

Άδειες Χρήσης

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό υπόκειται σε άδειες χρήσης Creative Commons.
- Για εκπαιδευτικό υλικό, όπως εικόνες, που υπόκειται σε άλλου τύπου άδειας χρήσης, η άδεια χρήσης αναφέρεται ρητώς.



Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στα πλαίσια του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αιγαίου**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο τη αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

Διατομικοί δεσμοί

Κύριοι δεσμοί: ιοντικοί, ομοιοπολικοί, μεταλλικοί

Δευτερεύοντες δεσμοί: van der Waals, υδρογόνου

Σε πολλά υλικά τα άτομα συνδέονται με δεσμούς μικτού χαρακτήρα.

Κύριοι δεσμοί

Κεραμικά και μέταλλα συγκρατούνται αποκλειστικά με κύριους δεσμούς. Οι κύριοι δεσμοί προσδίδουν στο υλικό *υψηλό* μέτρο ελαστικότητας.

Ο ιοντικός δεσμός είναι το πιο προφανές δείγμα ηλεκτροστατικής έλξης μεταξύ θετικών και αρνητικών φορτίων. Χαρακτηριστικά παραδείγματα: ενώσεις αλκαλίων – αλογόνων (NaCl, LiF), οξειδία (MgO, Al₂O₃) (κεραμικά υλικά) συγκρατούνται εξ' ολοκλήρου ή μερικώς από ιοντικούς δεσμούς.

Παράδειγμα – NaCl (χλωριούχο νάτριο – αλάτι)

Τα ηλεκτρόνια έλκονται στον πυρήνα με ηλεκτροστατικές δυνάμεις. Το πιο “απομακρυσμένο” είναι το χαλαρότερα δεσμευμένο – το πιο ενεργητικό ηλεκτρόνιο στο άτομο Na απομακρύνεται καταναλώνοντας έργο ίσο με 5.14 eV¹. Όταν το ηλεκτρόνιο αυτό προσαρτηθεί σε άτομο Cl μειώνει την ενέργειά του κατά 4.02 eV. Επομένως, για να δημιουργηθεί το σύστημα των *απομονωμένων* (απείρωσ απομακρυσμένων) *ιόντων* Na⁺ και Cl⁻ πρέπει να *δαπανήσουμε* ενέργεια U_a :

$$U_a = + 5.14 \text{ eV} - 4.02 \text{ eV} = + 1.12 \text{ eV}.$$

¹ ηλεκτρονιοβόλτ – μονάδα μέτρησης ενέργειας: 1eV = 1.6×10⁻¹⁹ J

Όμως, τα αντίθετα φορτία *έλκονται* με δύναμη F :

$$F = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} ,$$

όπου q , το ηλεκτρικό φορτίο, ϵ_0 , η ηλεκτρική διαπερατότητα του κενού και r , η απόσταση μεταξύ των φορτίων. Το έργο για να τα φέρουμε κοντά από το άπειρο (ώστε να δημιουργηθεί δεσμός):

$$U_e = \int_{\infty}^r F dr = \frac{-q^2}{4\pi\epsilon_0 r} .$$

Όπως φαίνεται παραπάνω, η ενέργεια μειώνεται καθώς μειώνεται η απόσταση – σε απόσταση περίπου 1 nm έχουμε ανακτήσει πλήρως την ενέργεια που έχουμε δαπανήσει για την δημιουργία των απομονωμένων ιόντων. Περαιτέρω μείωση συμβάλλει στην σταθερότητα του ιοντικού δεσμού. Αυτή η προσέγγιση εξισορροπείται από την *άπωση* των ηλεκτρονιακών κατανομών (*απαγορευτική αρχή του Pauli*). Συνολικά, προκύπτει μια περιγραφή της ενέργειας του ιοντικού δεσμού:

$$U(r) = U_a - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{B}{r^n} .$$

Ο ιοντικός δεσμός δεν είναι *κατευθυντικός* – τα ιόντα μπορούν να στοιβαχθούν με οποιαδήποτε διάταξη αρκεί τα ιόντα ομοίου προσήμου να διαχωρίζονται μεταξύ τους από ιόντα αντίθετου προσήμου και το συνολικό φορτίο να παραμένει μηδέν. Επιπλέον, ο ιοντικός δεσμός είναι *ακόρεστος* – ένα θετικό ιόν μπορεί να έλξει περισσότερα αρνητικά ιόντα γύρω του και η δύναμη έλξης μεταξύ του θετικού και κάθε αρνητικού ιόντος δεν επηρεάζεται από την ύπαρξη άλλων αρνητικών ιόντων. Φυσικά, τα αρνητικά ιόντα θα απωθούνται μεταξύ τους.

Ομοιοπολικοί δεσμοί εμφανίζονται σε καθαρή μορφή στο διαμάντι, Si, Ge – υλικά που εμφανίζουν υψηλό μέτρο ελαστικότητας. Είναι ο κυριάρχος τύπος δεσμού σε πυριτιούχα κεραμικά και γυαλιά (αμφότερα περιέχουν SiO₂) και συμβάλλει στην συνοχή μετάλλων υψηλού σημείου (θερμοκρασίας) τήξης. Εμφανίζονται και στα πολυμερή συνδέοντας τα άτομα άνθρακα *κατά μήκος* της πολυμερικής αλυσίδας. (Εντούτοις, τα πολυμερή παρουσιάζουν χαμηλή ακαμψία γιατί περιέχουν και ασθενείς

δεσμούς μεταξύ τμημάτων της ίδιας ή διαφορετικής αλυσίδας – αυτοί οι δεσμοί φέρουν τα μηχανικά φορτία κατά την ελαστική παραμόρφωση και προσδίδουν *χαμηλό* μέτρο ελαστικότητας στα πολυμερή.) Η ενέργεια του δεσμού δίνεται από την εμπειρική σχέση²

$$U(r) = \frac{-A}{r^m} + \frac{B}{r^n} \quad (m < n).$$

Οι ομοιοπολικοί δεσμοί είναι κατευθυντικοί (π.χ., δομή διαμαντιού)· η κατευθυντικότητα καθορίζει τον τρόπο στοίβαξης των ατόμων. Οι ομοιοπολικοί δεσμοί είναι κορεσμένοι³.

Ο μεταλλικός δεσμός είναι ο κυρίαρχος δεσμός στα μέταλλα και τα κράματα: τα πιο ενεργητικά ηλεκτρόνια παύουν να είναι εντοπισμένα σε συγκεκριμένα άτομα και δημιουργούν μια “θάλασσα” ηλεκτρονίων. Η ενεργειακή καμπύλη του δεσμού περιγράφεται από εξίσωση παρόμοια με αυτήν που περιγράφει τον ομοιοπολικό δεσμό. Ο μεταλλικός δεσμός δεν είναι κατευθυντικός. Τα ιόντα⁴ στοιβάζονται σε υψηλής πυκνότητας δομές.

Δευτερεύοντες δεσμοί

Οι δεσμοί van der Waals περιγράφουν *διπολική έλξη* ανάμεσα σε ουδέτερα άτομα. Η στιγμιαία κατανομή φορτίου παρουσιάζει διπολική ροπή η οποία *επάγει* μια όμοια ροπή σε γειτονικό άτομο.

Τα δίπολα έλκονται με ενέργεια:

$$U(r) = \frac{-A}{r^6} + \frac{B}{r^n} .$$

Οι δεσμοί υδρογόνου είναι επίσης (κυρίως) διπολικής φύσης, και σχηματίζονται μεταξύ υδρογόνου δεσμευμένο σε ηλεκτραρνητικό άτομο και ένος άλλου ηλεκτραρνητικού ατόμου (π.χ., OH–O).

2 Στον ομοιοπολικό δεσμό, σε αντίθεση με τα υπόλοιπα είδη, μια τέτοια σχέση δύναμης μπορεί να εφαρμοστεί προσεγγιστικά μόνο για πολύ μικρές αποστάσεις (λίγα πολλαπλάσια της διατομικής απόστασης).

3 Στον ομοιοπολικό δεσμό τα ηλεκτρόνια του δεσμού *μοιράζονται* μεταξύ των ατόμων. Ο δεσμός προκύπτει από το ότι δεν μπορεί να γίνει διάκριση μεταξύ των ηλεκτρονίων e_1 και e_2 , οπότε αν τα e_1 και e_2 αλλάξουν θέση αυτό δεν συνεπάγεται μια νέα διαμόρφωση, αλλά απαιτεί *ενέργεια ανταλλαγής*.

4 Στον μεταλλικό δεσμό τα άτομα ιονίζονται· αυτό *απαιτεί* ενέργεια, αλλά η δεσμική ενέργεια μεταξύ ιόντων και ηλεκτρονιακής θάλασσας υπερκαλύπτει την απαίτηση σε ενέργεια ιοντισμού.

Προαιρετικό: φαινόμενα καθυστέρησης σε δυνάμεις van der Waals

Η εξάρτηση των δυνάμεων van der Waals από την απόσταση ως $1/r^7$ ($U \sim 1/r^6$, βλ., παραπάνω) είναι αποτέλεσμα υπολογισμών που θεωρούν ότι τα άτομα απέχουν λιγότερο από μερικές δεκάδες nm. Για μεγάλες αποστάσεις το ηλεκτρικό πεδίο (του στιγμιαίου διπόλου) από ένα άτομο απαιτεί υπολογίσιμο χρόνο για να φτάσει στον γείτονά του. Την στιγμή που θα το φτάσει και θα το πολώσει, το ίδιο θα έχει αποκτήσει διαφορετική ηλεκτρονιακή διαμόρφωση. Αυτή η υστέρηση προκαλεί τις λεγόμενες καθυστερημένες δυνάμεις van der Waals που εξαρτώνται από την απόσταση ως $1/r^8$. Μπορεί να γίνει μια εκτίμηση για την απόσταση όπου οι δυνάμεις van der Waals από μη-καθυστερημένες γίνονται καθυστερημένες σημειώνοντας ότι ένα ηλεκτρόνιο στο ατομικό μοντέλο του Bohr απαιτεί περίπου 3×10^{-6} s για μια πλήρη περιστροφή γύρω από τον πυρήνα, οπότε το ηλεκτρικό πεδίο, ταξιδεύοντας με την ταχύτητα του φωτός (3×10^8 m/s), θα διανύσει μια απόσταση 10^{-7} m ή 100 nm σε αυτόν τον χρόνο. Πειράματα με μοριακά παράλληλες επιφάνειες από μαρμαρυγία (mica) έχουν δείξει ότι η μετάβαση πραγματοποιείται μεταξύ 50 και 100 nm.

Δύο ομαλά γυαλισμένες επιφάνειες που έρχονται σε επαφή και διαχωρίζονται από σωματίδια σκόνης ή ανωμαλίες της τάξης ενός μm (δηλ., 1/15 του πάχους της ίνας ενός ιστού αράχνης) έλκονται με καθυστερημένες δυνάμεις van der Waals της τάξης του 10^{-4} N/m², δηλ., μια δύναμη ανά τετραγωνικό μέτρο ίση με το βάρος μιας μύγας. Αν οι επιφάνειες είναι μοριακά ομαλές και έρθουν σε επαφή σε απόσταση περίπου ίση με τις ατομικές διαστάσεις η μη-καθυστερημένη van der Waals γίνεται είναι της τάξης του 10^8 N/m², δηλ., κοντά στην αντοχή των στερεών van der Waals.

Προαιρετικό: σύγκριση δυνάμεων van der Waals με βαρυτική έλξη

Θεωρήστε την αλληλεπίδραση μεταξύ δύο ατόμων He, που υφίστανται μια ασθενή δύναμη van der Waals. Αν βρίσκονται στην πυκνότερη δυνατή διάταξη (στην υγρή κατάσταση) η απόστασή τους είναι $x_0 \approx 0.2$ nm. Η δυναμική ενέργεια εξαιτίας δυνάμεων van der Waals είναι $V_m \approx -10^{-22}$ J. Μπορούμε να υπολογίσουμε την δυναμική ενέργεια εξαιτίας της βαρύτητας V_g .

$$V_g = \int_{x_0}^{\infty} G \frac{m_1 m_2}{x^2} dx = -G \frac{m_1 m_2}{x_0} = -\frac{6.7 \times 10^{-11} (0.7 \times 10^{-26})^2}{2 \times 10^{-10}} = -10^{-53} \text{ J} ,$$

δηλ., σε ατομική κλίμακα, η βαρυτική έλξη είναι αμελητέα ακόμη και σε σύγκριση με ασθενείς δυνάμεις van der Waals.

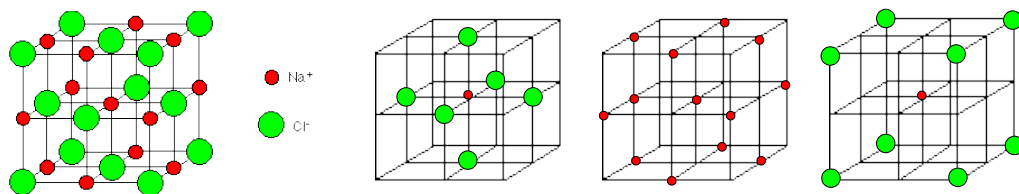
Μέτρο όγκου ιοντικού στερεού

Για τον υπολογισμό του μέτρου θα χρησιμοποιηθεί ως μοντέλο ένα ιοντικό στερεό τύπου NaCl, όπου τα ιόντα Na^+ και Cl^- διατάσσονται σε κυβικό πλέγμα όπως φαίνεται παρακάτω. Ο τρόπος με τον οποίο αλληλεπιδρούν ηλεκτροστατικά τα ιόντα είναι ίδιος για όλα – για παράδειγμα, το κεντρικό ιόν στην στοιχειώδη κυψελίδα αλληλεπιδρά με

6 γείτονες αντίθετου προσήμου σε απόσταση r

12 γείτονες όμοιου προσήμου σε απόσταση $\sqrt{2} r$

6 γείτονες αντίθετου προσήμου σε απόσταση $\sqrt{3} r$, κτλ.



Επομένως, η ηλεκτροστατική ενέργεια ενός ιόντος είναι

$$\frac{-q^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} \dots \right) = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} (1.75) .$$

Το 1.75 είναι το αποτέλεσμα της άθροισης των αλληλεπιδράσεων έως το άπειρο για την δομή του NaCl και ονομάζεται σταθερά *Madelung*, A .

Θεωρώντας έναν όρο ενέργειας άπωσης μεταξύ κάθε ζεύγους ιόντων της μορφής B_1/r^9 , το άθροισμα όλων των όρων άπωσης θα είναι B/r^9 , όπου B κατάλληλη σταθερά. Επομένως, η δυναμική ενέργεια ενός ιόντος, ως αποτέλεσμα της έλξης και της άπωσης θα είναι

$$u = \left(-1.75 \frac{q^2}{r} + \frac{B}{r^9} \right) \frac{1}{4\pi\epsilon_0} .$$

Αν σε κάθε mol υπάρχουν N_A θετικά και N_A αρνητικά ιόντα, η δυναμική ενέργεια ανά mol NaCl είναι

$$U = \frac{1}{2}(2 N_A u) = N_A \left(-1.75 \frac{q^2}{r} + \frac{B}{r^9} \right) \frac{1}{4\pi\epsilon_0} ,$$

όπου το $\frac{1}{2}$ εισάγεται στην εξίσωση ώστε να μην αθροίζεται κάθε δεσμός δύο φορές.

Η απόσταση ισορροπίας r_0 εμφανίζεται στο ελάχιστο της ενέργειας. Μηδενίζοντας το $\partial U/\partial r$ για $r = r_0$ υπολογίζεται το $B = 1.75q^2r_0^8/9$. Η εξίσωση της ενέργειας γίνεται

$$U = -1.75 N_A q^2 \left(\frac{1}{r} - \frac{r_0^8}{9r^9} \right) \frac{1}{4\pi\epsilon_0} . \quad (1)$$

Αν το υλικό δεχτεί υδροστατική πίεση p αυτή θα προκαλέσει μια μεταβολή στον όγκο $-dV$, και το έργο που θα κάνει η πίεση θα είναι $-pdV$. Τα ιόντα συνωστιάζονται και αν ολόκληρο το έργο των εξωτερικών δυνάμεων αναλώνεται στην αύξηση της διατομικής ενέργειας, τότε $-pdV = dU$ ή

$$p = -\frac{\partial U}{\partial V} .$$

Όμως

$$K = -\frac{dp}{dV/V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} V .$$

Αυτή η σχέση μπορεί να εκφραστεί συναρτήσει της διατομικής απόστασης

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} &= \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial r} \times \frac{dr}{dV} \right) = \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial U}{\partial r} \times \frac{dr}{dV} \right) \frac{dr}{dV} \\ &= \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \left(\frac{dr}{dV} \right)^2 + \frac{\partial U}{\partial r} \left(\frac{d^2 r}{dV^2} \right) \frac{dr}{dV} . \end{aligned}$$

Ο δεύτερος όρος του αθροίσματος μηδενίζεται στην απόσταση ισορροπίας, και άρα

$$K = V \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \left(\frac{dx}{dV} \right)^2 . \quad (2)$$

Η διατομική απόσταση σχετίζεται με τον όγκο – για ένα mol

$$V = 2 N_A r^3 \quad (\text{βλ. παραπάνω σχήμα}).$$

Επομένως,

$$\frac{dx}{dV} = \frac{1}{6 N_A r^2} . \quad (3)$$

Αντικαθιστώντας στην (2) την δεύτερη παράγωγο της ενέργειας από την (1) και την μεταβολή της διατομικής απόστασης με τον όγκο από την (3) προκύπτει

$$K = 1.75 V N_A q^2 \left(\frac{-2}{r^3} + \frac{10r_o^8}{r^{11}} \right) \frac{1}{4\pi\epsilon_o} \frac{1}{36 N_A^2 r^4} .$$

Στην ισορροπία, όταν $r = r_o$ και $V = 2N_A r_o^3$

$$K = \left(\frac{7}{9} \times \frac{q^2}{r_o^4} \right) \frac{1}{4\pi\epsilon_o} = 0.78 \frac{q^2}{r_o^4} \frac{1}{4\pi\epsilon_o} . \quad (4)$$

Επιπλέον, το K μπορεί να εκφραστεί συναρτήσει της ενέργειας δεσμού U_o του πλέγματος στην κατάσταση ισορροπίας. Αντικαθιστώντας $r = r_o$ στην (1)

$$U_o = -N_A \frac{14}{9} \frac{q^2}{r_o} \frac{1}{4\pi\epsilon_o} .$$

Άρα, από την (4)

$$K = \left(\frac{7}{9} \times \frac{q^2}{r_o^4} \right) \frac{1}{4\pi\epsilon_o} = -\frac{U_o}{2 N_A r_o^3} = -\frac{U_o}{V} , \quad (5)$$

όπου V ο όγκος ενός mol. Παρακάτω δίνεται ένας πίνακας όπου συγκρίνεται ο λόγος U_o/V με το πειραματικό μέτρο όγκου.

Ιοντικό στερεό	r_o 10^{-10} m	$V = 2N_A r_o^3$ 10^{-6} m ³	U_o kJ	U_o/V Nm ⁻²	K Nm ⁻²	Λόγος K προς U_o/V^5
NaF	2.33	15.1	899	5.9	5.3	0.90
NaCl	2.82	27.0	752	2.8	2.4	0.86
NaBr	2.98	31.8	718	2.3	2.0	0.87
NaI	3.24	40.9	672	1.6	1.4	0.90

Έχει ενδιαφέρον ότι η απόσταση ισορροπίας μεταξύ των ιόντων Na^+ και Cl^- στην αέρια κατάσταση είναι 2.36×10^{-10} m ενώ στο στερεό 2.82×10^{-10} m. Αυτό καταδεικνύει τον σημαντικό ρόλο που έχουν τα περιβάλλοντα ιόντα αντίθετου προσήμου στο άνοιγμα της ιοντικής απόστασης. Μπορεί να γίνει ένας πρόχειρος υπολογισμός αυτής της διαφοράς. Για ένα ζεύγος ιόντων στην αέρια κατάσταση η

5 Οι αποκλίσεις του των υπολογισμών από τα πειράματα ωφείλονται εν μέρει στον χαρακτήρα του δεσμού (αν είναι 100% ιοντικός) και στην ακριβή περιγραφή του δυναμικού άπωσης.

ενέργεια είναι

$$u = \left(\frac{-q^2}{r} + \frac{A_1}{r^9} \right) \frac{1}{4\pi\epsilon_0} .$$

Η απόσταση ισορροπίας r_0 αντιστοιχεί σε $\partial u/\partial r = 0$. Η τελευταία σχέση δίνει $A_1 = q^2 r_0^8/9$. Συνεπώς

$$u = -q^2 \left(\frac{1}{r} - \frac{r_0^8}{9r^9} \right) \frac{1}{4\pi\epsilon_0} .$$

Στον κρύσταλλο η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ των ιοντικών φορτίων δίνει εναλλάξ θετικές και αρνητικές ενέργειες. Η θετική ενέργεια αντιστοιχεί στην άπωση – πέφτει όμως τόσο απότομα με την απόσταση που ουσιαστικά μόνο οι έξι κοντινοί γείτονες συνεισφέρουν. Η άπωση από αυτούς είναι $6A_1/4\pi\epsilon_0 r^9$ ή $6q^2 r_0^8/4\pi\epsilon_0 9r^9$. Έτσι η ενέργεια ανά ιόν είναι

$$u = -q^2 \left(\frac{1.75}{r} - \frac{6r_0^8}{9r^9} \right) \frac{1}{4\pi\epsilon_0} .$$

Στο ελάχιστο $\partial u/\partial r = 0$, δηλ., όταν

$$\frac{1.75}{r} = \frac{6r_0^8}{9r^9} \Rightarrow r = 1.17r_0 .$$

Αν το $r_0 = 2.36 \times 10^{-10}$ m στην αέρια κατάσταση, η παραπάνω σχέση δίνει 2.76×10^{-10} m στην στερεά, που είναι πολύ κοντά στην παρατηρούμενη τιμή.