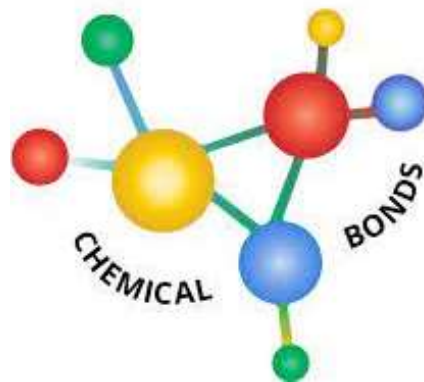


Ατομική δομή & δεσμοί μεταξύ ατόμων



Περιέχει περιεχόμενο και υλικό από τα συγγράμματα:

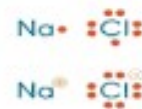
Callister W. D., Rethwisch D. G. Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών, 10η Έκδοση, Εκδ. Α. Τζιόλα & Υιοί, 2022

Β. Ζασπάλης, Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών, 2η Έκδοση, Εκδ. Α. Τζιόλα & Υιοί, 2020

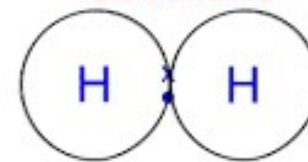
- Πώς σχηματίζονται οι δεσμοί μεταξύ ατόμων;
- Ποια είναι τα είδη των δεσμών;
- Ποιες ιδιότητες εξαρτώνται από τους δεσμούς;

Chemical Bonding

Ionic



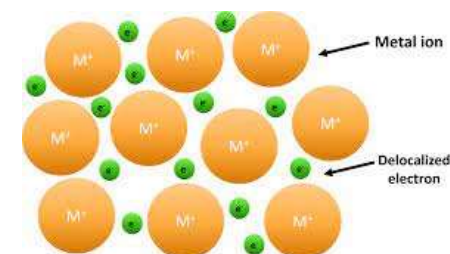
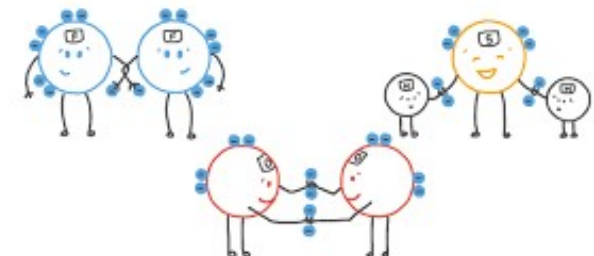
Covalent



Metallic

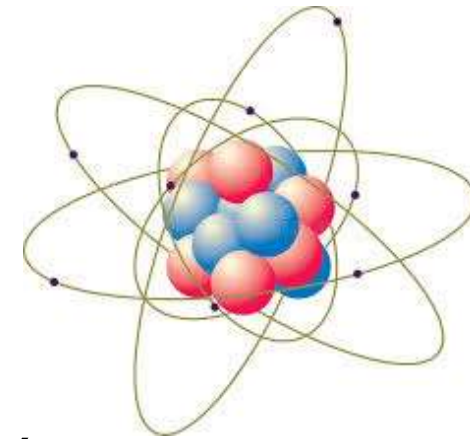


COVALENT BONDS



ΔΕΣΜΟΙ

Η δομή των ατόμων



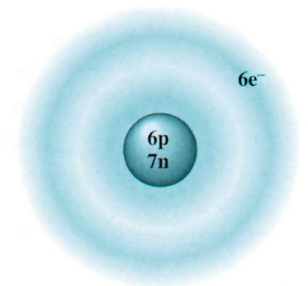
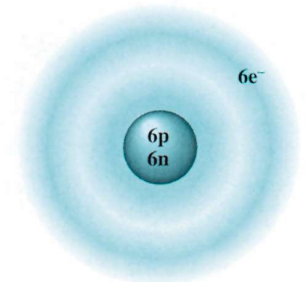
- άτομο – $\left. \begin{array}{l} \text{ηλεκτρόνια} \\ \text{πρωτόνια} \\ \text{νετρόνια} \end{array} \right\} 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$ – $9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$
- ατομικός αριθμός = # πρωτονίων στον πυρήνα του ατόμου
= # ηλεκτρονίων σε ουδέτερα είδη

- A [=] μονάδα ατομική μάζα = amu = 1/12 μάζα του ^{12}C

Ατομικό βάρος = βάρος 6.022×10^{23} μορίων ή ατόμων

$$1 \text{ amu/άτομο} = 1 \text{ g/mol}$$

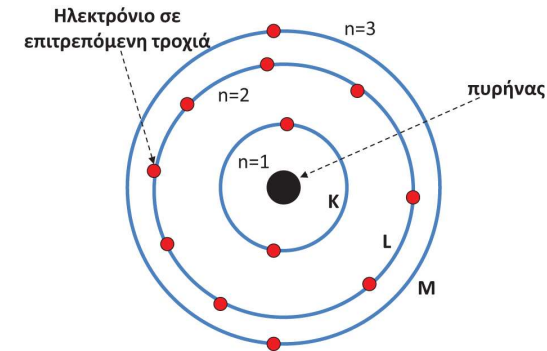
C	12.011
H	1.008 κ.λπ.



Η δομή των ατόμων

- Ορισμένες ιδιότητες...
 - 1) χημικές
 - 2) ηλεκτρικές
 - 3) θερμικές
 - 4) οπτικές

υπαγορεύονται από τη διαμόρφωση
των ηλεκτρονίων εντός του ατόμου (διευθέτηση
σε επιτρεπτές καταστάσεις)



Διευθέτηση ηλεκτρονίων σε ένα άτομο



Bohr

- Τα ηλεκτρόνια επιδεικνύουν ιδιότητες κυματιδίου και σωματιδίου.
- Δύο από τα “κυματιδικά” χαρακτηριστικά των ηλεκτρονίων:
 - βρίσκονται σε **τροχιακά** τα οποία ορίζονται βάσει πιθανοτήτων.
 - κάθε τροχιακό σε μία διακριτή ενεργειακή στάθμη καθορίζεται μέσω συγκεκριμένων **κβαντικών αριθμών**.

Κβαντικός Αριθμός

Συμβολισμός

n = κύριος (ενεργειακή στάθμη-στιβάδα κ.λπ.)

K, L, M, N, O (1, 2, 3,

ℓ = δευτερεύων (τροχιακά) s, p, d, f (0, 1, 2, 3, ..., $n-1$)

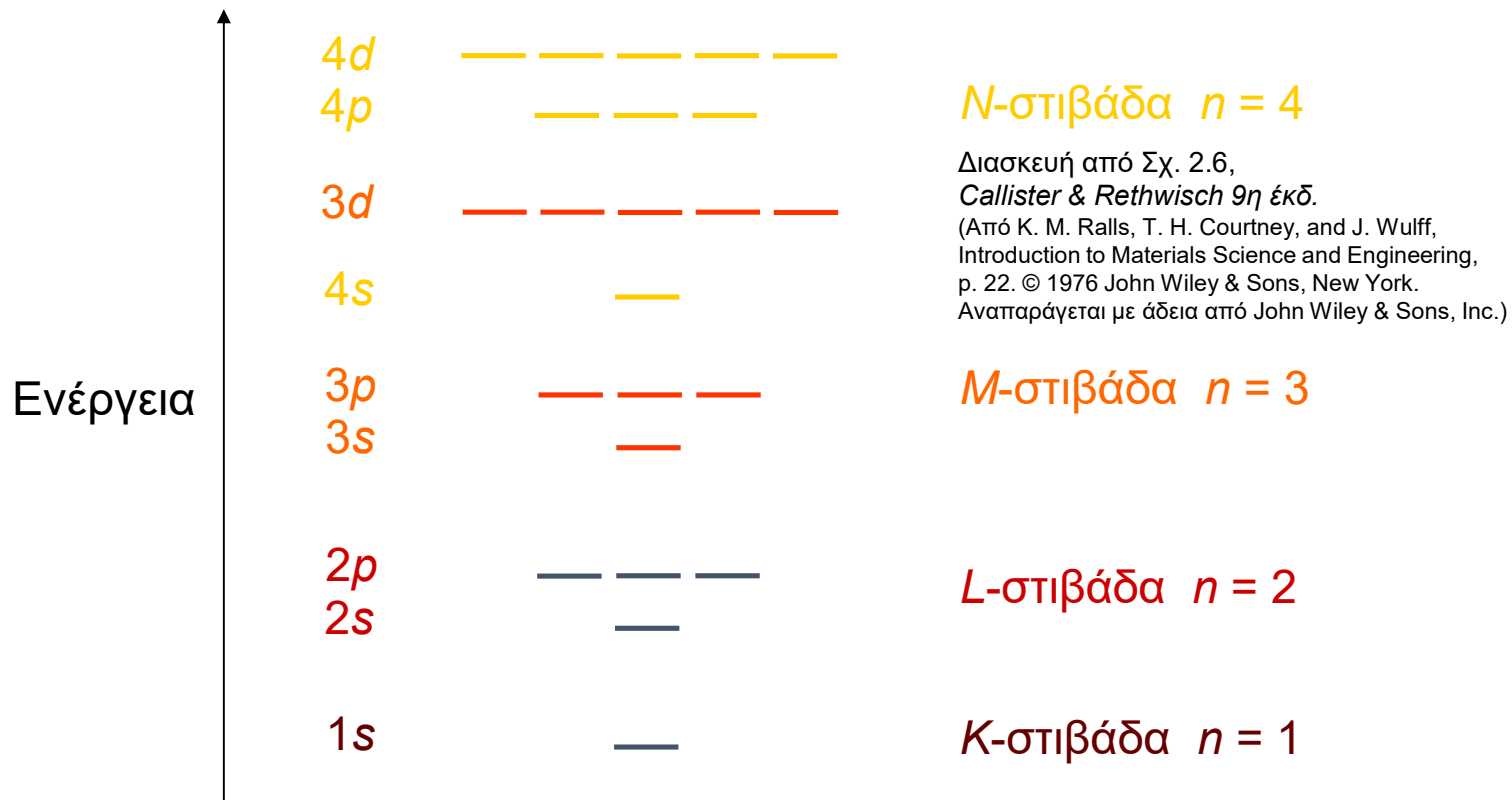
m_ℓ = μαγνητικός 1, 3, 5, 7 ($-\ell$ έως $+\ell$)

m_s = spin $1/2, -1/2$

Ενεργειακές καταστάσεις ηλεκτρονίων

Τα ηλεκτρόνια...

- έχουν διακριτές **ενεργειακές καταστάσεις**
- “προτιμούν” καταστάσεις με χαμηλότερες ενέργειες.



Ηλεκτρονική διαμόρφωση & στοιχεία

- Στα περισσότερα στοιχεία: Η ηλεκτρονική διαμόρφωση **δεν είναι σταθερή**.

Στοιχείο	Ατομ. αριθμός	Ηλ. Διαμόρφωση
Υδρογόνο	1	$1s^1$
Ήλιο	2	$1s^2$ (σταθερή)
Λίθιο	3	$1s^2 2s^1$
Βηρύλλιο	4	$1s^2 2s^2$
Βόριο	5	$1s^2 2s^2 2p^1$
Άνθρακας	6	$1s^2 2s^2 2p^2$
...	...	...
Νέον	10	$1s^2 2s^2 2p^6$ (σταθερή)
Νάτριο	11	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
Μαγνήσιο	12	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
Αλουμίνιο	13	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
...	...	...
Αργό	18	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ (σταθερή)
...	...	...
Κρυπτό	36	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$ (σταθερή)

Διασκευή από Πιν. 2.2, Callister & Rethwisch
9η έκδ.

- Γιατί; Η (εξωτερική) στιβάδα **σθένους** συνήθως δεν είναι συμπληρωμένη.

Ηλεκτρονική διαμόρφωση & άτομα

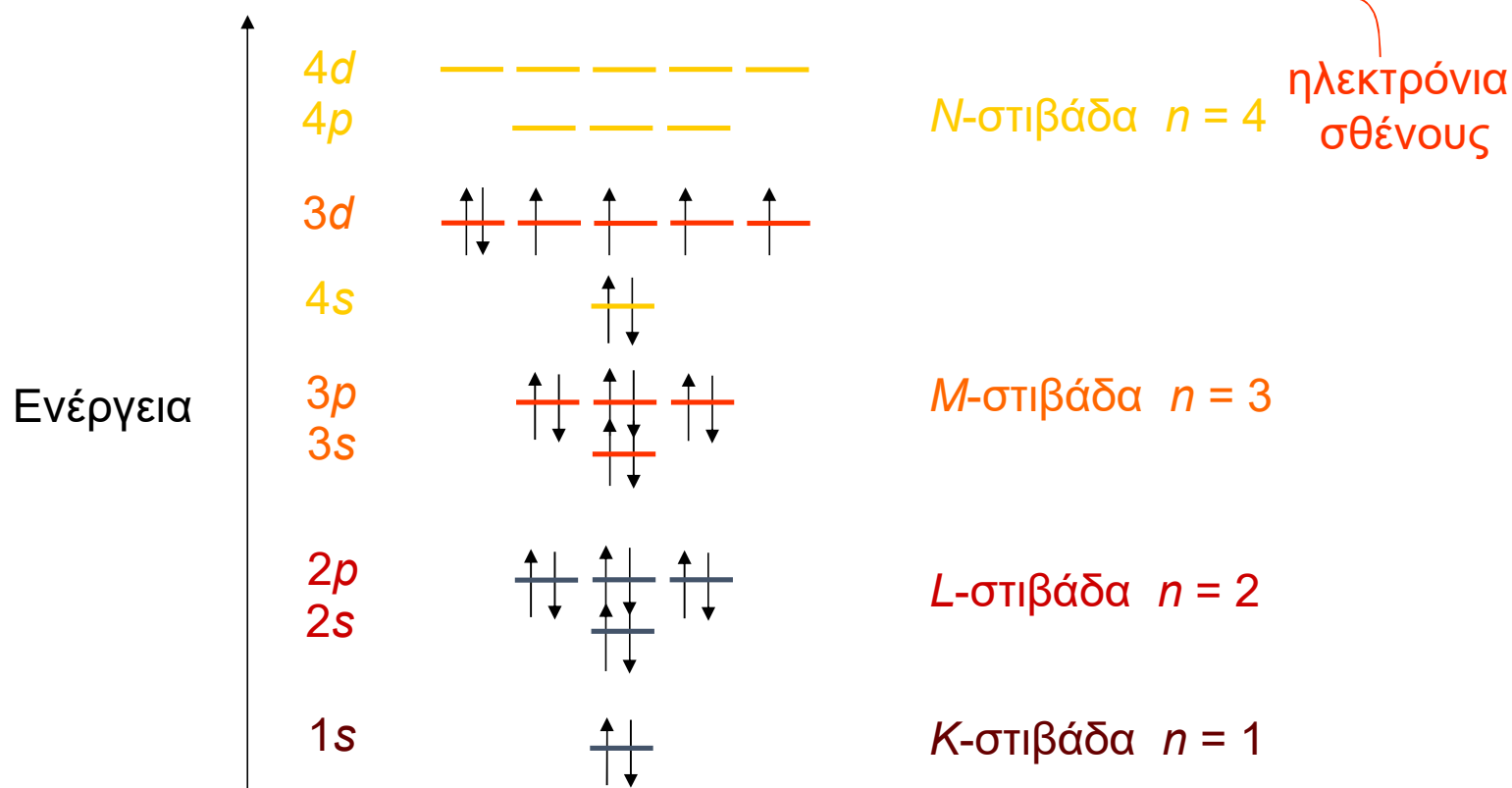
- **Ηλεκτρόνια σθένους:** βρίσκονται στη μη-συμπληρωμένη (εξωτερική) στιβάδα
 - Συμπληρωμένες στιβάδες: πιο σταθερή συμπεριφορά
 - Τα ηλεκτρόνια σθένους είναι άμεσα διαθέσιμα για σχηματισμό δεσμών και τείνουν να καθορίζουν τις χημικές ιδιότητες
-
- παράδειγμα: C (ατομικός αριθμός = 6)





Ηλεκτρονική διαμόρφωση

Π.χ.: Fe με ατομικό αρ. = 26 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ $3d^6 4s^2$



Διασκευή από Σχ. 2.6, Callister & Rethwisch 9η έκδ.
(Από Κ. Μ. Ralls, T. H. Courtney, and J. Wulff,
Introduction to Materials Science and Engineering, p. 22.
© 1976 John Wiley & Sons, New York. Αναπαράγεται με
άδεια από John Wiley & Sons, Inc.)

Ο περιοδικός πίνακας στοιχείων

- Στήλες: Στοιχεία με παρόμοια δομή **σθένους**

δίνουν 1e⁻
 δίνουν 2e⁻
 δίνουν 3e⁻

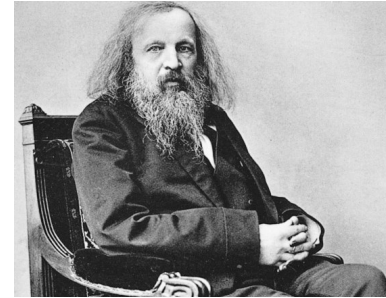
δέχονται 2e⁻
 δέχονται 1e⁻
 αδρανή αέ

Μέταλλο
 Αμέταλλο
 Ενδιάμεσο

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII			IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0
1 H	2 He											3 B	4 C	5 N	6 O	7 F	8 Ne
3 Li	4 Be											9 Al	10 Si	11 P	12 S	13 Cl	14 Ar
11 Na	12 Mg											15 Ga	16 Ge	17 As	18 Se	19 Br	20 Kr
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	Rare earth series	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	Actinide series	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds								

Ηλεκτροθετικά στοιχεία:
“Δίνουν” εύκολα ηλεκτρόνια,
γίνονται θετικά ιόντα.

Ηλεκτραρνητικά στοιχεία:
Δέχονται εύκολα ηλεκτρόνια,
γίνονται αρνητικά ιόντα.



Dmitri Mendeleev (1834-1907)

J. Lothar Meyer (1830-1895)

Διασκευή
από Σχ. 2.8,
*Callister &
Rethwisch*
9η έκδ.

Ηλεκτραρνητικότητα

- Τιμή: κυμαίνεται από **0.9** έως **4.1**
- Μεγάλες τιμές: υποδεικνύουν τάση αποδοχής ηλεκτρονίων

IA																	0
H																	He
2.1																	-
IIA												IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
1.0	1.5											2.0	2.5	3.1	3.5	4.1	-
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
1.0	1.3											1.5	1.8	2.1	2.4	2.9	-
		IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIII			IB	IIB						
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0.9	1.1	1.2	1.3	1.5	1.6	1.6	1.7	1.7	1.8	1.8	1.7	1.8	2.0	2.2	2.5	2.8	-
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.3	1.4	1.4	1.5	1.4	1.4	1.5	1.5	1.7	1.8	2.0	2.2	-
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
0.9	0.9	1.1	1.2	1.4	1.4	1.5	1.5	1.6	1.5	1.4	1.5	1.5	1.6	1.7	1.8	2.0	-
Fr	Ra	Ac															
0.9	0.9	1.0															

Λανθανίδες: 1.0-1.2

Ακτινίδες: 1.0-1.2



Μικρότερη ηλεκτραρνητικότητα



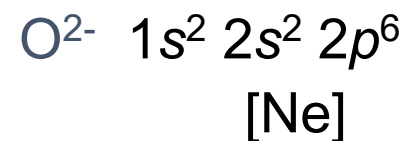
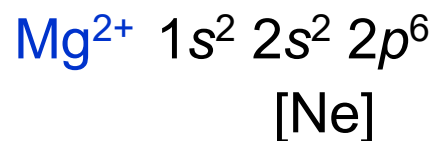
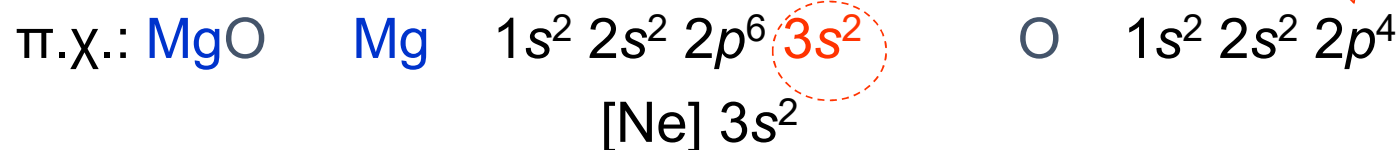
Μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα

Ιοντικός δεσμός – μέταλλο + αμέταλλο

↑
δίνει
ηλεκτρόνια

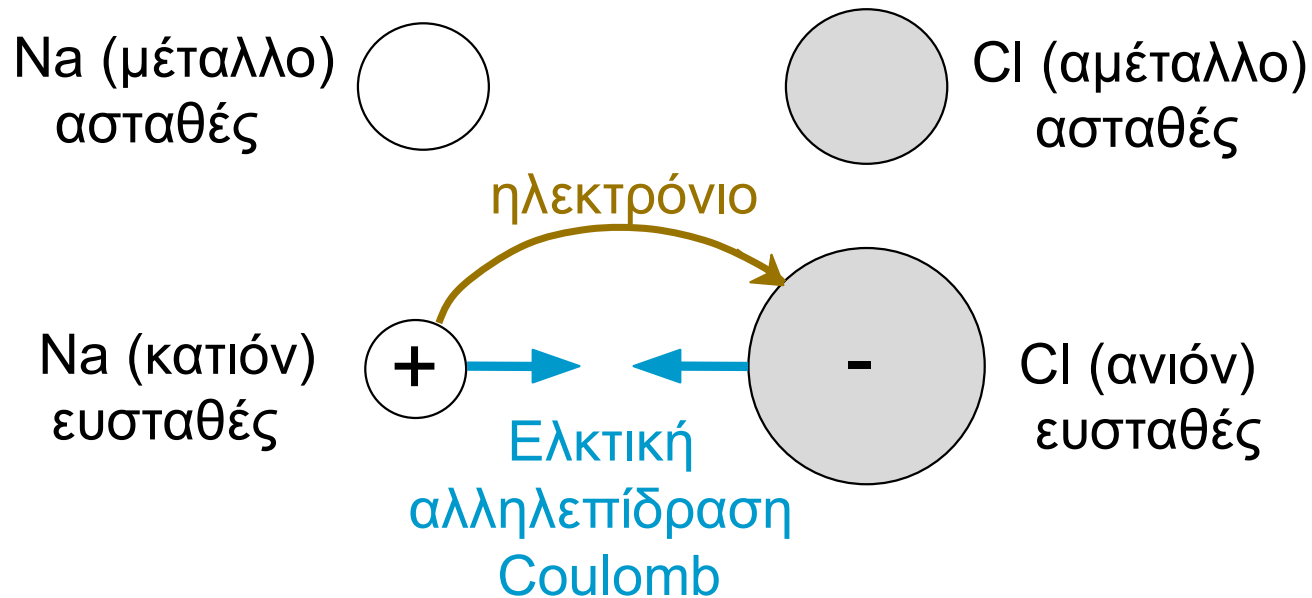
δέχεται
ηλεκτρόνια

Ανόμοιες ηλεκτρarνητικότητες



Ιοντικός δεσμός

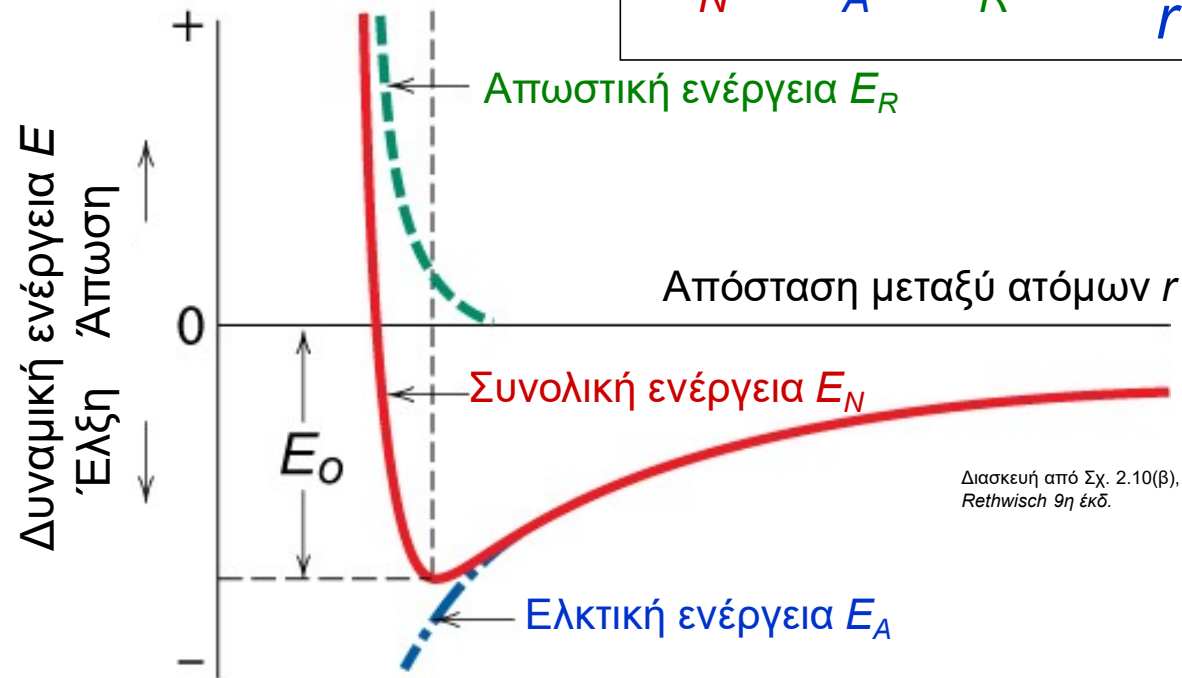
- Δημιουργείται μεταξύ θετικών & αρνητικών ιόντων.
- Απαιτεί **μεταφορά ηλεκτρονίων**.
- Μεγάλη διαφορά στην απαιτούμενη ηλεκτραρνητικότητα.
- Παράδειγμα: NaCl



Ιοντικός δεσμός

- Ενέργεια – η κατάσταση ελάχιστης ενέργειας είναι η πλέον ευσταθής
 - Ισοστάθμιση όρων **ελκτικής** και **απωστικής** ενέργειας

$$E_N = E_A + E_R = -\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n}$$



Ιοντικοί δεσμοί

- Η επικρατέστερη μορφή δεσμών στα **Κεραμικά**

NaCl
MgO
CaF₂
CsCl

IA		IIA										IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0
H		Li	Be									B	C	N	O	F	He
2.1		1.0	1.5									2.0	2.5	3.1	3.5	4.1	-
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
1.0	1.3											1.5	1.8	2.1	2.4	2.9	-
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0.9	1.1	1.2	1.3	1.5	1.6	1.6	1.7	1.7	1.8	1.8	1.7	1.8	2.0	2.2	2.5	2.8	-
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.3	1.4	1.4	1.5	1.4	1.4	1.5	1.5	1.7	1.8	2.0	2.2	-
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
0.9	0.9	1.1	1.2	1.4	1.4	1.5	1.5	1.6	1.5	1.4	1.5	1.5	1.6	1.7	1.8	2.0	-
Fr	Ra	Ac															
0.9	0.9	1.0															

Λανθανίδες: 1.0-1.2
Ακτινίδες: 1.0-1.2

Δίνουν ηλεκτρόνια

Δέχονται ηλεκτρόνια

Ομοιοπολικοί δεσμοί

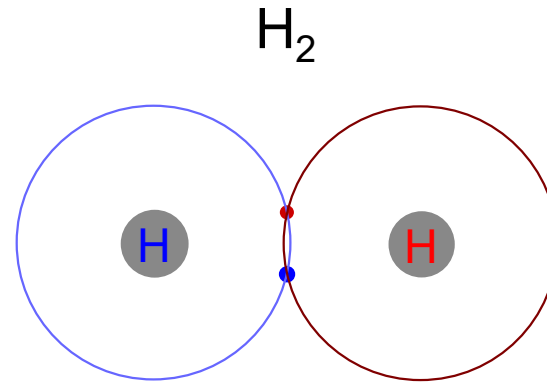
- Παρόμοια **ηλεκτραρνητικότητα** $\therefore$ μοιράζονται ηλεκτρόνια
- Υπαγορεύονται από το σθένος – τα τροχιακά s & p έχουν κυρίαρχο ρόλο στον σχηματισμό των δεσμών



Παράδειγμα: H_2

Κάθε H : έχει $1 e^-$, σθένους
χρειάζεται 1 επιπλέον

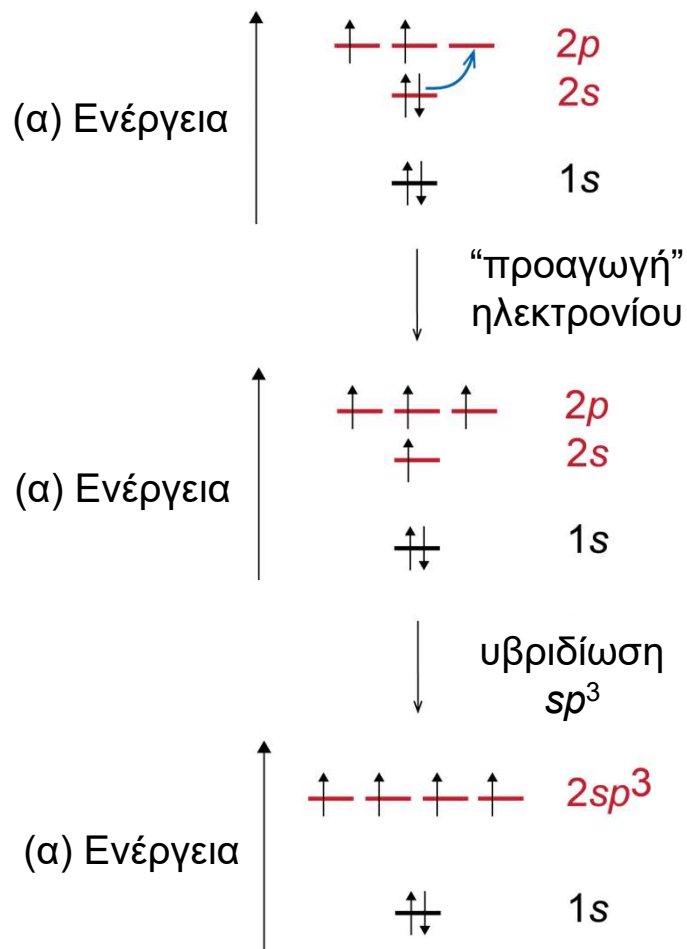
Ίδιες ηλεκτραρνητικότητες.



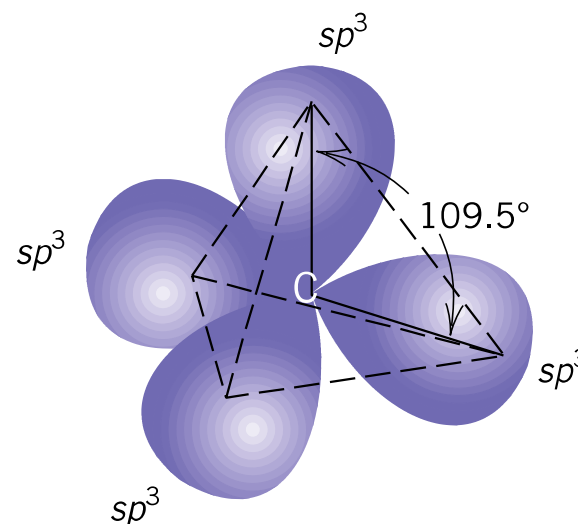
• διαμοιραζόμενο
ηλεκτρόνιο $1s$
από το 1ο άτομο
υδρογόνου

• διαμοιραζόμενο
ηλεκτρόνιο $1s$
από το 2ο άτομο
υδρογόνου

Σχηματισμός δεσμών



- Ο άνθρακας μπορεί να σχηματίζει υβριδικά τροχιακά sp^3



Σχ. 2.14, Callister & Rethwisch 9η έκδ.
(Διασκευή από J.E. Brady and F. Senese, *Chemistry: Matter and Its Changes*, 4th edition. Αναπαράγεται με άδεια από John Wiley and Sons, Inc.)

Σχ. 2.13, Callister & Rethwisch 9η έκδ.

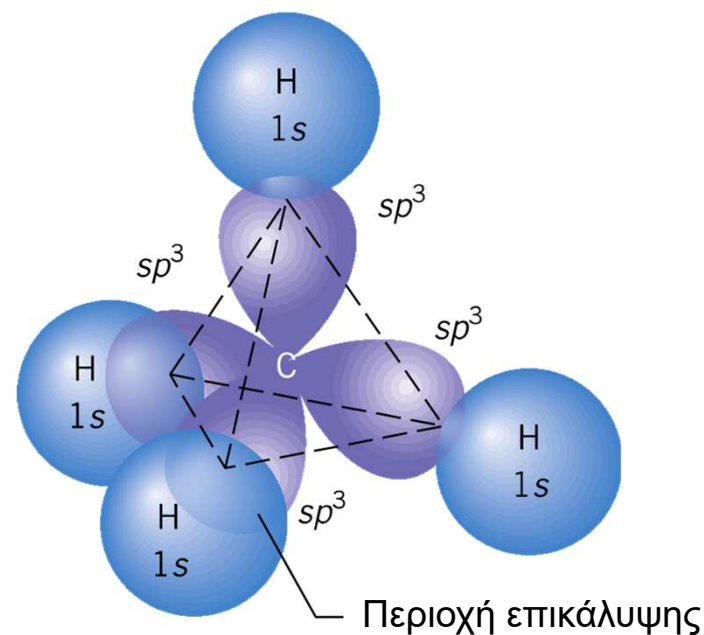
Ομοιοπολικοί δεσμοί: Άνθρακας

- Παράδειγμα: CH₄

C: έχει 4 e⁻ σθένους,
χρειάζεται 4 επιπλέον

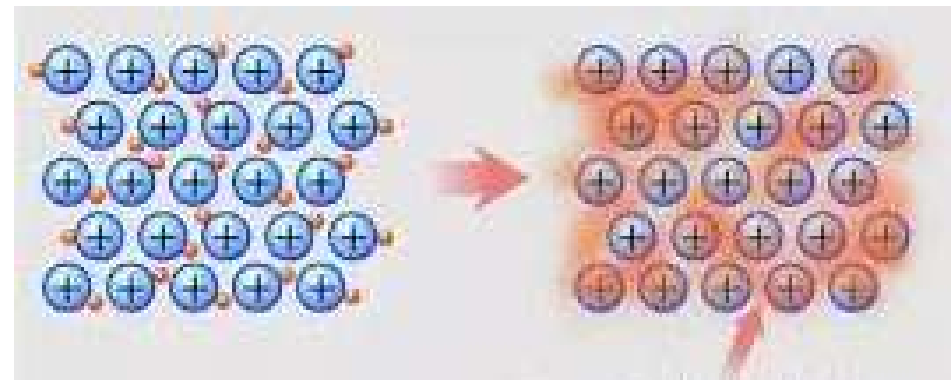
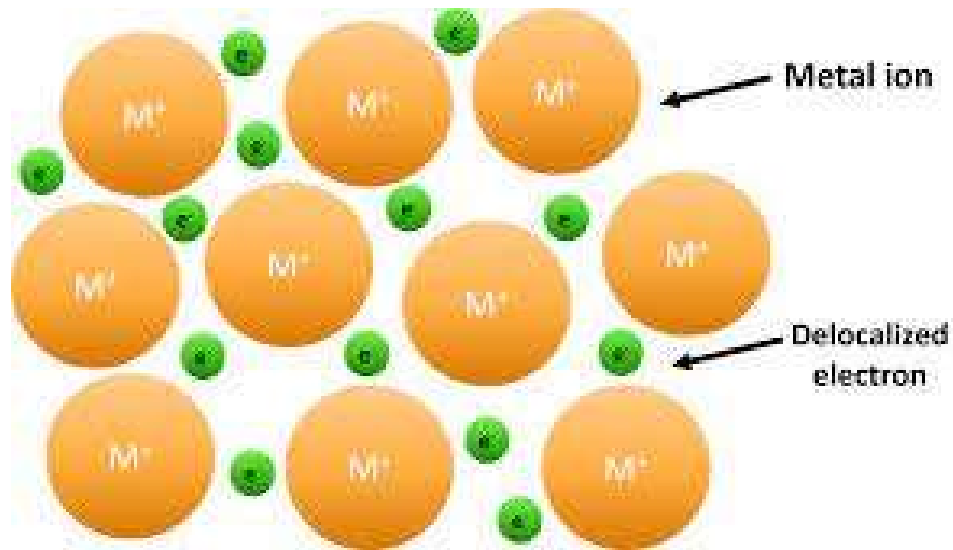
H: έχει 1 e⁻ σθένους,
χρειάζεται 1 επιπλέον

Οι ηλεκτραρνητικότητες των C και H είναι συγκρίσιμες· σχηματίζονται ομοιοπολικοί δεσμοί με διαμοιραζόμενα ηλεκτρόνια.



Σχ. 2.15, Callister & Rethwisch 9η έκδ.
(Διασκευή από J.E. Brady and F. Senese, *Chemistry: Matter and Its Changes*, 4th edition. Αναπαράγεται με άδεια από John Wiley and Sons, Inc.)

Μεταλλικός δεσμός



Νέφος ηλεκτρονίων

Πρωτεύοντες δεσμοί

- Μεταλλικός δεσμός -- “νέφος ηλεκτρονίων” (με ελευθερία κίνησης)
- Μεικτός δεσμός (ιοντικός-ομοιοπολικός)

$$\text{βαθμός (\%) ιοντικότητας} = \left(1 - e^{-\frac{(X_A - X_B)^2}{4}} \right) \times (100\%)$$

όπου X_A & X_B τιμές ηλεκτραρνητικότητας (Pauling)



π.χ.: MgO

$$\begin{aligned} X_{\text{Mg}} &= 1.3 \\ X_{\text{O}} &= 3.5 \end{aligned}$$

$$\% \text{ ιοντικότητας} = \left(1 - e^{-\frac{(3.5 - 1.3)^2}{4}} \right) \times (100\%) = 70.2\%$$

Δευτερεύοντες δεσμοί

Προκύπτουν από αλληλεπίδραση μεταξύ **δίπολων**

- Διακυμαινόμενα **δίπολα**

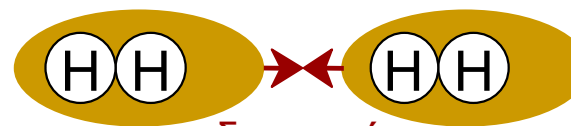
ασύμμετρα νέφη ηλεκτρονίων



δευτερεύων
δεσμός

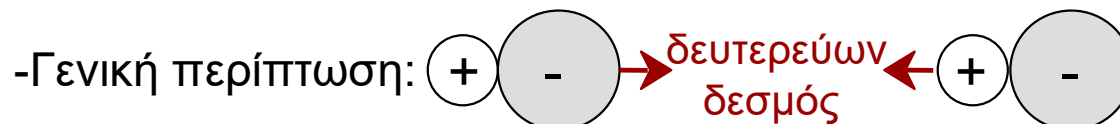
Διασκευή από Σχ. 2.20,
Callister & Rethwisch 9η έκδ.

π.χ.: υγρό H_2
 $H_2 \rightarrow \leftarrow H_2$



δευτερεύων
δεσμός

- Μόνιμα **δίπολα** (πολικά μόρια)



Διασκευή από Σχ. 2.22,
Callister & Rethwisch 9η έκδ.

-π.χ.: υγρό HCl



-π.χ.: πολυμερές



Σχηματισμός δευτερεύοντος
δεσμού

Ενέργειες Δεσμών

Ενέργειες δεσμών και θερμοκρασίες τήξης για διάφορες ουσίες

Ουσία	Ενέργεια δεσμού kJ/mol	Θερμοκρασία Τήξης (°C)
Ιοντικός		
NaCl	640	801
LiF	850	848
MgO	1000	2800
CaF ₂	1548	1418
Ομοιοπολικός		
Cl ₂	121	-102
Si	450	1410
InSb	523	
C (διαμάντι)	713	>3550
SiC	1230	2830
Μεταλλικός		
Hg	62	-39
Al	330	660
Ag	285	962
W	850	3414
Van der Waals^a		
Ar	7.7	-189 (@ 69 kPa)
Kr	11.7	-158 (@ 73.2 kPa)
CH ₄	18	-182
Cl ₂	31	-101
Υδρογόνου^a		
HF	35	-83
NH ₃	35	-78
H ₂ O	51	0

Ενέργεια Δεσμών:
Ιοντικός > Ομοιοπολικός > Μεταλλικός



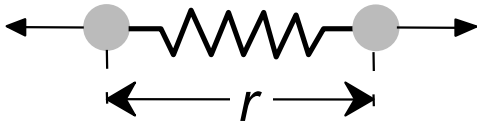
ΣΥΝΟΨΗ Τύποι δεσμών



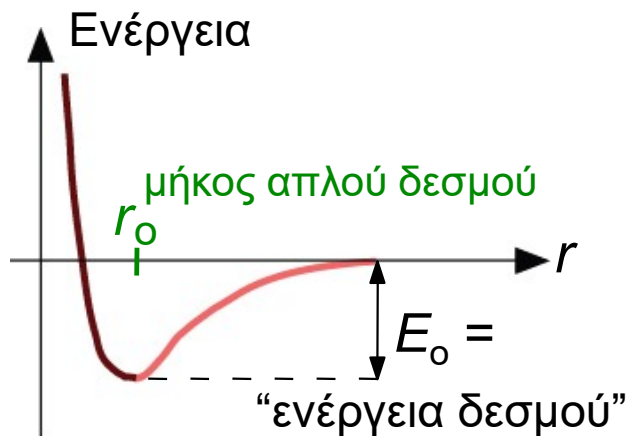
Τύπος	Ενέργεια δεσμού	Σχόλια
Ιοντικός	Μεγάλη!	Μη-κατευθυντικός χαρακτήρας (κεραμικά)
Ομοιοπολικός	Μεταβαλλόμενη μεγάλη-Διαμάντι μικρή-Βισμούθιο	Κατευθυντικός χαρακτήρας (ημιαγωγοί, κεραμικά πολυμερικές αλυσίδες)
Μεταλλικός	Μεταβαλλόμενη μεγάλη-Βολφράμιο μικρή-Υδράργυρος	Μη-κατευθυντικός χαρακτήρας (μέταλλα)
Δευτερέων	Μικρότερη από των παραπάνω	Κατευθυντικός χαρακτήρας μεταξύ αλυσίδων (πολυμερών) μεταξύ μορίων

Ιδιότητες εξαρτώμενες από το είδος δεσμού: T_m

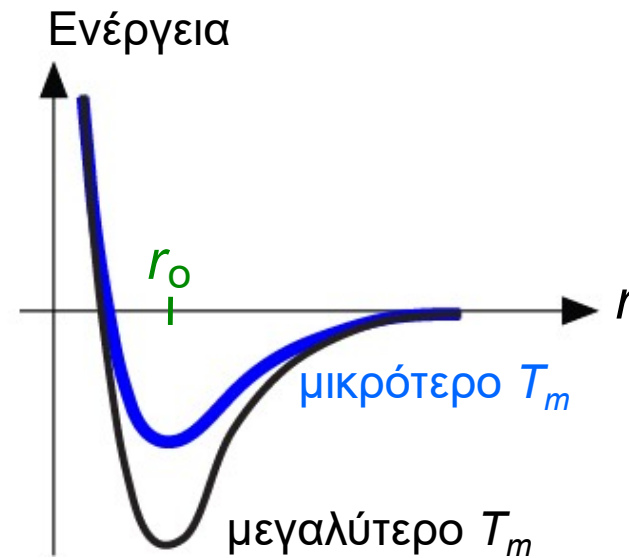
- Μήκος δεσμού, r



- Ενέργεια δεσμού, E_o



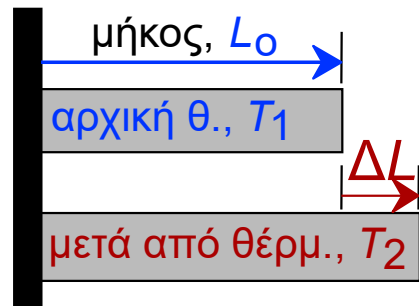
- Θερμοκρασία τήξης, T_m



Η T_m αυξάνεται καθώς αυξάνεται η E_o .

Ιδιότητες εξαρτώμενες από το είδος δεσμού: α

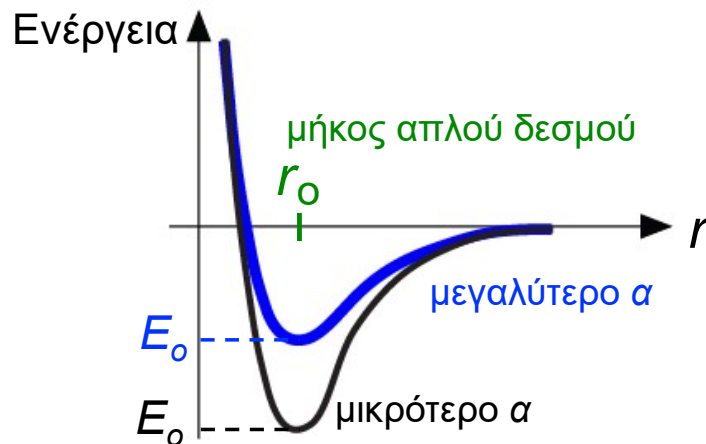
- Συντελεστής θερμικής διαστολής, α



συντ. θερμικής διαστολής

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \alpha (T_2 - T_1)$$

- $\alpha \sim$ συμμετρία ως προς r_0



Το α αυξάνεται καθώς μειώνεται η E_0 .



ΣΥΝΟΨΗ

Πρωτεύοντες δεσμοί

Κεραμικά

(ιοντικοί & ομοιοπολικοί δεσμοί):

Μεγάλη ενέργεια δεσμού

μεγάλη T_m
μεγάλη E
μικρός α

Μέταλλα

(μεταλλικοί δεσμοί):

Μεταβλητή ενέργεια δεσμού

μέτρια T_m
μέτρια E
μέτριος α

Πολυμερή

(ομοιοπολικοί & δευτερεύοντες):



Κατευθυντικά χαρακτηριστικά

Κυριαρχούν οι ιδιότητες των δευτερευόντων δεσμών

μικρή T_m
μικρή E
μεγάλος α



