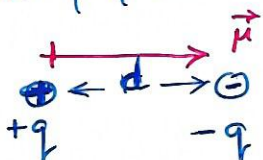


10.2 Διπολική ροπή και μοριακή γεωμετρία

Οι προβλέψεις του μοντέλου VSEPR για την γεωμετρία ενός μορίου πρέπει να ελέγχονται / επαληθεύονται και με πειραματικά δεδομένα.

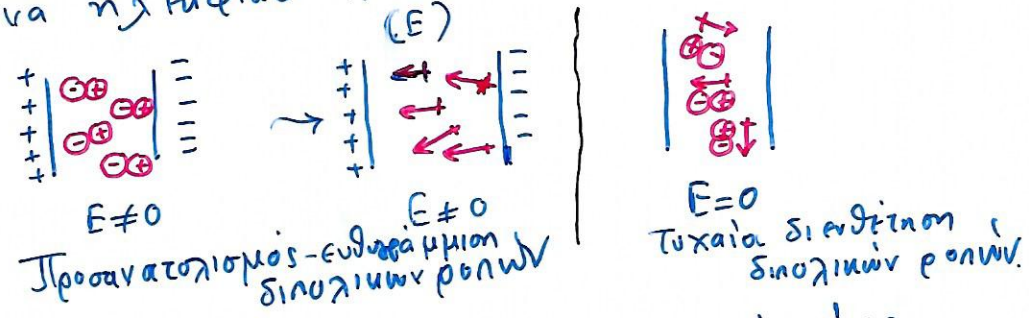
Μέτρηση διπολικής ροής ενός μορίου

Φυσικό μέγεθος που σχετίζεται με την πολικότητα των δεσμών του μορίου (δηλ. κατά πόσο είναι πολωμένοι οι δεσμοί)

Διπολική ροπή:  $\vec{\mu} = q \cdot \vec{d}$ $|\vec{\mu}| = q \cdot |\vec{d}|$
ή απλά $\mu = q \cdot d$

π.χ. $\delta^+ \text{ H} - \text{ Cl } \delta^-$ Αν d το μήκος του δεσμού $\rightarrow \mu_{\text{HCl}} = \delta \cdot d$
Μονάδα: $1 \text{ D (Debye)} = 3,34 \times 10^{-10} \text{ C.m}$ για το HCl $\mu = 1,08 \text{ D}$

Τα μόρια που έχουν διπολική ροπή μπορούν να προσανατολιστούν μέσα σε ένα ηλεκτρικό πεδίο π.χ. ανάμεσα στις πλάκες ενός πυκνωτή



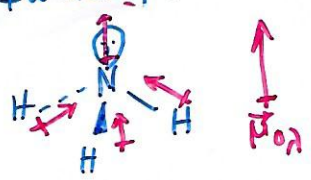
Προσανατολισμός - ευθυγράμμιση διπολικών ροπών

$E=0$ Τυχαία διεύθυνση διπολικών ροπών.

Εφαρμογές: α) Το CO_2 πειραματικά προκύπτει πολικό μόριο. Αυτό είναι σε συμφωνία με την VSEPR που προβλέπει τετραγωνική δομή. $\delta^- \text{ O} = \text{ C } \delta^+ \text{ O } \delta^-$
 $\vec{\mu}_1 \leftarrow \text{C} \rightarrow \vec{\mu}_2$ \rightarrow Άθροισμα διπολικών ροπών = 0 $\mu_{\text{CO}_2} = 0$

β) Το H_2O είναι πολικό μόριο - πολικός διαλύτης. Σε συμφωνία με την VSEPR που προβλέπει γωνιακή (και όχι γραμμική) δομή. $\delta^+ \text{ H} - \text{ O } \delta^- - \text{ H } \delta^+$
 $\vec{\mu}_1$ $\vec{\mu}_2$ \rightarrow $\vec{\mu}_{\text{O}} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2$ $\text{H } \vec{\mu}_{\text{O}} \neq 0$

γ) NH_3 : Έχει μεγάλη διπολική ροπή ($= 1,47 \text{ D}$) \rightarrow Σε συμφωνία με την πρόβλεψη VSEPR ότι είναι τριγωνική πυραμίδα. Όμως NF_3 έχει πολύ μικρή διπολική ροπή. Γιατί;



11.5 Διαμοριακές Δυνάμεις: Ερμηνεία ιδιοτήτων υγρών

Είναι δυνάμεις αλληλεπίδρασης μεταξύ μορίων που κατά κανόνα είναι ελαφρά ελκυστικές.

Θερμότητα εξάχνωσης υγρών → άμεση ένδειξη ύπαρξης έλξεων μεταξύ μορίων
 π.χ. αέριο Ne που υφαιρείται στους -246°C (πίεση 1 atm)

Έχει θερμότητα εξάχνωσης $1,77 \text{ kJ/mol}$

0,23 kJ/mol για εκτόνωση του "εμπυκνωμένου" αέρα όταν σχηματίζεται το υγρό

1,54 kJ/mol Υπερνίκηση διαμοριακών έλξεων *

* Το Ne δεν αποτελείται τελικά από μόρια αλλά από μεμονωμένα άτομα, τα οποία όμως δεν έχουν ικανότητα να ενωθούν χημικά μεταξύ τους (π.χ. όπως $\text{H}-\text{H} \rightarrow \text{H}_2$)

Η ασθενής έλξη (διαμοριακή) $\text{Ne} \dots \text{Ne} \rightarrow$ Ενέργεια $\approx 0,3 \text{ kJ/mol}$

Η ισχυρή έλξη του ομοιοπολικού δεσμού $\text{H}-\text{H}$ στο $\text{H}_2 \rightarrow$ Ενέργεια $= 432 \text{ kJ/mol}$

→ Παράγοντας με τάση μεγέθους 10^3

Άλλες τιμές για διαμοριακές ελκυστικές δυνάμεις:

$\text{Cl}_2 \dots \text{Cl}_2 : 3,0 \text{ kJ/mol}$

$\text{Br}_2 \dots \text{Br}_2 : 4,3 \text{ kJ/mol}$

Μεγαλύτερες από $\text{Ne} \dots \text{Ne}$ αλλά πολύ μικρότερες από ενέργειες δεσμών (C-C ή Br-Br)

Τρεις τύποι ελκυστικών δυνάμεων μεταξύ ουδέτερων μορίων

Διπόλου-διπόλου

Δυνάμεις London (ή διασποράς)

Δυνάμεις δεσμών υδρογόνου

Δυνάμεις van der Waals (vdW)
 (Ολλανδός φυσικός 1837-1923)

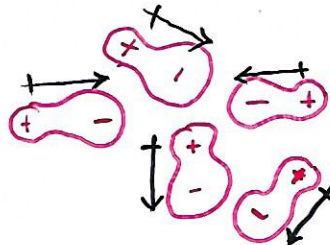
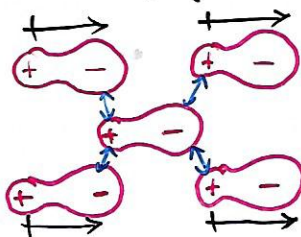
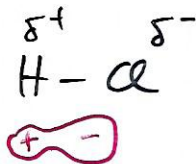
Ενέργεια δεσμού/αλληλεπίδρασης → Ενέργεια που απαιτείται να δοθεί για να "σπάσει" ο δεσμός ή η διαμοριακή αλληλεπίδραση

Τύπος αλληλ/σης	Ενέργεια κατά προσέγγιση (kJ/mol)
Διαμοριακές van der Waals	→ 0,1 - 10
Δεσμός υδρογόνου	→ 10 - 40
Χημικοί δεσμοί	
Ιοντικός	→ 100 - 1000
Ομοιοπολικός	→ 100 - 1000

Δυνάμεις διπόλου-διπόλου

Εγκυρία διαμοριακή δύναμη που προκύπτει από την τάση πολικών μορίων να επιδραμίζονται, έτσι ώστε το θετικό άκρο του ενός μορίου (δηλ. το αντίστοιχο διάστημα διπολικής ροπής) να είναι κοντά στο αρνητικό άκρο ενός άλλου μορίου.

Αναφέρεται σε μόρια με μόνιμη διπολική ροπή π.χ. λόγω διαφορών ηλεκτραρνητικότητας



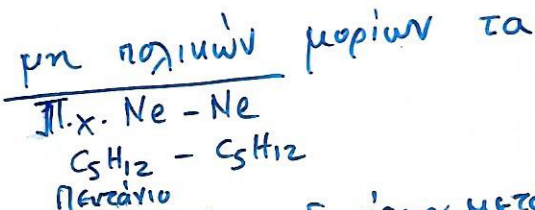
Μόρια HCl τείνουν να επιδραμίζονται καθώς το αέριο HCl ψύχεται και γίνεται υγρό (-85°C) ⇒ Επιβράδυνση μορίων → επιδραμίζονται δεν "χαλαίει" εύκολα → οι διαμοριακές δυνάμεις διπόλου-διπόλου ενισχύονται και συντηρούν την υγρή κατάσταση

Συνθηματική τυχαία κίνηση μορίων αερίου HCl "ατασσεύει" την επιδραμίζση των διπολικών ροπών

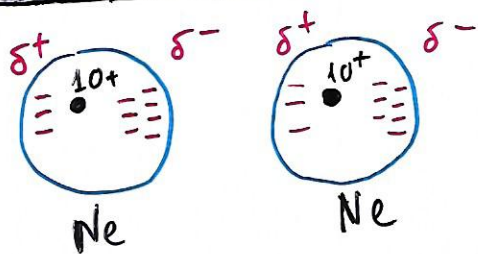
Δυνάμεις London (ή διασποράς)

(Fritz London, 1930)

Εξήγηση διαμοριακών δυνάμεων μεταξύ μη πολικών μορίων τα οποία επίσης μπορούν να υφιστάσθουν



Προέγερση δυνάμεων London: Αλληλεπίδραση στιγμιαίων διπόλων μεταξύ τους



Κανονικά τα e⁻ γύρω από τον πυρήνα έχουν σφαιρική κατανομή.

Αλλά, είναι δυνατό κάποια χρονική στιγμή να υπάρχει ανισοκατανομή των

→ δημιουργία δ⁺, δ⁻ → δηλ. στιγμιαίο διπόλο

→ Αλληλεπίδραση με ένα άλλο άτομο που θα βρεθεί δίπλα του → δημιουργία στιγμιαίου διπόλου και στο διπλανό άτομο → επιδραμίζση στιγμιαίων διπόλων που τείνουν να αλλάξουν ταυτόχρονα → Διατήρηση καθατής εγκυρίας δυνάμεις

Τα στιγμιαία δίπολα δημιουργούνται λόγω αλλαγής θέσεων των e⁻ κατά την κίνησή τους στην περιοχή γύρω από τον πυρήνα

Δυνάμεις London ανάλογες με τη μοριακή μάζα.

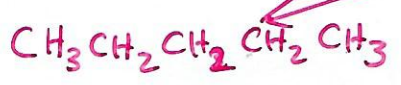
Γιατί

→ Μεγάλη μοριακή μάζα σημαίνει πλεονάζουσα ηλεκτρόνια

→ Μεγάλη μοριακή μάζα συνεπάγεται πιο μεγάλα (οριζόντια) μόρια τα οποία είναι πλεονάζουσα πολύσημα, δηλ. τα ηλεκτρόνια τους ανισομεταφέρονται χωρικά πιο εύκολα και δίνουν έτσι στιγμιαία δίπολα επειδή βρίσκονται πιο μακριά από τον πυρήνα.

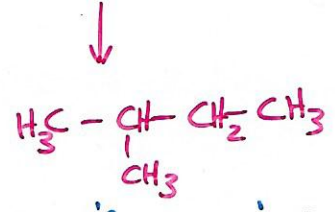
→ Επίσης, για μόρια ίδιας μοριακής μάζας παίζει ρόλο και το σχήμα. Τα πιο συμπαγή μόρια πολώνονται λιγότερο → μικρότερης δυνάμεις London

Παράδειγμα



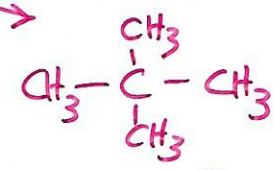
Πεντάνιο

Λιγότερο συμπαγές



2-μεθύλοβουτάνιο

28°C



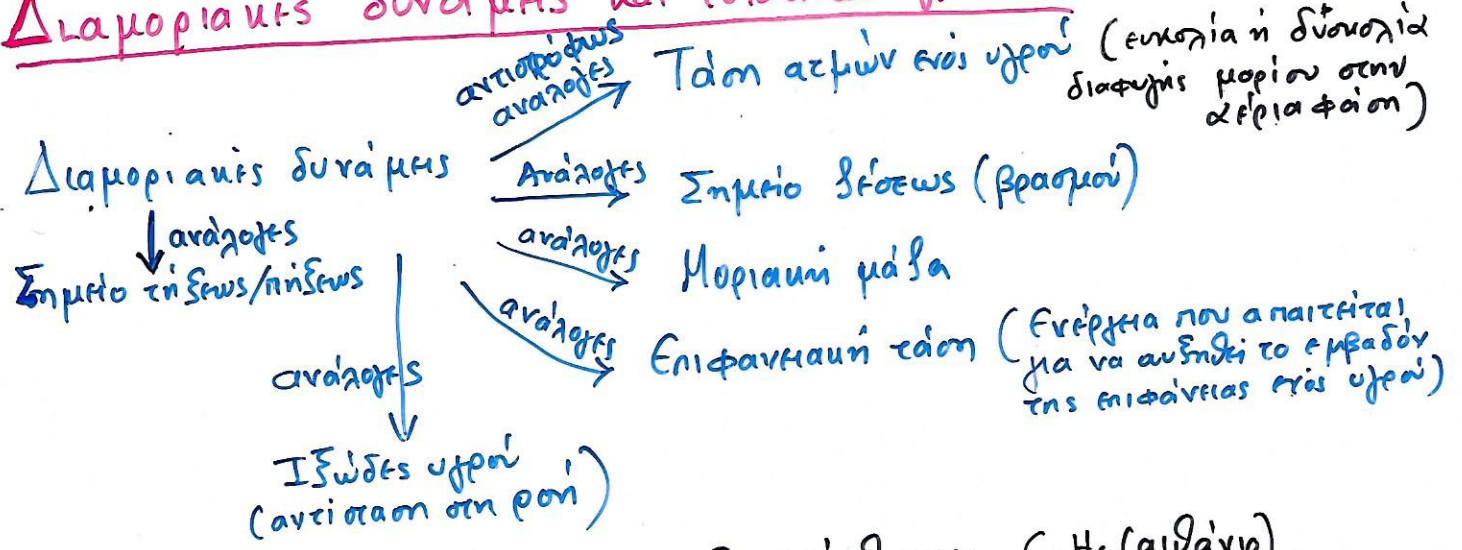
2,2-διμεθύλοπροπάνιο
Πιο συμπαγές

9,5°C

Ασθενής δυνάμεις London

Σ.Ζ. 36°C
(σημείο βρασμού)
Ισχυρές δυνάμεις London

Διαμοριακές δυνάμεις και ιδιότητες υγρών



Άσκηση για ομίληση: Δίνονται οι υδρογονάνθρακες C_2H_6 (αιθάνιο), C_3H_8 (προπάνιο) και C_4H_{10} (βουτάνιο). Τοποθετήστε τους κατά σειρά αυξανόμενης τάσης ατμών. Αιτιολογήστε πλήρως.

Τάση ατμών $C_4H_{10} < C_3H_8 < C_2H_6$

Δεσμός Υδρογόνου

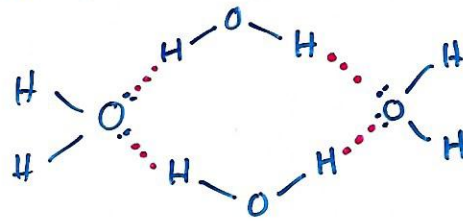
Δεσμός υδρογόνου: Μια ασθενής έως μέτριας ισχύος επιζυγική δύναμη που αναπτύσσεται μεταξύ ενός ατόμου υδρογόνου συνδεδεμένου ομοιοπολικά με ένα πολύ ηλεκτραρνητικό άτομο X ενός μορίου, και ενός μονήρους ζεύγους ηλεκτρονίων ενός ηλεκτραρνητικού ατόμου Y ενός άλλου μορίου.

Παριστάνεται με τρεις κουκκίδες ανάμεσα στα άτομα H και Y.

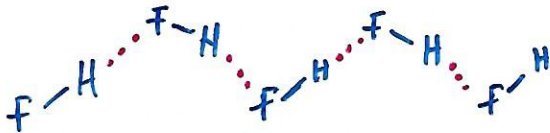


Είναι μια διαμοριακή επίσης δύναμη η οποία είναι αρκετά ισχυρότερη από τις δυνάμεις van der Waals (δυνάμεις-δυνάμεις και London).

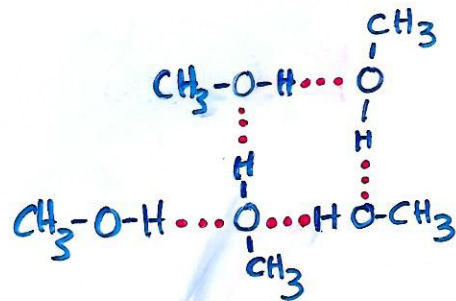
Παραδείγματα: (α) H_2O



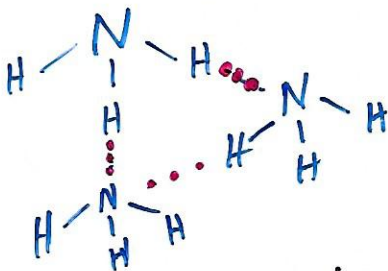
(β) HF



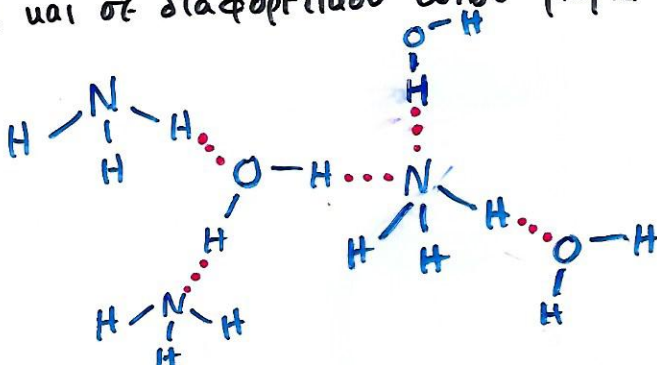
(δ) CH_3OH



(γ) NH_3

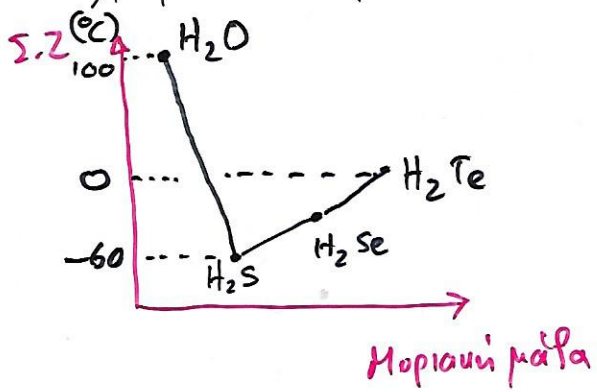


(ε) Ανάμειξη και σε διαφορετικών τύπων μόρια π.χ. NH_3 και H_2O

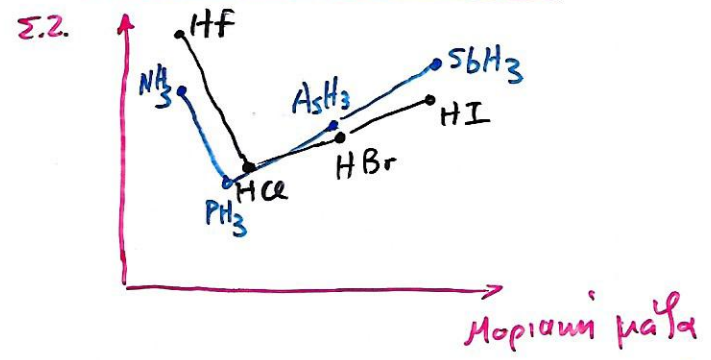


Εξήγηση εύρους διαλυσης της αμμωνίας μέσα στο νερό.

Εξήγηση υψηλότερου σημείου βρασμού του H₂O σε σχέση με υβρίδια μεγαλύτερης μοριακής μάζας τα οποία όμως δεν σχηματίζουν μεταξύ των μορίων τους δεσμούς υδρογόνου.

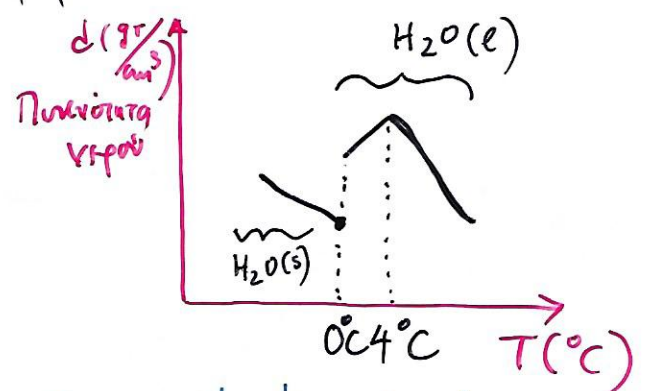


Όμοια συμπεριφορά και για σημεία βρασμού HF, NH₃



Γενικά σε μόρια που έχουν την ομάδα -OH εμφανίζονται δεσμοί υδρογόνου (CH3OH Μεθανόλη, C(C(O)O)O Γλυκερόλη)

Επίσης στο νερό, οι δεσμοί υδρογόνου εξηγούν την "ανώμαλη" συμπεριφορά της εξάρτησης της πυκνότητας των ατό τη θερμοκρασία.



Κανονικά, στα υγρά καθώς ^{θερμοκρασία} T μειώνεται ο όγκος συστέλλεται και άρα η πυκνότητα (d) αυξάνει.

Στο νερό αυτό γίνεται μέχρι 4°C. Κατόπιν, περαιτέρω μείωση της T οδηγεί σε μείωση της d και επιπλέον μείωση της όταν το H₂O(l) → H₂O(s) (πάγος) στους 0°C.

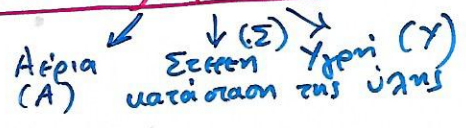
Εξήγηση: Η συνεχής μείωση της T οδηγεί σε μεγαλύτερη σταθεροποίηση των δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μορίων του H₂O. Άρα, 0°C το δίευνο των δεσμών υδρογόνου είναι πολύ ευεταρμένο → μόρια H₂O οργανώνονται σε κρυσταλλικό πλέγμα και λόγω της ύπαρξης των δεσμών υδρογόνου αφήνουν στο χώρο πολλά κενά → ο όγκος μεγαλώνει → η πυκνότητα μειώνεται. Αν δεν υπήρχαν οι δεσμοί υδρογόνου → τα μόρια H₂O θα μπορούσαν να πλησιάσουν περισσότερο.

Κεφάλαιο 12 - Διαλύματα

Πρακτικοί λόγοι για παρασκευές διαλυμάτων
 → Διεξαγωγή χημικών αντιδράσεων σε διαλύματα
 → Έχουν συγκεκριμένες χρήσιμες ιδιότητες π.χ. Κράμα χρυσού-αργύρου συχνοότερο από καθαρό χρυσό και τήξη σε μικρότερη θερμοκρασία

Διακύμανση διαλυτότητας με πίεση
 (π.χ. μεταφορά αερίων όπως C_2H_2 αιθυλένιο υπό πίεση μέσα σε φιάλη) (τακίνωση σημείων τήξης/λίξης)

12.1 Τύποι Διαλυμάτων



Συστατικά διαλύματος : Διαλυμένη ουσία και Διαλύτης
 { Αέριο σε Υγρό }
 { Στερεό σε Υγρό }

Σε άλλες περιπτώσεις (π.χ. Υ σε Υ, Σ σε Σ) η διαλυμένη ουσία είναι το συστατικό με τη μικρότερη αναλογία και διαλύτης το συστατικό με τη μεγαλύτερη αναλογία.

Αερίωδη διαλύματα : Μη δραστικά αέρια ή ατμοί που αναμιγνύονται σε κάθε αναλογία. Π.χ. αέρας (O_2, N_2 και άλλα αέρια)
 (Αέριο με Αέριο)

Γενικός ορισμός: Αναμιξιμα ρευστά είναι εκείνα που αναμιγνύονται ή διαλύονται το ένα στο άλλο σε κάθε αναλογία

Μη αναμιξιμα είναι δύο ρευστά που δεν αναμιγνύονται αλλά σχηματίζουν σφιχτά βράδια, πράγμα που παρατηρείται συνήθως μεταξύ δύο υγρών π.χ. υγρό και λάδι

Υγρά διαλύματα : Διάλυμα Α, Υ ή Σ σε κάποιο υγρό
 Αναφυκτικό (CO_2 σε H_2O)
 Αιχζόννη σε H_2O (αναμιξιμα υγρό)
 Άλας ($NaCl$ σε H_2O)

Είναι επίσης δυνατό να προκύψει υγρό διάλυμα με ανάμιξη δύο στερεών!!
 Π.χ. Μεταλλικό Κ και Na (10%-50%) → Υγρό διάλυμα

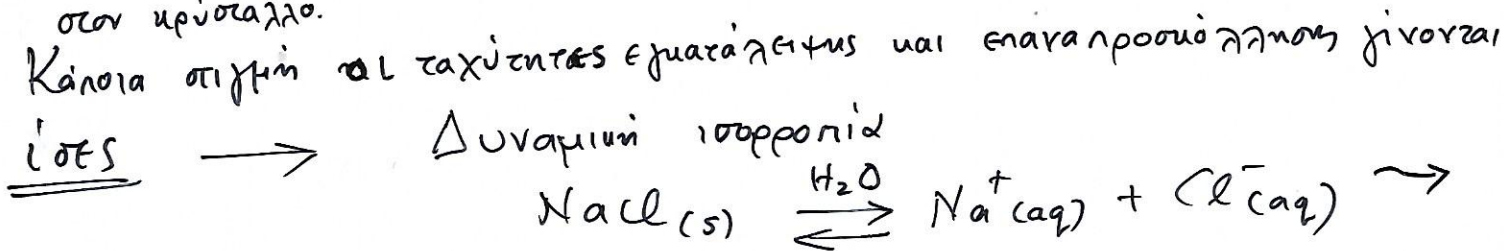
(Σημεία τήξης) Σ.Τ. $63^\circ C + 98^\circ C \rightarrow -10^\circ C$ (20% σε Na) Τακίνωση σημείων τήξης

Στερεά διαλύματα : Σ σε Σ (Κράμα Au + Ag)
 Υ σε Σ (Υγρό Hg σε στερεό Ag) → Κράμα σφραγίσματος δοντιών!!

12.2 Διαλυτότητα και η διαδικασία διάλυσης

Η μέγιστη ποσότητα ουσίας που μπορεί να διαλυθεί σε έναν διαλύτη

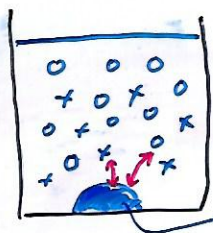
Παράδειγμα: Η διάλυση του ιοντικού κρυστάλλου NaCl (s) σε H_2O σταδιακή εμφατάληψη/απομόλωση ιόντων Na^+ και Cl^- από τον κρυστάλλο και είσοδος στο νερό. Ταυτόχρονα όμως και επανάπροσώληση είναι στον κρυστάλλο.



\rightarrow Κορεσμένο διάλυμα: Εκείνο το οποίο, ως προς μια συγκεκριμένη ουσία, βρίσκεται σε ισορροπία.

Π.χ. Σε 100 ml H_2O προστίθω 40g NaCl (s) (20°C) \rightarrow Πλεονέκτημα, κάποιες φορές και αναδείξη φαινομένων

\rightarrow Παρατηρώ ότι 4,0 g NaCl (s) παραμένουν αδιάλυτα στον πυθμένα. Τα υπόλοιπα 36,0 g NaCl έχουν περάσει στην υγρή φάση δηλ. έχουν διαλυθεί.



ο: $\text{Na}^+(\text{aq})$
x: $\text{Cl}^-(\text{aq})$

Υπάρχει μία δυναμική ισορροπία μεταξύ της στερεής φάσης (το ίζημα NaCl (s)) και του NaCl στην υγρή φάση δηλ. τα ιόντα Na^+ και Cl^-

Διαλυτότητα: Η μάζα της ουσίας που διαλύεται σε δεδομένη ποσότητα ουσίας διαλύτη (συνήθως H_2O) σε δεδομένη θερμοκρασία έτσι ώστε να προκύψει κορεσμένο διάλυμα.

Ακόρετο διάλυμα: Εκείνο το οποίο, ως προς μια συγκεκριμένη διαλυμένη ουσία, δεν βρίσκεται σε ισορροπία και στο οποίο μπορεί έτσι να διαλυθεί επιπλέον ποσότητα ουσίας.

Υπερμυρο διάλυμα: Διάλυμα που περιέχει περισσότερη διαλυμένη ουσία από ότι ένα κορεσμένο διάλυμα.

\downarrow
Δεν βρίσκεται σε ισορροπία με τη στερεή ουσία και είναι συνήθως ασταθές (παρασκευάζεται με αργή ψύξη ενός ήδη κορεσμένου διαλύματος)

Παράγοντες που εξηγούν τη διαλυτότητα

Μεγάλη διακύμανση διαλυτότητας. π.χ. Πετρέλαιο διαλύεται σε βενζίνη
Πετρέλαιο δέν διαλύεται στο γάλα.

Γενικός κανόνας: "Όμοια διαλύονται σε όμοια"
Έτσι πολικές ενώσεις διαλύονται σε πολική (π.χ. Νερό και
πείθανόλη (οινό-
C17H35OH + Νερό))
Μη πολικές ενώσεις διαλύονται σε μη πολικές
(π.χ. πετρέλαιο σε βενζίνη)

Δύο βασικοί παράγοντες εξήγησης της διαλυτότητας

→ Α. Η φυσική τάση των ουσιών να αναμιχθούν (φυσική
τάση προς αταξία)

π.χ. Δύο αέρια σε ξεχωριστά δοχεία όταν τα αναμίξω



→ Β. Όμως, ο κυριότερος παράγοντας είναι οι σχετικές ελκυστικές δυνάμεις μεταξύ των χημικών ομοζυγίων (μορίων ή ιόντων) της διαλυμένης ουσίας (μεταξύ των), των διαλύτη (μεταξύ των) και μεταξύ διαλυμένης ουσίας - διαλύτη.

↳ Αυτές οδηγούν στην ελαχιστοποίηση της ενέργειας.

π.χ. Δυνάμεις διαλ. ουσ. - διαλ. ουσίας: λοχυρές
Δυνάμεις διαλύτη - διαλύτη: λοχυρές
Δυνάμεις διαλύτη - διαλ. ουσίας: ασθενείς

→ Το σύστημα διαλύτη-διαλυμένη ουσία ΔΕΝ ΕΥΝΟΕΙΤΑΙ μαζί ενεργητικά δέν είναι χαμηλότερο από τα συστήματα Διαλ. Διαλ. ή Διαλ. Ουσ. - Διαλ. Ουσ.

Για να ευνοείται η ανάμιξη μιας ουσίας Α με μια άλλη Β πρέπει οι δυνάμεις μεταξύ των διαφορετικών μορίων $A \leftrightarrow B$ να είναι της ίδιας περίπου ισχύος με τις διαμοριακές δυνάμεις εντός της Α ($A \leftrightarrow A$) ή εντός της Β ($B \leftrightarrow B$).

Μοριακά διαλύματα

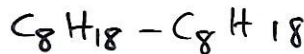
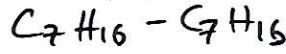
→ Αέριο με αέριο

π.χ. O_2 με N_2 Ασθενείς διαμοριακές δυνάμεις. Η φυσική τάση ανάμιξης είναι ο μόνος σημαντικός παράγοντας διαλυτότητας

→ Μη πολική - μη πολική
υφή ένωση υφή ένωση

π.χ. C_7H_{16} \leftrightarrow C_8H_{18}
επτάγωνιο οκτάγωνιο

^{μόνο} Υπάρχουν διαμοριακές δυνάμεις London



Πολλών ίδιες ισχύος

Αναμιγνύονται κυρίως λόγω της φυσικής τάσης για ανάμιξη

→ Μη πολική - Πολική
ένωση ένωση

π.χ. $C_8H_{18} - H_2O$



London (ασθενείς)

Δομοί υδρογόνου (ισχυρές) και London και διπόλου-διπόλου

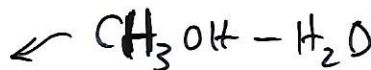
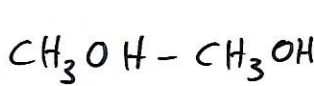
\Rightarrow η ανάμιξη δεν ευνοείται

→ Πολική - πολική

π.χ. $CH_3OH - H_2O$

(μεθανόλη)

Τείνουν επίσης να αναμιγνύονται πολύ εύκολα (σε ομοιοδότηση αναλογία)



Δομοί υδρογόνου (ισχυρές) u' vdW

Δομοί υδρογόνου (ισχυρές) u' vdW

Επίσης δομοί υδρογόνου (ισχυρές) και vdW

Αλλά $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OH$ και H_2O

Η ένωση αυτή (εξάνολ) έχει μια πολικότητα (λόγω της ομάδας -OH) αλλά έχει κυρία υδρογονανθρακική αλυσίδα που την κάνει ογκώδη και της ωδάνη τον μη πολικό χαρακτήρα \rightarrow Δεν δημιουργεί με το H_2O δομοί υδρογόνου συν ίδια ένταση και ένταση όπως κάνει με CH_3OH . \rightarrow Η εξάνολ και το H_2O αναμιγνύονται αλλά η διαλυτότητα της είναι πολύ πιο περιορισμένη σε σχέση με την CH_3OH

Άλλο παράδειγμα: C_4H_9OH και C_4H_9SH : Ποιά από τις δύο αυτές ενώσεις είναι πιθανό να διαλυθεί περισσότερο στο νερό;

Πιο Διαλυτή $\leftarrow C_4H_9OH$: Έχει διπολική ροπή λόγω -OH \rightarrow Μπορεί να κάνει δομοί υδρογόνου με H_2O
Λιγότερο διαλυτή C_4H_9SH : Έχει μικρή πολικότητα. Η ομάδα -SH δεν κάνει δομοί υδρογόνου με H_2O