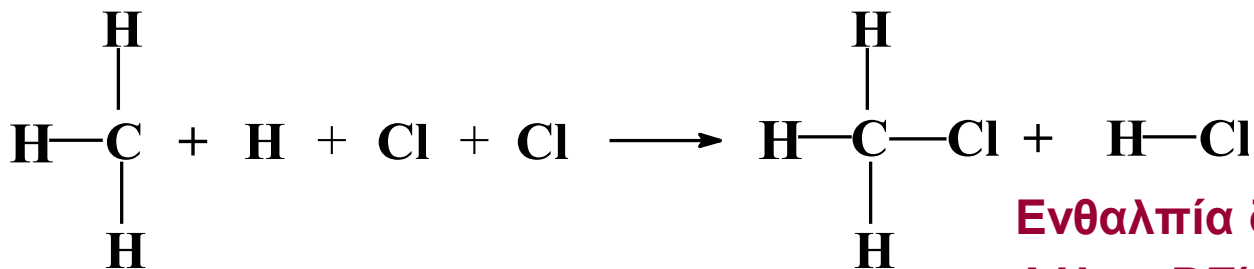
Υπολογισμός της μεταβολή ενθαλπίας (ΔH) μιας αντίδρασης από ενθαλπίες δεσμών



Υποθετική πορεία σχηματισμού του CH_3Cl



Ενθαλπία δεσμών που διασπώνται
 $\Delta H = BE(\text{C}-\text{H}) + BE(\text{Cl}-\text{Cl})$



Ενθαλπία δεσμών που σχηματίζονται
 $\Delta H = -BE(\text{C}-\text{Cl}) - BE(\text{H}-\text{Cl})$

$\Delta H_{\text{αντίδρ.}} = \Delta H(\text{δεσμών που διασπώνονται}) - \Delta H(\text{δεσμών που σχηματίζονται})$

$$\Delta H_{\text{αντίδρ.}} = BE(\text{C}-\text{H}) + BE(\text{Cl}-\text{Cl}) - BE(\text{C}-\text{Cl}) - BE(\text{H}-\text{Cl}) = (413 + 242 - 328 - 431) \text{ kJ} = -104 \text{ kJ} \quad (\text{OXI } -104 \text{ kJ/mol})$$

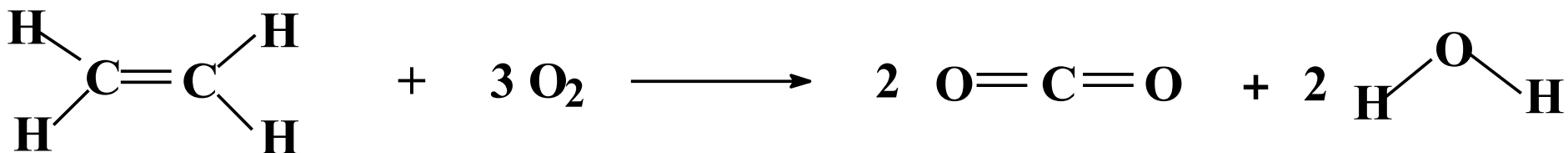
Παράδειγμα 9.12

Υπολογισμός της μεταβολής ενθαλπίας μιας αντίδρασης από ενέργειες δεσμών

Χρησιμοποιήστε ενθαλπίες δεσμών του προηγούμενου πίνακα, προκειμένου να υπολογίσετε τη μεταβολή ενθαλπίας για την καύση αιθυλενίου, C_2H_4 , σύμφωνα με την εξίσωση



Απάντηση



Διασπώνται: ένας δεσμός $C=C$, τέσσερις δεσμοί $C-H$ και τρεις δεσμοί $O=O$, ενώ σχηματίζονται τέσσερις δεσμοί $C=O$ και τέσσερις δεσμοί $O-H$.

$$\Delta H_{\text{αντίδρ.}} = \Delta H(\text{δεσμών που διασπώνονται}) - \Delta H(\text{δεσμών που σχηματίζονται})$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{αντίδρ.}} &= BE(C=C) + 4BE(C-H) + 3BE(O=O) - 4BE(C=O) - 4BE(O-H) \\ &= [614 + (4 \times 413) + (3 \times 498) - (4 \times 804) - (4 \times 463)] \text{ kJ} \\ &= -1308 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Ερωτήσεις – Ασκήσεις – Προβλήματα

9.6 Χρησιμοποιήστε συντονισμό για να περιγράψετε την ηλεκτρονική δομή του νιτρομεθανίου, CH_3NO_2 . Στη σκελετική δομή, το N συνδέεται με το άτομο C και τα δύο O.

9.7 Γράψτε μια δομή Lewis για καθένα από τα παρακάτω μόρια και βρείτε τα τυπικά φορτία των ατόμων.

(α) CO (β) HNO_3 (γ) ClO_3^- (δ) POCl_3

9.8 Στη μια από τις ενώσεις CH_3NH_2 (μεθυλαμίνη) και CH_3CN (ακετονιτρίλιο) ο δεσμός άνθρακα-άζωτο έχει μήκος 116 pm, ενώ στην άλλη 147 pm. Γράψτε τους τύπους Lewis των δύο ενώσεων και αντιστοιχίστε ένα μήκος δεσμού σε κάθε ένωση.

9.9 Μια βιομηχανική μέθοδος παρασκευής αιθανόλης, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, συνίσταται στη διαβίβαση αερίου αιθυλενίου, C_2H_4 , και υδρατμού πάνω από έναν όξινο καταλύτη (για επιτάχυνση της αντίδρασης). Διατυπώστε τη χημική εξίσωση χρησιμοποιώντας συντακτικούς τύπους και κατόπιν υπολογίστε τη ΔH γι' αυτή την αντίδραση, λαμβάνοντας τις ενέργειες δεσμών από τον Πίν. 9.5.

9.10 Δίνονται τα ιόντα Mg^{2+} , O^{2-} , F^- και Na^+ και οι ακόλουθες τιμές ιοντικών ακτίνων. Αυτή που αντιστοιχεί στο ιόν F^- είναι:
(α) 136 pm (β) 95 pm (γ) 140 pm (δ) 65 pm