

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

- 1.1 Άτομα, ηλεκτρόνια και τροχιακά 34
 - Οργανική χημεία: Τα πρώτα χρόνια 36
- 1.2 Ιοντικοί δεσμοί 38
- 1.3 Ομοιοπολικοί δεσμοί, δομές Lewis και κανόνες της οκτάδας 40
- 1.4 Πολικοί ομοιοπολικοί δεσμοί, ηλεκτρικότητα και διπολική ροπή δεσμού 43
 - Χάρτες ηλεκτροστατικού δυναμικού 45
- 1.5 Τυπικό φορτίο 46
- 1.6 Συντακτικοί τύποι οργανικών ενώσεων: Ισομέρεια 48
- 1.7 Συντονισμός και καμπυλόγραμμα βέλη 52
- 1.8 Θειούχες και φωσφορούχες οργανικές ενώσεις και κανόνες της οκτάδας 56
- 1.9 Γεωμετρία μορίων 58
 - Μοριακά μοντέλα και μοριακή μοντελοποίηση 60
- 1.10 Μοριακή διπολική ροπή 61
- 1.11 Κινήσεις καμπυλόγραμμων βελών και μηχανισμοί οργανικών αντιδράσεων 62
- 1.12 Οξέα και βάσεις κατά Brønsted-Lowry 65
- 1.13 Πώς η δομή επηρεάζει την οξύτητα 70
- 1.14 Οξεοβασική ισορροπία 75
- 1.15 Οξέα και βάσεις κατά Lewis 78
- 1.16 Ανακεφαλαίωση 80

Προβλήματα 82

Περιγραφικό μέρος και ερμηνευτικές ασκήσεις 1:

Συντακτικοί τύποι αμιδίων κατά Lewis 87

Υπάρχει μία τάξη μετεωριτών που χαρακτηρίζονται «ανθρακούχοι» και φέρνουν στη Γη οργανικές ενώσεις τόσο περίπλοκες όσο και η ξανθίνη, μία εκ των βάσεων του DNA.

©Paul Fleet/Getty Images

Η δομή καθορίζει τις ιδιότητες

Ένα αναδυόμενο και φιλόδοξο πεδίο ερευνών καλείται «Η Μεγάλη Ιστορία». Θα μπορούσε επίσης να ονομαστεί «Η Ιστορία των Πάντων», καθώς καλύπτει την περίοδο από τη δημιουργία του σύμπαντος κατά το «Big Bang», 13 δισεκατομμύρια χρόνια πριν, μέχρι και σήμερα. Κατά τη διάρκεια των πρώτων δευτερολέπτων της δημιουργίας του σύμπαντος, πρωτόνια και ηλεκτρόνια συνδυάζονταν δημιουργώντας άτομα υδρογόνου και ηλίου. Έπειτα, περίπου 4,7 δισεκατομμύρια χρόνια πριν, βαρυτικές δυνάμεις γύρω από ένα αστέρι προκάλεσαν στην ύλη γύρω από αυτό να λάβει τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά που σήμερα αναγνωρίζουμε ως το ηλιακό μας σύστημα. Η Γη τοποθετήθηκε σε ιδανική απόσταση από τον Ήλιο, που επιτρέπει τον αυθόρμητο σχηματισμό μορίων, μοριακών συγκροτημάτων, αναπαραγωγή αυτών των συγκροτημάτων και ούτω καθεξής. Οι πρώτοι ζωντανοί οργανισμοί εμφανίστηκαν στη Γη 4 δισεκατομμύρια χρόνια πριν, τα πρώτα πιθηκόμορφα ζώα 10 εκατομμύρια χρόνια πριν, ενώ ο σύγχρονος άνθρωπος εμφανίζεται μόλις 100.000 χρόνια πριν.

Ένας Νεάντερταλ που κοιτάζει τον βραδινό ουρανό δεν αποτελεί επιστήμη, αλλά μπορεί να οδηγήσει σε αυτή – ένα οργανωμένο σύστημα γνώσεων που βασίζεται στο πείραμα και στη θεωρία. Η αστρονομία θεωρείται η παλαιότερη επιστήμη

άλλα περιοριζόταν στη μελέτη του νυχτερινού ουρανού μέχρι την εφεύρεση του τηλεσκοπίου το 1608, το οποίο στράφηκε προς τον ουρανό από τον Γαλιλαίο έναν χρόνο αργότερα. Οι χημικοί, ωστόσο, αποκαλούν το πεδίο τους «Η Κεντρική Επιστήμη», λόγω της σχέσης της χημείας με τη φυσική από τη μία μεριά και με τη βιολογία από την άλλη. Κατά παρόμοιο τρόπο, ανάμεσα στις επιμέρους κατευθύνσεις της χημείας, η οργανική χημεία θα μπορούσε να θεωρηθεί κεντρική. Η οργανική χημεία επιστρατεύει βασικές αρχές του φυσικού κόσμου για την ερμηνεία των σχέσεων που συνδέουν τη δομή και τις ιδιότητες των ενώσεων με βάση τον άνθρακα – το στοιχείο με την πιο πολύπλευρη χημεία.

Το κεφάλαιο αυτό ξεκινά με την κατανόηση της σχέσης ανάμεσα στη δομή και στις ιδιότητες εξετάζοντας τις βασικές αρχές της προσέγγισης κατά Lewis για τις μοριακές δομές και τους μοριακούς δεσμούς και περιγράφει τους διάφορους τρόπους γραφικής αναπαράστασης των μοριακών δομών. Επίσης, επανεξετάζει οξεοβασικές χημικές αρχές ως εργαλείο για την κατανόηση της επίδρασης της δομής στις ιδιότητες. Είναι ακριβώς αυτή η σχέση δομής/ιδιότητας που καθιστά την οργανική χημεία τόσο σημαντική. Το ίδιο άτομο (ο άνθρακας) βρίσκεται σε πολλούς δομικούς τύπους, σε αμέτρητες ενώσεις με διαφορετικές ιδιότητες και με μεγάλη ποικιλομορφία στον βαθμό στον οποίο εκδηλώνεται μια συγκεκριμένη ιδιότητα. Το πραγματικά αξιοσημείωτο είναι ότι ένας μικρός αριθμός θεμελιωδών αρχών επαρκεί για να συνδέσει τη δομή μιας ουσίας με τις ιδιότητές της.

1.1 Άτομα, ηλεκτρόνια και τροχιακά

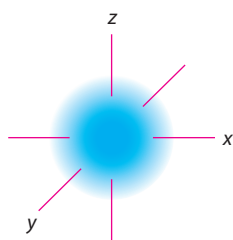
Προτού συζητηθούν η δομή και οι δεσμοί των *μορίων*, ας επανεξετάσουμε κάποιες θεμελιώδεις αρχές της δομής των *ατόμων*. Κάθε στοιχείο χαρακτηρίζεται από έναν μοναδικό **ατομικό αριθμό Z** ,* ο οποίος ισούται με τον αριθμό των πρωτονίων που περιέχονται στον πυρήνα του ατόμου. Ένα ουδέτερο άτομο έχει ίσο αριθμό πρωτονίων, τα οποία είναι θετικά φορτισμένα, και ηλεκτρονίων, που είναι αρνητικά φορτισμένα.

Τα ηλεκτρόνια θεωρούνταν σωματίδια από την ανακάλυψή τους το 1897 μέχρι και το 1924, όταν ο γάλλος φυσικός Louis de Broglie πρότεινε πως τα ηλεκτρόνια μπορεί να κατέχουν επίσης και ιδιότητες κύματος. Δύο χρόνια αργότερα, ο Erwin Schrödinger έκανε το επόμενο βήμα και υπολόγισε την ενέργεια ενός ηλεκτρονίου ενός ατόμου υδρογόνου χρησιμοποιώντας εξισώσεις που αντιμετώπιζαν το ηλεκτρόνιο ως κύμα. Έτσι, αντί να λάβει μία τιμή ενέργειας, έλαβε μία σειρά τιμών, όπου κάθε τιμή αντιστοιχούσε σε μια διαφορετική μαθηματική περιγραφή του κύματος του ηλεκτρονίου. Το σύνολο αυτών των μαθηματικών περιγραφών ονομάστηκε **κυματοσυνάρτηση** και συμβολίζεται με το ελληνικό γράμμα ψ .

Σύμφωνα με την αρχή της αβεβαιότητας του Heisenberg, δεν μπορεί να προβλεφθεί η ακριβής θέση ενός ηλεκτρονίου, αλλά μόνο η πιθανότερη θέση αυτού. Η πιθανότητα ενός ηλεκτρονίου να βρίσκεται σε μια συγκεκριμένη θέση γύρω από έναν πυρήνα (κατανομή πιθανότητας) δίνεται από το τετράγωνο της κυματοσυνάρτησης (ψ^2) για τη θέση αυτή. Το Σχήμα 1.1 αναπαριστά την πιθανότητα εύρεσης ενός ηλεκτρονίου σε διάφορα σημεία ενός ατόμου υδρογόνου όταν αυτό βρίσκεται στη χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση (θεμελιώδη κατάσταση). Όσο πιο σκούρο είναι το χρώμα σε μία περιοχή, τόσο μεγαλύτερη είναι και η πιθανότητα εύρεσης ενός ηλεκτρονίου στη θέση αυτή. Η πιθανότητα αυτή είναι μεγαλύτερη κοντά στον πυρήνα του ατόμου και μειώνεται όσο απομακρυνόμαστε από αυτόν, χωρίς όμως ποτέ να γίνει μηδέν.

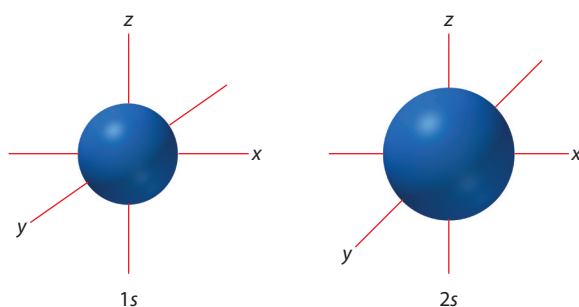
Οι κυματοσυναρτήσεις καλούνται επίσης και **τροχιακά**. Για ευκολία, οι χημικοί χρησιμοποιούν τον όρο «τροχιακό» με πολλούς διαφορετικούς τρόπους. Το σχέδιο στο Σχήμα 1.1 συχνά λέμε ότι αναπαριστά ένα τροχιακό. Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστούν και άλλα παρόμοια σχήματα, για τα οποία θα χρησιμοποιηθεί ο όρος «τροχιακό» επίσης.

Για την περιγραφή ενός τροχιακού απαιτούνται το σχήμα, το μέγεθος και η κατεύθυνσή του. Στο Σχήμα 1.1 φαίνεται ένα σφαιρικά συμμετρικό τροχιακό και τέτοιου τύπου καλούνται *s* τροχιακά. Ο **κύριος κβαντικός αριθμός n** ($n = 1, 2, 3$ κ.λπ.) προηγείται του γράμματος *s* και υποδεικνύει τη **στιβάδα** (shell) στην οποία βρίσκεται το ηλεκτρόνιο και σχετίζεται με την ενέργεια του τροχιακού. Έτσι, ένα ηλεκτρόνιο σε ένα $1s$ τροχιακό έχει χαμηλότερη ενέργεια σε σχέση με ένα ηλεκτρόνιο σε ένα $2s$ τροχιακό, καθώς το πρώτο είναι πιθανότερο να βρίσκεται κοντύτερα στον πυρήνα και συγκρατείται ισχυρότερα από αυτόν απ' ό,τι ένα ηλεκτρόνιο στο πιο απομακρυσμένο $2s$ τροχιακό.



Σχήμα 1.1 Η πιθανότητα κατανομής (ψ^2) για ένα ηλεκτρόνιο σε ένα $1s$ τροχιακό.

* Οι λέξεις με έντονη γραφή μπορούν να βρεθούν στο Γλωσσάρι στο τέλος του βιβλίου.



Σχήμα 1.2 Οι επιφάνειες οριοθέτησης των 1s και 2s τροχιακών.

Ένα τροχιακό συνήθως αναπαρίσταται με την **επιφάνεια οριοθέτησής** του (ή διαχωριστική επιφάνεια) παρά με την πιθανότητα κατανομής ενός ηλεκτρονίου στον χώρο αυτό, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.2 για τα τροχιακά 1s και 2s. Ως επιφάνεια οριοθέτησης ορίζεται η επιφάνεια που οριοθετεί-εσσωκλείει την περιοχή όπου η πιθανότητα εύρεσης ενός ηλεκτρονίου είναι $>95\%$. Το σχήμα μιας επιφάνειας οριοθέτησης συχνά καλείται και τροχιακό, όπως και η αντίστοιχη κατανομή πιθανότητας από την οποία έχει προέλθει.

Ένα άτομο υδρογόνου ($Z = 1$) έχει ένα ηλεκτρόνιο, ενώ ένα άτομο ηλίου ($Z = 2$) έχει δύο. Το μοναδικό ηλεκτρόνιο του υδρογόνου καταλαμβάνει ένα 1s τροχιακό, όπως και τα δύο ηλεκτρόνια του ηλίου. Έτσι, οι ηλεκτρονιακές τους κατανομές γράφονται ως εξής:

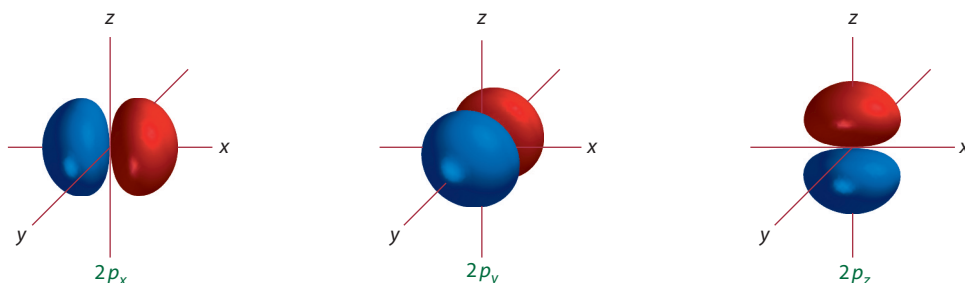


Τα ηλεκτρόνια, εκτός από το αρνητικό τους φορτίο, έχουν επίσης και την ιδιότητα της **ιδιοπεριστροφής** ή **σπιν**. Ο **κβαντικός αριθμός του σπιν** ενός ηλεκτρονίου λαμβάνει τις τιμές $+\frac{1}{2}$ ή $-\frac{1}{2}$. Σύμφωνα με την **απαγορευτική αρχή του Pauli**, δύο ηλεκτρόνια μπορούν να βρίσκονται στο ίδιο ατομικό τροχιακό μόνο εάν έχουν αντίθετα (αντιπαράλληλα ή συζευγμένα) σπιν. Για τον λόγο αυτό κάθε τροχιακό μπορεί να περιέχει μόνο μέχρι δύο ηλεκτρόνια. Συνεπώς, το τρίτο ηλεκτρόνιο του λιθίου ($Z = 3$) δεν μπορεί να τοποθετηθεί στο 1s τροχιακό του στοιχείου που ήδη περιέχει δύο ηλεκτρόνια και έτσι καταλαμβάνει ένα τροχιακό υψηλότερης ενέργειας, το 2s. Έτσι, η ηλεκτρονιακή δομή του λιθίου διαμορφώνεται ως εξής:



Η **περίοδος** ή **οριζόντια γραμμή** του περιοδικού πίνακα στην οποία ανήκει ένα στοιχείο αντιστοιχεί στον κύριο κβαντικό αριθμό της υψηλότερης ενεργειακά κατειλημμένης στιβάδας του στοιχείου αυτού. Έτσι, το υδρογόνο και το ήλιο ($n = 1$) ανήκουν στην πρώτη περίοδο, ενώ το λίθιο ($n = 2$) ανήκει στη δεύτερη.

Στη συνέχεια, με το βηρύλλιο ($Z = 4$) καταλαμβάνεται πλήρως το τροχιακό 2s και, ξεκινώντας με το βόριο ($Z = 5$), τα επόμενα ατομικά τροχιακά που καταλαμβάνονται είναι τα $2p_x$, $2p_y$ και $2p_z$. Τα τρία αυτά τροχιακά είναι ίσης ενέργειας και διευθετούνται στον χώρο διατηρώντας ορθές γωνίες μεταξύ τους. Κάθε p τροχιακό αποτελείται από δύο λοβούς, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.3. Στα p τροχιακά παρατηρούνται



Σχήμα 1.3 Οι οριακές επιφάνειες των 2p τροχιακών. Η κυματοσυνάρτηση αλλάζει πρόσημο στον πυρήνα. Οι δύο λοβοί κάθε τροχιακού υποδεικνύονται με διαφορετικό χρώμα. Το επίπεδο yz αποτελεί κομβική επιφάνεια για το $2p_x$ τροχιακό. Η πιθανότητα να βρεθεί ένα $2p_x$ ηλεκτρόνιο στο επίπεδο yz είναι μηδέν. Αντίστοιχα, το επίπεδο xz αποτελεί κομβική επιφάνεια για το $2p_y$ τροχιακό και το επίπεδο xy αποτελεί κομβική επιφάνεια για το $2p_z$ τροχιακό.

Ο περιοδικός πίνακας των στοιχείων μπορεί να βρεθεί στο τέλος του βιβλίου.

Υπάρχουν και άλλοι τρόποι για την υπόδειξη των περιοχών ενός τροχιακού όπου τα πρόσημα της κυματοσυνάρτησης είναι αντίθετα. Κάποιοι συμβολίζουν τον έναν λοβό ενός p τροχιακού με $+$ και τον άλλο με $-$. Άλλοι χρωματίζουν τον έναν λοβό και αφήνουν τον άλλον κενό. Ωστόσο, όταν η υπόδειξη αυτών των περιοχών δεν είναι απαραίτητη, δεν γίνεται καμία διαφοροποίηση ανάμεσα στους δύο λοβούς.

Οργανική χημεία: Τα πρώτα χρόνια

Οι χημικοί του 18ου αιώνα θεωρούσαν ότι η επιστήμη τους αποτελούνταν από δύο κλάδους. Ο ένας κλάδος ασχολούνταν με τις ουσίες που προέκυπταν από φυσικές ή ζωντανές πηγές και ονομαζόταν *οργανική χημεία*, ενώ ο άλλος κλάδος ασχολούνταν με ουσίες που προέρχονταν από άψυχη ύλη, όπως τα ορυκτά, και ονομαζόταν *ανόργανη χημεία*. Με τον καιρό, με ανάλυση μέσω καύσης διαπιστώθηκε ότι οι ενώσεις που προέρχονταν από φυσικές πηγές περιείχαν άνθρακα, και τότε προέκυψε ένας νέος ορισμός για την οργανική χημεία: Η οργανική χημεία είναι η μελέτη των ενώσεων που περιέχουν άνθρακα. Αυτός είναι ο ορισμός που χρησιμοποιείται μέχρι και σήμερα.

Κατά τις αρχές του 19ου αιώνα όλο και περισσότεροι επιστήμονες ασπάστηκαν το δόγμα της «ζωτικότητας» (vitalism), το οποίο υποστήριζε ότι οι ζωντανοί οργανισμοί περιείχαν κάτι που ονομαζόταν «ζωτική δύναμη», η οποία απουσίαζε από τα άψυχα όντα. Οι ουσίες που προέρχονταν από ζωντανούς οργανισμούς (οργανικές) θεωρούνταν εντελώς διαφορετικές από τις ανόργανες ουσίες. Επίσης, θεωρούνταν ότι οι ανόργανες ενώσεις μπορούσαν να συντεθούν στο εργαστήριο, ενώ οι οργανικές όχι – τουλάχιστον όχι από ανόργανη ύλη.

Το 1823, ο Friedrich Wöhler, αφού ολοκλήρωσε τις σπουδές του στην ιατρική στη Γερμανία, πέρασε έναν χρόνο στη Στοκχόλμη υπό την εποπτεία ενός από τους σημαντικότερους χημικούς εκείνης της εποχής, του Jöns Jacob Berzelius. Ο Wöhler στη συνέχεια ακολούθησε μια διακεκριμένη καριέρα, το μεγαλύτερο μέρος της οποίας το πέρασε στο Πανεπιστήμιο του Γκέτινγκεν. Έγινε ιδιαίτερα γνωστός για μια δημοσίευσή του το 1828 στην οποία επισήμανε ότι, εξατμίζοντας ένα υδατικό διάλυμα κυανικού αμμωνίου, έλαβε «άχρωμους, διαυγείς κρυστάλλους με μήκος που συχνά ξεπερνούσε τη μία ίντσα». Οι κρύσταλλοι αυτοί δεν ήταν κυανικό αμμώνιο αλλά ουρία.



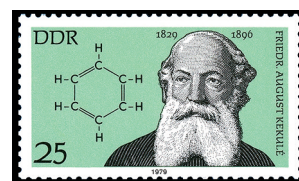
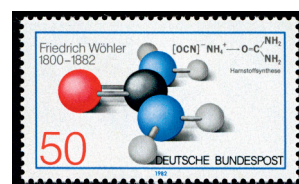
Εκείνο τον καιρό αυτή η μετατροπή ήταν αξιοσημείωτη, καθώς από ένα ανόργανο άλας (κυανικό αμμώνιο) προέκυψε η ουρία, μια γνωστή οργανική ένωση που είχε απομονωθεί προηγουμένως από τα ούρα. Η παρατήρηση αυτή ήταν ένα πρώτο σημαντικό βήμα προς την ανατροπή της φιλοσοφίας της ζωτικότητας. Παρόλο που ο Wöhler δεν έκανε κάποια σημαντική δήλωση για τη σχέση της ανακάλυψής του με τη ζωτικότητα, μέσα στα επόμενα χρόνια η επιστήμη της οργανικής χημείας ξεπέρασε τη ζωτικότητα. Οι τομείς που ενδιέφεραν τον Wöhler και τον Berzelius δεν είχαν σχέση με τη ζωτικότητα. Ο Berzelius ενδιαφερόταν

για περιπτώσεις όπου δύο διαφορετικά υλικά είχαν την ίδια στοιχειακή σύσταση, και επινόησε τη λέξη *ισομερή* για τα υλικά αυτά. Η παρατήρηση του Wöhler ότι μια ανόργανη ένωση (κυανικό αμμώνιο) με μοριακό τύπο $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ μπορούσε να μετατραπεί σε μία οργανική ένωση (ουρία) με τον ίδιο μοριακό τύπο συσχετιζόταν επίσης με την έννοια της ισομέρειας.

Στην έννοια της ισομέρειας εντοπίζεται η πηγή της *δομικής θεωρίας* – η άποψη ότι μια ουσία χαρακτηρίζεται μοναδικά από μια συγκεκριμένη διάταξη ατόμων. Το κυανικό αμμώνιο και η ουρία είναι δύο διαφορετικές ενώσεις ακριβώς επειδή έχουν διαφορετικές δομές.

Τρεις επιστήμονες στα μέσα του 19ου αιώνα, ο August Kekulé, ο Archibald S. Couper και ο Alexander M. Butlerov, ξεχώρισαν γιατί ο καθένας ανεξάρτητα πρότεινε βασικά στοιχεία της δομικής θεωρίας. Τα στοιχειώδη χαρακτηριστικά της θεωρίας του Kekulé, η οποία διατυπώθηκε το 1858 στη Χαϊδελβέργη, όπου και δίδασκε, ήταν ότι ο άνθρακας μπορούσε να σχηματίζει τέσσερις δεσμούς και είχε τη δυνατότητα να συνδέεται με άλλους άνθρακες με σκοπό τον σχηματισμό μακρινών αλυσίδων. Η ύπαρξη των ισομερών ήταν δυνατή (όπως ο μοριακός τύπος $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ που ισχύει και για το κυανικό αμμώνιο και την ουρία), γιατί η ίδια στοιχειακή σύνθεση μπορεί να αντιστοιχεί σε πολλούς συνδυασμούς ατόμων και δεσμών. Λίγο αργότερα, ο Couper, ένας Σκωτσέζος που εργαζόταν στο École de Médecine στο Παρίσι, και ο Butlerov, ένας ρώσος χημικός στο Πανεπιστήμιο του Καζάν, πρότειναν παρόμοιες θεωρίες.

Στα τέλη του 19ου αιώνα και στις αρχές του 20ού, οι θεωρίες των μοριακών δομών και δεσμών βασίστηκαν περισσότερο στην επιστήμη της φυσικής, λόγω σημαντικών ανακαλύψεων που πραγματοποιήθηκαν εκείνο τον καιρό όσον αφορά τα άτομα και τα ηλεκτρόνια. Πολλές από αυτές τις θεωρίες περιγράφονται στην αρχή αυτής της ενότητας.



(Αριστερά & πάνω δεξιά): ©David Tietz/Editorial Image, LLC.
(κάτω δεξιά): ©H.S. Photos/Alamy Stock Photo

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1

Οι ηλεκτρονιακές κατανομές των πρώτων δώδεκα στοιχείων του περιοδικού πίνακα

Στοιχείο	Ατομικός αριθμός Z	Αριθμός ηλεκτρονίων στο αντίστοιχο τροχιακό					
		$1s$	$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	$3s$
Υδρογόνο	1	1					
Ήλιο	2	2					
Λίθιο	3	2	1				
Βηρύλλιο	4	2	2				
Βόριο	5	2	2	1			
Άνθρακας	6	2	2	1	1		
Άζωτο	7	2	2	1	1	1	
Οξυγόνο	8	2	2	2	1	1	
Φθόριο	9	2	2	2	2	1	
Νέο	10	2	2	2	2	2	
Νάτριο	11	2	2	2	2	2	1
Μαγνήσιο	12	2	2	2	2	2	2

περιοχές όπου η κυματοσυνάρτηση αλλάζει πρόσημο και η πιθανότητα εύρεσης ενός ηλεκτρονίου στην περιοχή αυτή γίνεται μηδέν. Οι περιοχές αυτές καλούνται **κομβικές επιφάνειες** και, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.3, βρίσκονται ανάμεσα στους δύο λοβούς ενός p τροχιακού που απεικονίζονται με διαφορετικό χρώμα, υποδηλώνοντας το διαφορετικό πρόσημο της κυματοσυνάρτησης στις δύο περιοχές.

Οι ηλεκτρονιακές κατανομές των πρώτων 12 στοιχείων, από το υδρογόνο μέχρι το μαγνήσιο, παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.1. Κατά τη συμπλήρωση των $2p$ τροχιακών, αρχικά τοποθετείται ένα ηλεκτρόνιο με ίδιο σπιν στο κάθε p τροχιακό και στη συνέχεια τα τροχιακά συμπληρώνονται με ηλεκτρόνια να τοποθετούνται με αντίθετο σπιν στις κενές θέσεις. Η γενική αυτή αρχή ηλεκτρονιακής πλήρωσης τροχιακών ίδιας ενέργειας είναι γνωστή ως **κανόνας του Hund**. Από τα στοιχεία του Πίνακα 1.1, το υδρογόνο, ο άνθρακας, το άζωτο και το οξυγόνο έχουν ιδιαίτερη σημασία στην οργανική χημεία, καθώς αμέτρητες οργανικές ενώσεις περιέχουν άζωτο, οξυγόνο ή και τα δύο αυτά στοιχεία μαζί, ενώ όλες περιέχουν απαραίτητα άνθρακα.

Γενικά είναι χρησιμότερο να αναφερόμαστε στα **ηλεκτρόνια σθένους** ενός ατόμου. Τα ηλεκτρόνια αυτά βρίσκονται στην εξωτερική στιβάδα του ατόμου και είναι πιθανότερο να συμμετέχουν σε χημικούς δεσμούς και αντιδράσεις του ατόμου. Για τα στοιχεία της δεύτερης σειράς του περιοδικού πίνακα, τα ηλεκτρόνια αυτά βρίσκονται στα τροχιακά $2s$ και $2p$. Καθώς τα τροχιακά αυτά είναι τέσσερα ($2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$), ο μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων σθένους που μπορεί να έχει ένα άτομο της δεύτερης σειράς στη **στιβάδα σθένους** του είναι 8. Το νέο έχει 8 ηλεκτρόνια σθένους, άρα και πλήρως κατειλημμένα $2s$ και $2p$ τροχιακά, και συμπληρώνει τη δεύτερη σειρά του περιοδικού πίνακα. Στα **στοιχεία των κύριων ομάδων** ο αριθμός των ηλεκτρονίων σθένους τους είναι ίδιος με τον αριθμό της ομάδας του περιοδικού πίνακα στην οποία ανήκουν.

Πρόβλημα 1.1

Πόσα ηλεκτρόνια έχει ένα άτομο άνθρακα; Πόσα από αυτά είναι ηλεκτρόνια σθένους; Ποιο στοιχείο της τρίτης σειράς του περιοδικού πίνακα έχει τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων σθένους με τον άνθρακα;

Αφού συμπληρωθούν τα τροχιακά $2s$ και $2p$, το επόμενο τροχιακό είναι το $3s$ και ακολουθούν τα τροχιακά $3p_x, 3p_y$ και $3p_z$. Τα ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν αυτά τα τροχιακά βρίσκονται πιο μακριά από τον πυρήνα και συνεπώς είναι σε υψηλότερη ενέργεια σε σχέση με τα $2s$ και $2p$ τροχιακά.

Προβλήματα που περιλαμβάνουν πολλά μέρη συνοδεύονται από ένα υπόδειγμα λύσης του πρώτου μέρους τους.

Πρόβλημα 1.2

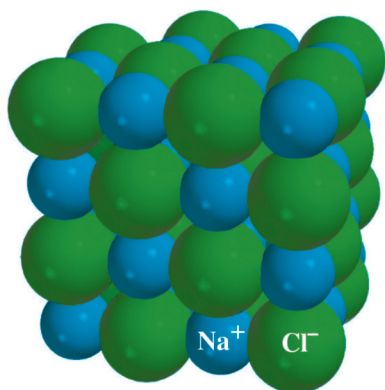
Με τη βοήθεια του περιοδικού πίνακα να γραφούν οι ηλεκτρονιακές κατανομές όλων των στοιχείων της τρίτης περιόδου.

Υπόδειγμα λύσης Η τρίτη περίοδος ξεκινά με το στοιχείο νάτριο και τελειώνει με το στοιχείο αργό. Ο ατομικός αριθμός του νατρίου είναι 11, άρα το νάτριο έχει 11 ηλεκτρόνια. Ο μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων που χωράνε τα τροχιακά $1s$, $2s$ και $2p$ είναι 10. Άρα το ενδέκατο ηλεκτρόνιο του νατρίου καταλαμβάνει ένα $3s$ τροχιακό. Έτσι, η ηλεκτρονιακή κατανομή για το νάτριο διαμορφώνεται ως εξής: $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2 3s^1$.

Το νέο, στη δεύτερη περίοδο, και το αργό, στην τρίτη, έχουν συμπληρωμένη οκτάδα ηλεκτρονίων, δηλαδή έχουν 8 ηλεκτρόνια στην εξωτερική στιβάδα σθένους τους. Το ήλιο, το νέο και το αργό ανήκουν στα **ευγενή αέρια** ή **σπάνια αέρια**. Η ηλεκτρονιακή κατανομή των ευγενών αερίων χαρακτηρίζεται ως «πλήρης» και κατ'επέκταση είναι εξαιρετικά σταθερή. Αυτή η ηλεκτρονιακή κατανομή προσδίδει στα ευγενή αέρια μικρή χημική δραστηριότητα και για τον λόγο αυτό ονομάζονται και «αδρανή αέρια».

Η δομή καθορίζει τις ιδιότητες, συνεπώς οι ιδιότητες των ατόμων εξαρτώνται από την ατομική τους δομή. Όλα τα πρωτόνια ενός στοιχείου βρίσκονται στον πυρήνα του, ενώ τα ηλεκτρόνια του κατανέμονται σε διάφορες ενεργειακές στάθμες και αποστάσεις από τον πυρήνα. Όταν θέλουμε να καταλάβουμε πώς μπορεί να συμπεριφερθεί ένα άτομο, εξετάζουμε την ηλεκτρονική του κατανομή. Αυτή η προσέγγιση περιγράφεται στην επόμενη ενότητα μέσω μιας σύντομης ανασκόπησης των ιοντικών δεσμών.

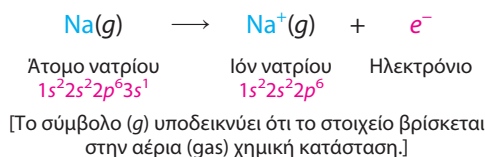
1.2 Ιοντικοί δεσμοί



Σχήμα 1.4 Ο ιοντικός δεσμός είναι η ελκτική δύναμη ανάμεσα σε δύο αντίθετα φορτισμένα ιόντα. Στο κρυσταλλικό πλέγμα του NaCl κάθε ιόν νατρίου σχηματίζει ιοντικό δεσμό με τα έξι ιόντα χλωρίου (Cl^-) που το περιβάλλουν και αντίστοιχα κάθε ιόν χλωρίου σχηματίζει ιοντικό δεσμό με τα έξι ιόντα νατρίου που το περιβάλλουν. Στο σχήμα οι μικρές σφαίρες αναπαριστούν τα ιόντα νατρίου, ενώ οι μεγαλύτερες τα ιόντα χλωρίου.

Τα άτομα συνδυάζονται μεταξύ τους δημιουργώντας **ενώσεις** που έχουν διαφορετικές ιδιότητες από εκείνες των ατόμων που τις αποτελούν. Η ελκτική δύναμη ανάμεσα σε δύο άτομα μιας ένωσης καλείται **χημικός δεσμός**. Ένας τύπος χημικού δεσμού είναι ο **ιοντικός** και αντιστοιχεί στην ελκτική δύναμη που αναπτύσσεται μεταξύ δύο αντίθετα φορτισμένων οντοτήτων (**ιόντα**) (Σχήμα 1.4). Τα θετικά φορτισμένα ιόντα ονομάζονται **κατιόντα**, ενώ τα αρνητικά **ανιόντα**.

Μέσω του περιοδικού πίνακα μπορούμε να προβλέψουμε εάν ένα στοιχείο μπορεί να μετατραπεί σε ανιόν ή κατιόν. Τα στοιχεία που βρίσκονται αριστερά στον περιοδικό πίνακα, κατά τον σχηματισμό ιοντικών δεσμών, χάνουν ηλεκτρόνια σχηματίζοντας ιόντα με την ηλεκτρονιακή κατανομή του ευγενούς αερίου που προηγείται. Για παράδειγμα, το νάτριο χάνει ένα ηλεκτρόνιο και μετατρέπεται σε Na^+ , και τότε έχει την ίδια ηλεκτρονιακή κατανομή με το νέο.

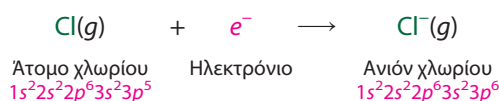


Πρόβλημα 1.3

Χημικά είδη με ίσο αριθμό ηλεκτρονίων χαρακτηρίζονται ως **ισοηλεκτρονιακά**. Ποιο ιόν με φορτίο +2 είναι ισοηλεκτρονιακό με το Na^+ ; Ποιο με φορτίο -2;

Ένα μεγάλο ποσό ενέργειας απαιτείται για την εκτόπιση ενός ηλεκτρονίου από ένα άτομο. Η ενέργεια αυτή ονομάζεται **ενέργεια ιοντισμού**. Για παράδειγμα, η ενέργεια ιοντισμού του νατρίου είναι 496 kJ/mol (119 kcal/mol). Οι διεργασίες που απορροφούν ενέργεια ονομάζονται **ενδόθερμες** και η μεταβολή της ενέργειας μίας εξώθερμης διαδικασίας έχει θετικό πρόσημο. Το νάτριο και τα υπόλοιπα στοιχεία στην ομάδα 1A έχουν σχετικά χαμηλές ενέργειες ιοντισμού σε σχέση με τα υπόλοιπα στοιχεία. Γενικότερα, η ενέργεια ιοντισμού αυξάνεται κατά μήκος μίας σειράς στον περιοδικό πίνακα.

Τα στοιχεία που βρίσκονται δεξιά στον περιοδικό πίνακα τείνουν να δέχονται ηλεκτρόνια σχηματίζοντας ανιόντα με την ηλεκτρονιακή κατανομή (διάταξη) του ευγενούς αερίου που έπεται. Για παράδειγμα, το χλώριο λαμβάνει ένα ηλεκτρόνιο δίνοντας την «πλήρη» ηλεκτρονιακή κατανομή του αργού.



Η μονάδα μέτρησης της ενέργειας στο SI (*Système International d'Unités*) είναι το *joule* (J). Μία παλαιότερη μονάδα μέτρησης είναι το *calorie* (cal). Πολλοί χημικοί χρησιμοποιούν ακόμα τις μονάδες kilocalories ανά mole (kcal/mol) για να εκφράσουν μεταβολές ενέργειας (1 kcal/mol = 4,184 kJ/mol).

Πρόβλημα 1.4

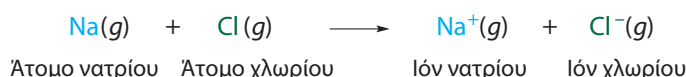
Ποιο από τα παρακάτω ιόντα έχει ηλεκτρονιακή κατανομή ευγενούς αερίου;

- | | | |
|-------------------|------------------|-----------------------|
| (α) K^+ | (γ) H^- | (ε) F |
| (β) He^+ | (δ) O^- | (στ) Ca^{2+} |

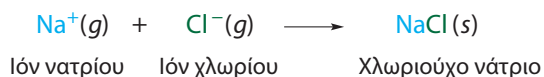
Υπόδειγμα λύσης (α) Το κάλιο έχει ατομικό αριθμό 19, άρα και 19 ηλεκτρόνια. Το ιόν K^+ έχει 18 ηλεκτρόνια, όπως και το ευγενές αέριο αργό. Άρα, οι ηλεκτρονιακές κατανομές του K^+ και του Ar είναι ίδιες ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$).

Όταν ένα άτομο χλωρίου λαμβάνει ένα ηλεκτρόνιο εκλύεται ενέργεια. Οι διεργασίες που εκλύουν ενέργεια ονομάζονται **εξώθερμες**, συνεπώς η μεταβολή της ενέργειας μίας εξώθερμης διαδικασίας έχει αρνητικό πρόσημο. Η μεταβολή ενέργειας κατά την προσθήκη ενός ηλεκτρονίου σε ένα άτομο ονομάζεται **ηλεκτρονιακή συγγένεια** και για το άτομο του χλωρίου ισούται με -349 kJ/mol ($-83,4 \text{ kcal/mol}$).

Μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την ενέργεια ιοντισμού του νατρίου και την ηλεκτρονιακή συγγένεια του χλωρίου για να υπολογίσουμε τη μεταβολή ενέργειας για την αντίδραση:



Εάν προσθέσουμε την ενέργεια ιοντισμού του νατρίου (496 kJ/mol) (119 kcal/mol) και την ηλεκτρονιακή συγγένεια του χλωρίου (-349 kJ/mol) ($-83,4 \text{ kcal/mol}$), θα καταλήγαμε ότι η παραπάνω διαδικασία είναι ενδόθερμη ($+147 \text{ kJ/mol}$, $+35 \text{ kcal/mol}$). Η ενέργεια που απελευθερώνεται κατά την προσθήκη ενός ηλεκτρονίου στο χλώριο δεν αρκεί για να καλύψει την ενέργεια που απαιτείται για την απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από το νάτριο. Ωστόσο, η προσέγγιση αυτή δεν λαμβάνει υπόψη την ελκτική δύναμη ανάμεσα στα αντίθετα φορτισμένα ιόντα νατρίου και χλωρίου που σχηματίζονται και κατά συνέπεια την ενέργεια που παράγεται κατά τον σχηματισμό του στερεού NaCl από τα ιόντα νατρίου και χλωρίου στην αέρια κατάσταση.



Η **ενέργεια πλέγματος** του κρυσταλλικού χλωριούχου νατρίου είναι 787 kJ/mol (188 kcal/mol) και είναι παραπάνω από επαρκής για τον σχηματισμό του από τα στοιχεία χλώριο και νάτριο. Έτσι, η συνολική διαδικασία είναι εξώθερμη. Οι δυνάμεις που αναπτύσσονται ανάμεσα σε φορτισμένα σωματίδια ονομάζονται **ηλεκτροστατικές** ή **δυνάμεις Coulomb** και συνιστούν έναν ιοντικό δεσμό όταν είναι ελκτικές.

Ο όρος ιοντικός δεσμός προτάθηκε από τον γερμανό φυσικό Walther Kossel το 1916 με σκοπό να εξηγήσει την ικανότητα ουσιών, όπως το τηγμένο χλωριούχο νάτριο, να άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα. Ήταν γιος του Albrecht Kossel, ο οποίος τιμήθηκε με το Νόμπελ Φυσιολογίας και Ιατρικής το 1910 για τις πρώιμες μελέτες του στα νουκλεϊκά οξέα.

Πρόβλημα 1.5

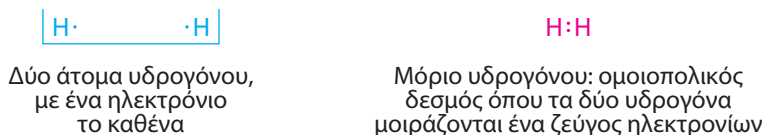
Ποιες είναι οι ηλεκτρονιακές κατανομές των C^+ και C^- ; Έχει κάποιο από αυτά τα ιόντα ηλεκτρονιακή κατανομή ευγενούς αερίου;

Οι ιοντικοί δεσμοί απαντώνται συχνά στις *ανόργανες* ενώσεις, αλλά είναι λιγότερο συνήθεις στις *οργανικές*, όπου τα φορτία φέρονται κυρίως από οξυγόνο ή άζωτο. Η ενέργεια ιοντισμού ενός ατόμου άνθρακα είναι πολύ μεγάλη και η ηλεκτρονιακή του συγγένεια πολύ μικρή για να σχηματιστούν τα αντίστοιχα ιόντα C^{4+} ή C^{4-} με δομή ευγενών αερίων. Άρα, τι είδους δεσμούς σχηματίζει ο άνθρακας με τα υπόλοιπα στοιχεία στις εκατομμύρια οργανικές ενώσεις που σχηματίζει; Ο άνθρακας, αντί να λαμβάνει ή να αποδίδει ένα ηλεκτρόνιο, *μοιράζεται* τα ηλεκτρόνια του με άλλα στοιχεία αλλά και με άλλα άτομα άνθρακα, σχηματίζοντας δεσμούς που ονομάζονται ομοιοπολικοί.

1.3 Ομοιοπολικοί δεσμοί, δομές Lewis και κανόνας της οκτάδας

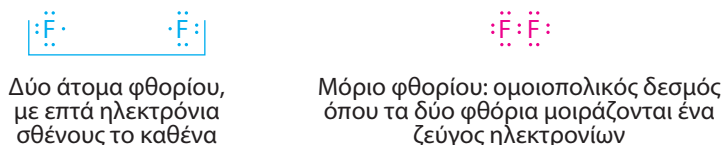
Το μοντέλο του **ομοιοπολικού δεσμού** ή **κοινού ζεύγους ηλεκτρονίων** προτάθηκε από τον G. N. Lewis στο Πανεπιστήμιο της Καλιφόρνια το 1916. Ο Lewis πρότεινε ότι ο *διαμοιρασμός* των δύο ηλεκτρονίων από τα δύο άτομα υδρογόνου επιτρέπει στο καθένα από αυτά να σχηματίζει πλήρη ηλεκτρονιακή κατανομή ίδια με αυτήν του ευγενούς αερίου ηλίου.

Ο Gilbert Newton Lewis θεωρείται κατά πολλούς ο μεγαλύτερος αμερικανός χημικός.



Η ενέργεια που απαιτείται για τη διάσπαση ενός μορίου H_2 σε δύο ξεχωριστά άτομα υδρογόνου ονομάζεται **ενθαλπία διάσπασης δεσμού**. Για το H_2 είναι αρκετά μεγάλη, +435 kJ/mol (+104 kcal/mol). Στην ισχύ αυτού του δεσμού συνεισφέρει η αυξημένη δύναμη Coulomb που ασκείται στα δύο ηλεκτρόνια του. Κάθε ηλεκτρόνιο «νιώθει» την ελκτική δύναμη δύο πυρήνων, αντί ενός που θα δεχόταν σε ένα απομονωμένο άτομο υδρογόνου.

Στους ομοιοπολικούς δεσμούς συμμετέχουν μόνο ηλεκτρόνια της στιβάδας σθένους ενός στοιχείου. Το φθόριο, για παράδειγμα, έχει 9 ηλεκτρόνια, αλλά μόνο 7 από αυτά βρίσκονται στη στιβάδα σθένους του. Η σύζευξη ενός ηλεκτρονίου σθένους ενός ατόμου φθορίου με ένα άλλο δίνει ένα μόριο φθορίου (F_2), όπου το κάθε φθόριο έχει οκτώ ηλεκτρόνια σθένους και την ηλεκτρονιακή κατανομή του ευγενούς αερίου νέου. Κάθε ζεύγος ηλεκτρονίων που μοιράζεται προσμετράται στην ικανοποίηση του κανόνα της οκτάδας και για το κάθε άτομο που συμμετέχει στον ομοιοπολικό δεσμό.



Τα μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων καλούνται επίσης *ασύζευκτα*, *μη συζευγμένα* ή *μη δεσμικά ζεύγη*.

Τα υπόλοιπα έξι ηλεκτρόνια σθένους κάθε ατόμου φθορίου που δεν συμμετέχουν στον ομοιοπολικό δεσμό συνιστούν τρία **μονήρη ζεύγη**.

Συντακτικοί τύποι όπως αυτοί που φαίνονται για το H_2 και το F_2 , όπου τα ηλεκτρόνια αναπαρίστανται με τελείες, ονομάζονται **δομές Lewis** (ή ηλεκτρονιακοί τύποι κατά Lewis). Συνήθως, το ζεύγος ηλεκτρονίων ενός ομοιοπολικού δεσμού αναπαριστάται με μία γραμμή μεταξύ των δύο ατόμων και τα ασύζευκτα ζεύγη παραλείπονται.

Το μοντέλο του Lewis περιορίζει τα στοιχεία της δεύτερης σειράς (Li, Be, B, C, N, O, F, Ne) σε συνολικά οκτώ ηλεκτρόνια (συζευγμένα ή ασύζευκτα) στις στιβάδες σθένους τους. Το υδρογόνο προφανώς έχει μόνο δύο. Τα περισσότερα στοιχεία που θα συναντήσουμε στο παρακάτω κείμενο υπακούουν στον **κανόνα της οκτάδας**: *κατά τον σχηματισμό ενώσεων τα στοιχεία λαμβάνουν, αποδίδουν ή μοιράζονται ηλεκτρόνια με σκοπό την επίτευξη σταθερής ηλεκτρονιακής κατανομής που αποτελείται από οκτώ ηλεκτρόνια σθένους*. Όταν ικανοποιείται ο κανόνας της οκτά-

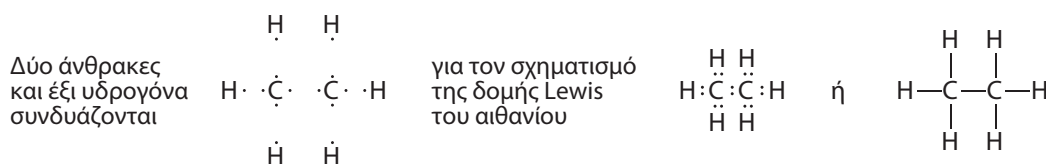
ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2

Οι δομές Lewis του μεθανίου, της αμμωνίας, του νερού και του υδροφθορίου

Ένωση	Άτομο	Πλήθος ηλεκτρονίων σθένους στο άτομο	Άτομα και επαρκής αριθμός ηλεκτρονίων για τη συμπλήρωση οκτάδας	Δομή Lewis	
				Με τελείες	Με γραμμές
Μεθάνιο	Άνθρακας	4	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \cdot \\ \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{H} \\ \cdot \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H} : \text{C} : \text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$
Αμμωνία	Άζωτο	5	$\begin{array}{c} \text{H} \cdot \cdot \ddot{\text{N}} \cdot \cdot \text{H} \\ \cdot \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} : \ddot{\text{N}} : \text{H} \\ \cdot \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}-\ddot{\text{N}}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$
Νερό	Οξυγόνο	6	$\text{H} \cdot \cdot \ddot{\text{O}} \cdot \cdot \text{H}$	$\text{H} : \ddot{\text{O}} : \text{H}$	$\text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$
Υδροφθόριο	Φθόριο	7	$\text{H} \cdot \cdot \ddot{\text{F}} \cdot$	$\text{H} : \ddot{\text{F}} \cdot$	$\text{H}-\ddot{\text{F}} \cdot$

δας για τα στοιχεία άνθρακας, άζωτο, οξυγόνο και φθόριο, τότε καθένα από αυτά παίρνει την ηλεκτρονιακή κατανομή του ευγενούς αερίου νέου. Οι δομές Lewis του μεθανίου (CH_4), της αμμωνίας (NH_3), του νερού (H_2O) και του υδροφθορίου (HF) που παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.2 ικανοποιούν τον κανόνα της οκτάδας.

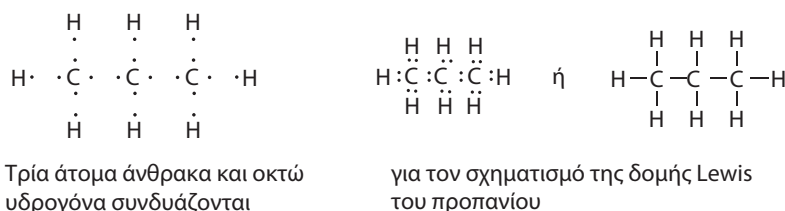
Με τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους, ο άνθρακας σχηματίζει τέσσερις ομοιοπολικούς δεσμούς, όπως φαίνεται στον Πίνακα 1.2 για το CH_4 . Εκτός από δεσμούς $\text{C}-\text{H}$, οι περισσότερες οργανικές ενώσεις περιέχουν και ομοιοπολικούς δεσμούς ανάμεσα σε άτομα άνθρακα ($\text{C}-\text{C}$). Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι το αιθάνιο (C_2H_6).

**Πρόβλημα 1.6**

Να γραφούν οι δομές Lewis για τις παρακάτω ενώσεις, συμπεριλαμβανομένων και των ασύζευκτων ηλεκτρονίων. Ο άνθρακας σχηματίζει τέσσερις δεσμούς σε κάθε ένωση.

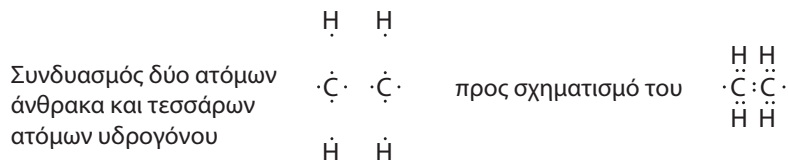
(α) Προπάνιο (C_3H_8)(γ) Φθορομεθάνιο (CH_3F)(β) Μεθανόλη (CH_4O)(δ) Φθοροαιθάνιο ($\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$)

Υπόδειγμα λύσης (α) Η δομή Lewis του προπανίου είναι ανάλογη με αυτήν του αιθανίου, με τη διαφορά ότι το προπάνιο έχει ένα επιπλέον άτομο άνθρακα στην αλυσίδα του.

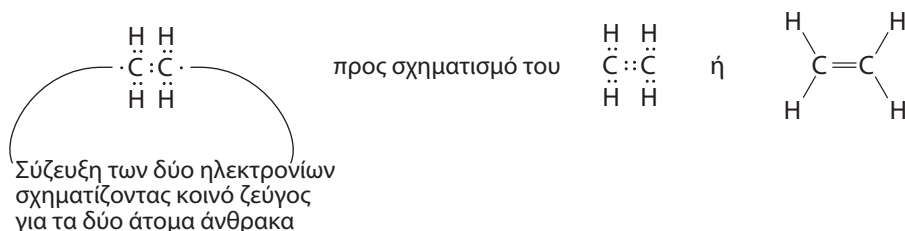


Οι δέκα ομοιοπολικοί δεσμοί στη δομή Lewis αντιστοιχούν σε 20 ηλεκτρόνια σθένους, τα οποία μπορούν επίσης να υπολογιστούν από τον μοριακό τύπο (C_3H_8). Τα οκτώ άτομα υδρογόνου του προπανίου συνεισφέρουν από 1 ηλεκτρόνιο το καθένα και τα τρία άτομα άνθρακα συνεισφέρουν από 4, σύνολο 20 (8 από τα υδρογόνα και 12 από τους άνθρακες). Έτσι, όλα τα ηλεκτρόνια σθένους συμμετέχουν σε ομοιοπολικούς δεσμούς και το προπάνιο δεν έχει ασύζευκτα ζεύγη.

Η ιδέα του Lewis για τα ζεύγη ηλεκτρονίων που μοιράζονται μεταξύ ατόμων επιτρέπει τον σχηματισμό διπλών δεσμών τεσσάρων ηλεκτρονίων και τριπλών δεσμών έξι ηλεκτρονίων. Το αιθυλένιο (C_2H_4) έχει 12 ηλεκτρόνια σθένους, τα οποία κατανέμονται ως εξής:



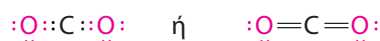
Ο συντακτικός τύπος που προκύπτει έχει έναν απλό δεσμό ανάμεσα στα άτομα άνθρακα και το καθένα από αυτά έχει δύο απλούς δεσμούς με δύο υδρογόνα, ενώ υπολείπεται από ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο στον κάθε άνθρακα. Τα ασύζευκτα ηλεκτρόνια των δύο ατόμων άνθρακα συζευγνύονται σχηματίζοντας έναν **διπλό δεσμό**, ικανοποιώντας έτσι τον κανόνα της οκτάδας και για τα δύο άτομα άνθρακα.



Ομοίως, τα δέκα ηλεκτρόνια σθένους του ακετυλενίου (C_2H_2) ικανοποιούν τον κανόνα της οκτάδας, καθώς έξι ηλεκτρόνια μοιράζονται σε έναν **τριπλό δεσμό** ανάμεσα στα δύο άτομα άνθρακα, ενώ τα υπόλοιπα τέσσερα ηλεκτρόνια συντελούν τους δύο απλούς δεσμούς με τα υδρογόνα.



Το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) έχει δύο διπλούς δεσμούς άνθρακα-οξυγόνου, ικανοποιώντας τον κανόνα της οκτάδας και για τον άνθρακα και για το οξυγόνο.

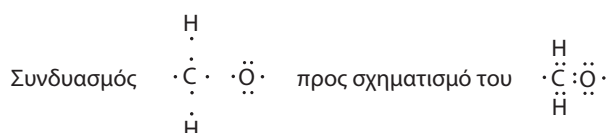


Πρόβλημα 1.7

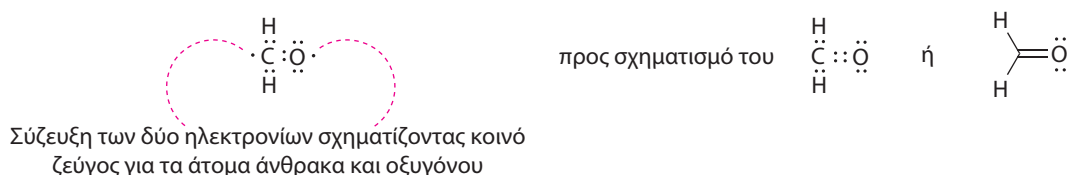
Να γραφούν οι δομές Lewis για τις παρακάτω ενώσεις, ώστε να ικανοποιείται ο κανόνας της οκτάδας. Όλα τα άτομα υδρογόνου στις παρακάτω ενώσεις ενώνονται απευθείας επάνω σε άτομα άνθρακα.

- (α) Φορμαλδεΰδη (CH_2O) (β) Υδροκυάνιο (HCN)

Υπόδειγμα λύσης α) Η φορμαλδεΰδη έχει 12 ηλεκτρόνια σθένους: 4 από τον άνθρακα, 2 από τα δύο υδρογόνα και 6 από το οξυγόνο. Ο άνθρακας, το οξυγόνο και τα υδρογόνα συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς.



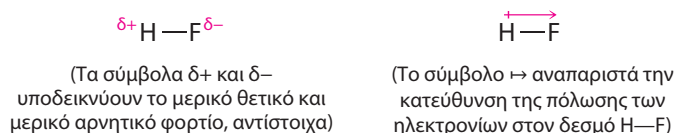
Τα ασύζευκτα ηλεκτρόνια του άνθρακα και του οξυγόνου συζευγνύονται δίνοντας έναν διπλό δεσμό άνθρακα—οξυγόνου. Η δομή που προκύπτει ικανοποιεί τον κανόνα της οκτάδας για όλα τα άτομα.



1.4 Πολικοί ομοιοπολικοί δεσμοί, ηλεκτραρνητικότητα και διπολική ροπή δεσμού

Στους ομοιοπολικούς δεσμούς τα ηλεκτρόνια δεν μοιράζονται απαραίτητα εξίσου ανάμεσα στα δύο άτομα. Εάν το ένα άτομο του δεσμού έχει μεγαλύτερη τάση να έλκει τα ηλεκτρόνια προς το μέρος του, τότε η ηλεκτρονική κατανομή *πολώνεται* και ο δεσμός χαρακτηρίζεται ως **πολωμένος (ή πολικός) ομοιοπολικός δεσμός**. Η τάση ενός ατόμου να έλκει τα ηλεκτρόνια ενός ομοιοπολικού δεσμού προς το μέρος του καλείται **ηλεκτραρνητικότητα**. Ένα ηλεκτραρνητικό άτομο έλκει ηλεκτρόνια, ενώ ένα ηλεκτροθετικό τα προσφέρει.

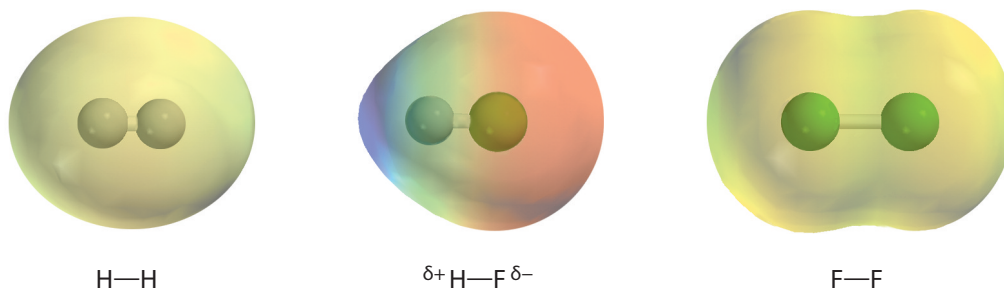
Για παράδειγμα, στο υδροφθόριο ο δεσμός ανάμεσα στο υδρογόνο και το φθόριο είναι ένας πολικός ομοιοπολικός δεσμός. Το φθόριο είναι πιο ηλεκτραρνητικό από το υδρογόνο και έλκει τα ηλεκτρόνια του δεσμού $\text{H}-\text{F}$ προς το μέρος του, προσδίδοντας σε αυτό ένα μερικό αρνητικό φορτίο, ενώ το έλλειμμα ηλεκτρονίων που προκαλείται στο υδρογόνο δημιουργεί σε αυτό ένα μερικό θετικό φορτίο. Η πόλωση του δεσμού του υδροφθορίου αναπαρίσταται κυρίως με δύο τρόπους:



Ένας τρίτος τρόπος απεικόνισης της ηλεκτρονικής πόλωσης στο υδροφθόριο είναι μέσω ενός **χάρτη ηλεκτροστατικού δυναμικού**, κατά τον οποίο χρησιμοποιούνται τα χρώματα του ουράνιου τόξου για να υποδηλωθεί η κατανομή του φορτίου. Όσο κινούμαστε από το μπλε προς το κόκκινο, περνάμε από περιοχές με μερικό θετικό φορτίο προς περιοχές με μερικό αρνητικό φορτίο. (Για περισσότερες λεπτομέρειες, βλ. πλαίσιο *Χάρτες ηλεκροστατικού δυναμικού* σε αυτό το κεφάλαιο.)



Σύγκριση του χάρτη ηλεκτροστατικού δυναμικού του HF με αυτούς του H_2 και του F_2 .



Ο ομοιοπολικός δεσμός στο H_2 συνδέει δύο άτομα υδρογόνου μεταξύ τους. Αφού τα άτομα που συμμετέχουν στον δεσμό είναι ίδια, ίδιες είναι και οι ηλεκτραρνητικότητές τους. Συνεπώς, η ηλεκτρονική κατανομή των ηλεκτρονίων του δεσμού δεν πολώνεται, ο δεσμός $\text{H}-\text{H}$ είναι μη πολικός και στον χάρτη ηλεκτροστατικού δυναμικού της ένωσης επικρατεί ένα ουδέτερο κίτρινο-πράσινο χρώμα. Για τους ίδιους λόγους, ο δεσμός $\text{F}-\text{F}$ είναι μη πολικός και ο χάρτης ηλεκτροστατικού δυναμικού της ένωσης μοιάζει με αυτόν του H_2 . Ο ομοιοπολικός δεσμός στο HF όμως συνδέει δύο άτομα με διαφορετική ηλεκτραρνητικότητα, γι' αυτό και ο δεσμός είναι πολωμένος. Στη μερικώς θετικά φορτισμένη περιοχή του υδρογόνου επικρατεί το μπλε χρώμα, ενώ στη μερικώς αρνητικά φορτισμένη περιοχή του φθορίου επικρατεί το κόκκινο.

Η πιο γνωστή κλίμακα ηλεκτραρνητικότητας επινοήθηκε από τον Linus Pauling. Ο Πίνακας 1.3 συνδυάζει την κλίμακα ηλεκτραρνητικότητας του Pauling με τη σειρά που τα στοιχεία εμφανίζονται στον περιοδικό πίνακα.

Η ηλεκτραρνητικότητα *αυξάνεται* από αριστερά προς τα δεξιά κατά μήκος μιας σειράς του περιοδικού πίνακα. Στη δεύτερη σειρά το πιο ηλεκτραρνητικό στοιχείο είναι το φθόριο, ενώ το λιγότερο ηλεκτραρνητικό είναι το λίθιο. Επίσης, η ηλεκτραρνητικότητα *ελαττώνεται* κατά μήκος μίας στήλης του περιοδικού πίνακα. Έτσι, το πιο ηλε-

Ο Linus Pauling (1901-1994) γεννήθηκε στο Πόρτλαντ του Όρεγκον, σπούδασε στο Πολιτειακό Πανεπιστήμιο του Όρεγκον και στη συνέχεια στο Τεχνολογικό Ινστιτούτο της Καλιφόρνια, όπου και ολοκλήρωσε τη διδακτορική του διατριβή στη χημεία το 1925. Εκτός από την έρευνά του στη θεωρία δεσμών, ο Pauling μελέτησε και τη δομή των πρωτεϊνών, έργο για το οποίο του απονεμήθηκε το Νόμπελ Χημείας το 1954. Ο Pauling βραβεύτηκε με ένα ακόμα Νόμπελ (Το Νόμπελ Ειρήνης) το 1962 για τις προσπάθειες που κατέβαλε για τον περιορισμό των πυρηνικών δοκιμών. Ήταν ένας από τους τέσσερις μόνο επιστήμονες που έχουν διακριθεί με δύο βραβεία Νόμπελ. Ο πρώτος κάτοχος δύο βραβείων Νόμπελ ήταν γυναικά. Μήπως γνωρίζετε ποια είναι;

κτραρνητικό αλογόνο είναι το φθόριο, ακολουθούμενο από το χλώριο, το βρώμιο και το ιώδιο. Στη πραγματικότητα, το φθόριο είναι το πιο ηλεκτραρνητικό στοιχείο απ' όλα, με δεύτερο το οξυγόνο.

Γενικότερα, όσο πιο μεγάλη είναι η διαφορά στις τιμές ηλεκτραρνητικότητας ανάμεσα σε δύο στοιχεία, τόσο πιο πολωμένος είναι ο δεσμός ανάμεσά τους.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.3

Επιλεγμένες τιμές ηλεκτραρνητικότητας από την κλίμακα του Pauling

Περίοδος	Ομάδα						
	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A
1	H 2,1						
2	Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
3	Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
4	K 0,8	Ca 1,0					Br 2,8
5							I 2,5

Πρόβλημα 1.8

Σε ποια από τις ενώσεις CH_4 , NH_3 , H_2O , SiH_4 ή H_2S το υδρογόνο έχει το μεγαλύτερο δ+ φορτίο; Σε ποια από αυτές το υδρογόνο φέρει ένα μερικό αρνητικό φορτίο;

Ο Πίνακας 1.4 συγκρίνει την πολικότητα διάφορων δεσμών σύμφωνα με τη **διπολική ροπή του δεσμού** τους. Όταν υπάρχει διαχωρισμός αντίθετων φορτίων, δημιουργείται ένα δίπολο και η αντίστοιχη **διπολική ροπή** μ ορίζεται ως το γινόμενο του μετατοπιζόμενου φορτίου e επί την απόσταση d των επίκεντρων των αντίθετων φορτίων.

$$\mu = e \times d$$

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.4

Επιλεγμένες διπολικές ροπές δεσμών

Δεσμός*	Διπολική ροπή, D	Δεσμός*	Διπολική ροπή, D
H—F	1,7	C—F	1,4
H—Cl	1,1	C—O	0,7
H—Br	0,8	C—N	0,4
H—I	0,4	C=O	2,4
H—C	0,3	C=N	1,4
H—N	1,3	C≡N	3,6
H—O	1,5		

*Η κατεύθυνση της διπολικής ροπής είναι προς το ηλεκτραρνητικότερο άτομο. Στα συγκεκριμένα παραδείγματα, το υδρογόνο και ο άνθρακας είναι τα θετικά άκρα των διπόλων. Ο άνθρακας είναι στο αρνητικό άκρο του διπόλου μόνο στον δεσμό C—H.