

Διαμοριακές δυνάμεις: Ερμηνεία ιδιοτήτων υγρών

(Από το Κεφάλαιο

11. ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΤΗΣ ΥΛΗΣ: ΥΓΡΑ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΑ)

ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός αυτής της ενότητας είναι να γνωρίσουμε τα είδη των ελκτικών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων των ομοιοπολικών ενώσεων και την επίδραση που ασκούν οι δυνάμεις αυτές στις φυσικές ιδιότητες των ενώσεων.

Διαμοριακές δυνάμεις

Προσδοκώμενα αποτελέσματα

Όταν θα έχετε μελετήσει αυτό το κεφάλαιο, θα μπορείτε να:

- ❖ Ξεχωρίζετε έννοιες όπως, δυνάμεις London, δυνάμεις διπόλου – διπόλου, δυνάμεις van der Waals, δεσμός υδρογόνου και να δίνετε σχετικά παραδείγματα.
- ❖ Συσχετίζετε διαμοριακές δυνάμεις με φυσικές ιδιότητες.
- ❖ Εξηγείτε γιατί το νερό είναι υγρό σε συνηθισμένες θερμοκρασίες και γιατί τα παγόβουνα επιπλέουν στους ωκεανούς και δεν ... βουλιάζουν.

Διαμοριακές δυνάμεις

Έννοιες κλειδιά

- ❖ Δεσμός υδρογόνου
- ❖ Διαμοριακές δυνάμεις
- ❖ Διπολική ροπή
- ❖ Δίπολο
- ❖ Δίπολο εξ επαγωγής
- ❖ Δυνάμεις διπόλου – διπόλου
- ❖ Δυνάμεις London (ή διασποράς)
- ❖ Δυνάμεις van der Waals
- ❖ Πολικό μόριο
- ❖ Πολικότητα
- ❖ Πολωσιμότητα
- ❖ Στιγμιαίο δίπολο

Ebbing – Gammon (Ενότητα)

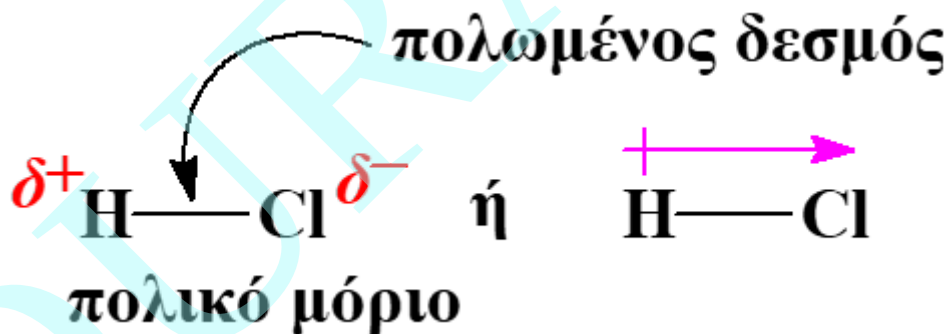
11.5 Διαμοριακές δυνάμεις: Ερμηνεία ιδιοτήτων υγρών

Θυμηθείτε! Πολικά μόρια και διπολική ροπή

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

Παράδειγμα H–Cl

$$\chi_{\text{Cl}} = 3,0 \quad \chi_{\text{H}} = 2,1 \Rightarrow \Delta\chi = 0,9$$



Κάθε μόριο AB, για το οποίο $\Delta\chi \neq 0$, είναι πολικό

Διπολική ροπή (μ): ένα διανυσματικό μέγεθος που μετρά ποσοτικά τον διαχωρισμό φορτίων σε ένα μόριο

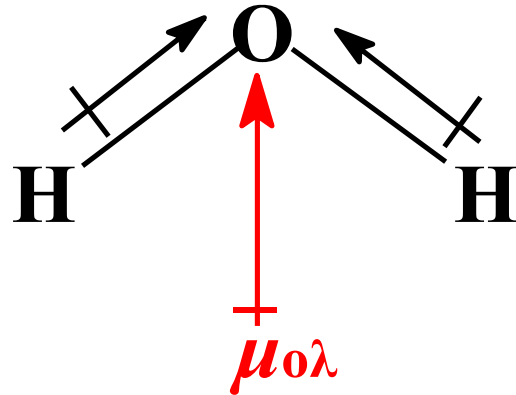
$$\mu = \delta r$$

r = η απόσταση ανάμεσα στα μερικά φορτία δ^+ και δ^-

Μονάδα μέτρησης διπολικής ροπής

$$1 \text{ debye (D)} = 3,34 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m} \text{ (coulomb} \cdot \text{meter)}$$

Θυμηθείτε! Μοριακή γεωμετρία και πολικότητα μορίων

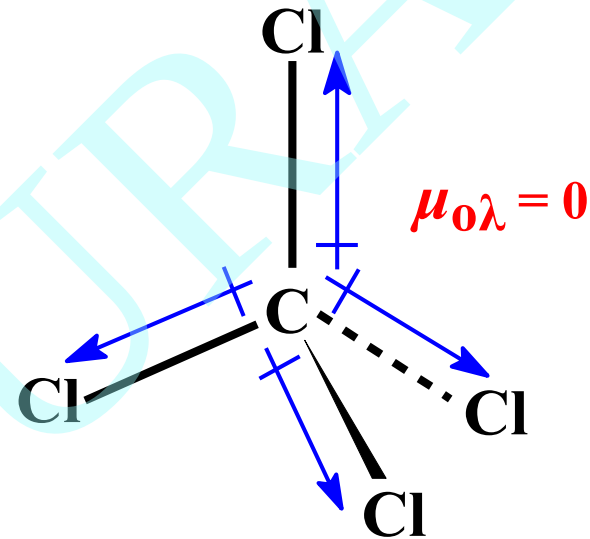


Το μόριο H_2O είναι
κεκαμμένο.

Οι επιμέρους διπολικές
ροπές των δεσμών $\text{O}-\text{H}$
δίνουν συνισταμένη
διπολική ροπή $\mu_{\text{ολ}} \neq 0$

$\Rightarrow$ μόριο πολικό

Πειραματικά: $\mu(\text{H}_2\text{O}) = 1,94 \text{ D}$



Το μόριο CCl_4 είναι
τετραεδρικό.

Οι επιμέρους διπολικές
ροπές των δεσμών $\text{C}-\text{Cl}$
δίνουν συνισταμένη
διπολική ροπή $\mu_{\text{ολ}} = 0$

$\Rightarrow$ μόριο μη πολικό

Θυμηθείτε! Μοριακή γεωμετρία και πολικότητα μορίων

Γενικά, όλα τα μόρια του τύπου AB_n ($n = 2-6$) είναι, λόγω συμμετρίας, μη πολικά, παρά την ύπαρξη επιμέρους διπολικών ροπών των δεσμών A–B.

Πολυατομικά μόρια των τύπων AB_nE_m (όπου E τα μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων κεντρικού ατόμου A) είναι πολικά.

Εξαίρεση αποτελούν τα μόρια του γενικού τύπου AB_2E_3 που είναι γραμμικά, όπως π.χ. το XeF_2 .

Επίσης, τα μόρια του γενικού τύπου AB_4E_2 , που είναι επίπεδα τετραγωνικά, όπως π.χ. το XeF_4 .

Συμπερασματικά: Για να πούμε αν ένα πολυατομικό μόριο είναι πολικό ή όχι, θα πρέπει, εκτός από την πολικότητα των δεσμών, να λαμβάνουμε υπ' όψιν και τη μοριακή γεωμετρία.

11.5 Διαμοριακές δυνάμεις

Πολλές από τις φυσικές ιδιότητες των υγρών, αλλά και ορισμένων στερεών, μπορούν να ερμηνευθούν με βάση τις **διαμοριακές δυνάμεις**, δηλαδή τις ελκτικές δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ μορίων.

Μεταξύ ουδέτερων μορίων υπάρχουν τρεις τύποι ελκτικών δυνάμεων:

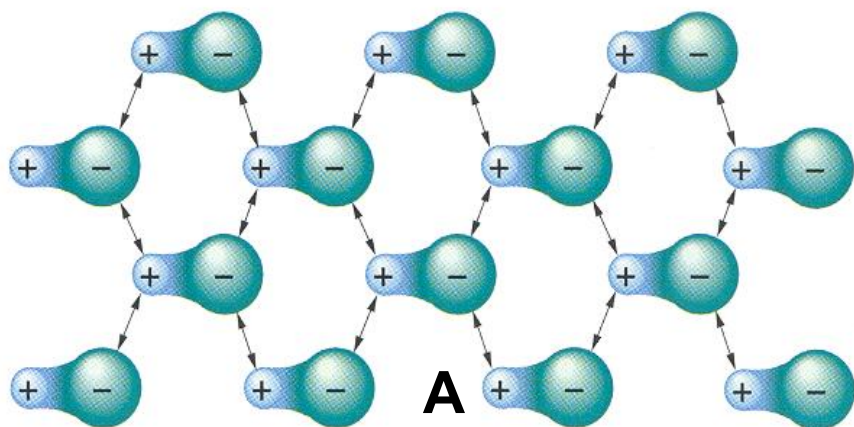
οι δυνάμεις διπόλου–διπόλου,
οι δυνάμεις διασποράς ή δυνάμεις London και
οι δυνάμεις δεσμών υδρογόνου.

Ο όρος δυνάμεις van der Waals είναι ένας γενικός όρος που συμπεριλαμβάνει τις διαμοριακές δυνάμεις διπόλου–διπόλου και τις δυνάμεις London.

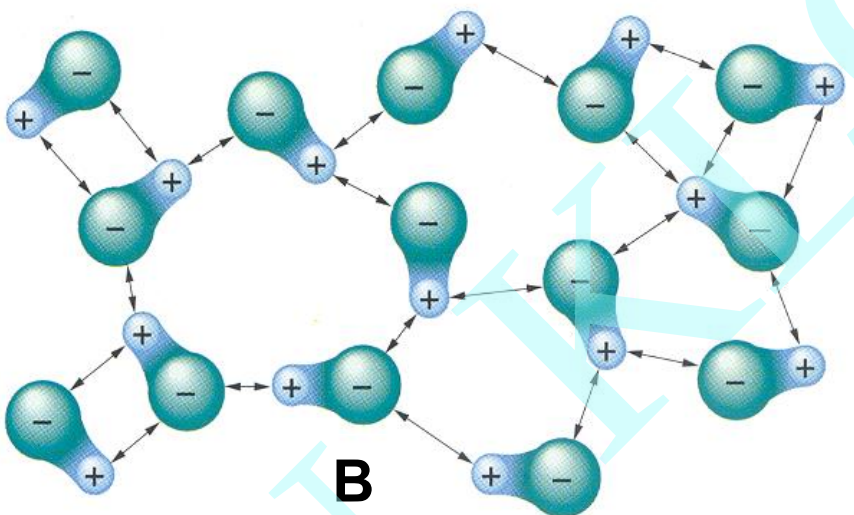
Σημειώστε! στη συνολική έλξη μεταξύ μορίων συμβάλλουν συνήθως περισσότεροι από ένας τύποι διαμοριακών δυνάμεων.

Όλα τα είδη διαμοριακών δυνάμεων είναι ηλεκτροστατικής φύσεως.

(α) Δυνάμεις διπόλου–διπόλου

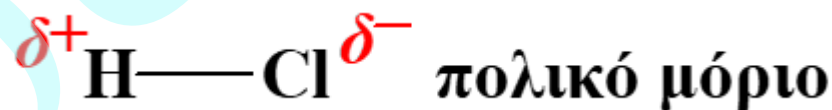


Στερεό HCl



Υγρό HCl

Η δύναμη διπόλου–διπόλου είναι μια ελκτική διαμοριακή δύναμη που προκύπτει από την τάση πολικών μορίων να ευθυγραμμίζονται έτσι ώστε το θετικό άκρο ενός μορίου να είναι κοντά στο αρνητικό άκρο ενός άλλου μορίου.



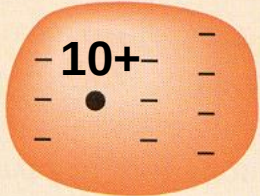
(A) Στη στερεά φάση, τα πολικά μόρια τείνουν να ευθυγραμμισθούν έτσι ώστε τα θετικά άκρα να "βλέπουν" τα αρνητικά.

(B) Στην υγρή φάση, η συνηθισμένη τυχαία κίνηση των μορίων καταστρέφει εν μέρει την ευθυγράμμιση των πολικών μορίων που είχαμε στη στερεή φάση.

(β) Δυνάμεις διασποράς ή δυνάμεις London

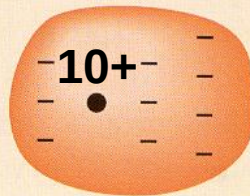
Ποια είναι η προέλευση των δυνάμεων London;

$\delta+$ $\delta-$

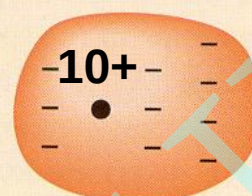


Ne

$\delta+$ $\delta-$ $\delta+$ $\delta-$

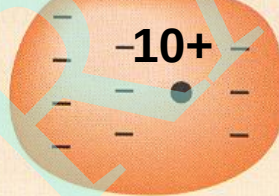


Ne

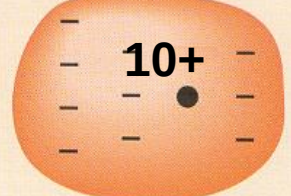


Ne

$\delta-$ $\delta+$ $\delta-$ $\delta+$



Ne



Ne

Σε κάποια στιγμή, υπάρχουν περισσότερα e^- στη μία πλευρά του πυρήνα ενός ατόμου Ne από ό,τι στην άλλη, οπότε αυτή εμφανίζεται λιγάκι πιο αρνητική και κατά συνέπεια διαθέτει κάποια διπολική ροπή (στιγμιαίο δίπολο).

Αν το άτομο αυτό βρεθεί κοντά σε ένα δεύτερο άτομο Ne, τότε τα ηλεκτρόνια του 2ου ατόμου απωθούνται. Δημιουργείται τότε ένα στιγμιαίο δίπολο εξ επαγωγής και εμφανίζεται μια ελκτική δύναμη ανάμεσά τους (δύναμη διασποράς).

Αργότερα, τα ηλεκτρόνια στα δύο άτομα έχουν μετακινηθεί, αλλά αυτό γίνεται ταυτόχρονα και στα δύο άτομα με αποτέλεσμα τη διατήρηση της ελκτικής δύναμης ανάμεσά τους.

Δυνάμεις διασποράς ή δυνάμεις London

Οι δυνάμεις διασποράς είναι τόσο μεγαλύτερες όσο υψηλότερη είναι η πολωσιμότητα των ατόμων ή των μορίων.

Πολωσιμότητα: η ευκολία με την οποία μπορεί να παραμορφωθεί ο εξωτερικός ηλεκτρονικός φλοιός του ατόμου ή μορίου.



Όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός ηλεκτρονίων και όσο πιο διάχυτο είναι το ηλεκτρονικό νέφος στο άτομο (ή μόριο), τόσο μεγαλύτερη η πολωσιμότητά του.

Υψηλή πολωσιμότητα έχουν: (α) μόρια μεγάλης μοριακής μάζας (β) μόρια με «διακλαδώσεις» και γενικά μικρότερη συμμετρία, σε σχέση με μόρια της ίδιας μοριακής μάζας, αλλά συμπαγούς και συμμετρικής δομής.

Επειδή όλα τα μόρια διαθέτουν ηλεκτρόνια, οι δυνάμεις London είναι πανταχού παρούσες, δηλαδή εμφανίζονται σ' όλα τα μόρια, πολικά και μη.

Οι διαφορές στην πολωσιμότητα, άρα και στην ισχύ των δυνάμεων London αντικατοπτρίζονται σε αρκετές φυσικές ιδιότητες των ουσιών (π.χ. σ.ζ. και σ.τ.)

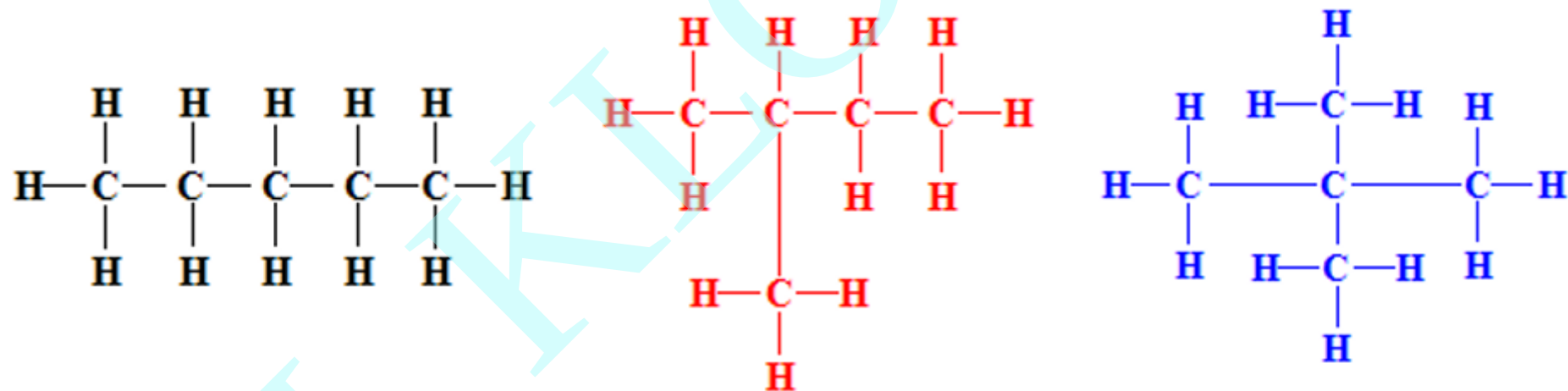
Παράδειγμα 11.1

Συσχετισμός διαμοριακών δυνάμεων και φυσικών ιδιοτήτων

Ποιο από τα τρία πεντάνια (C_5H_{12}) έχει το χαμηλότερο σημείο ζέσεως;

Απάντηση

Οι συντακτικοί τύποι των τριών πεντανίων είναι:



(κανονικό) πεντάνιο

2-μεθυλοβουτάνιο
(ισοπεντάνιο)

2,2-διμεθυλοπροπάνιο
(νεοπεντάνιο)

Παράδειγμα 11.1 (συνέχεια)

Είναι ενώσεις μη πολικές $\Rightarrow$ μόνο δυνάμεις London

Τα τρία πεντάνια είναι ισομερή (ίδιος μοριακός τύπος, C_5H_{12} , $\Rightarrow$ ίδια μοριακή μάζα)

Διαφέρουν όμως στη διάταξη των ατόμων: το νεοπεντάνιο έχει την πιο συμπαγή διάταξη ατόμων

$\Rightarrow$ οι δυνάμεις London μειώνονται σε ισχύ από το κανονικό πεντάνιο προς το νεοπεντάνιο.

Δηλαδή, τις ασθενέστερες διαμοριακές δυνάμεις έχουμε στο νεοπεντάνιο και άρα αυτό θα έχει το χαμηλότερο σημείο ζέσεως.

Πειραματικές τιμές των σ.ζ.: κανονικό πεντάνιο $36^\circ C$, ισοπεντάνιο $28^\circ C$ και νεοπεντάνιο $9,5^\circ C$.

(γ) Δεσμός υδρογόνου

Σύγκριση ιδιοτήτων φθορομεθανίου, CH_3F , και μεθανόλης, CH_3OH



MM 34 amu
 $\mu = 1,81 \text{ D}$

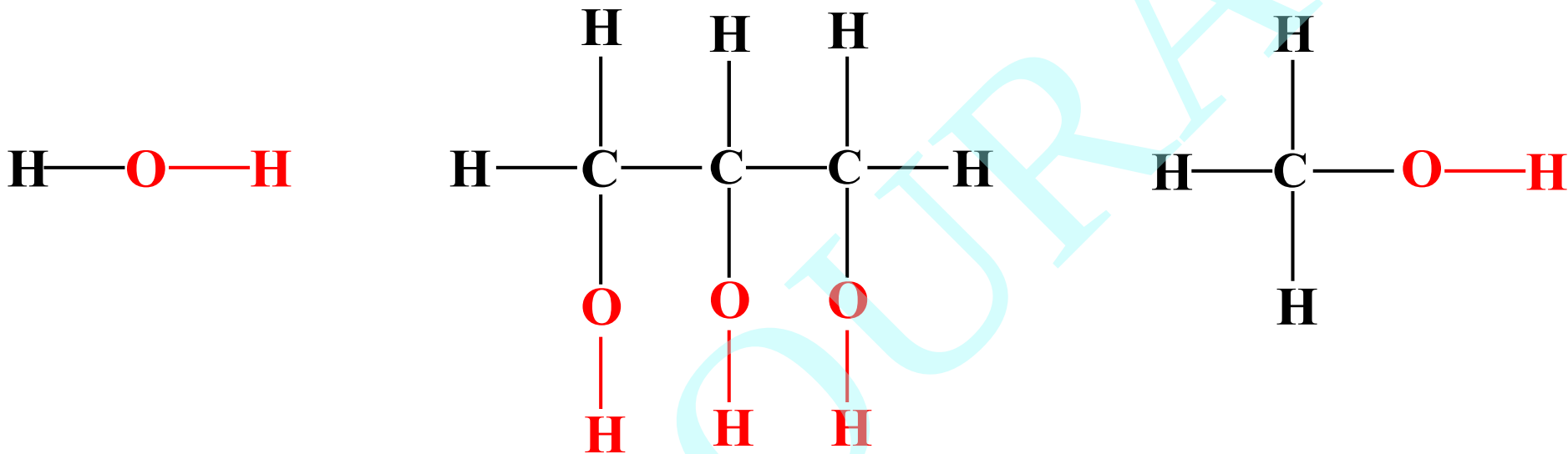
σ.ζ. -78°C



MM 32 amu
 $\mu = 1,70 \text{ D}$

σ.ζ. 65°C

Δεσμός υδρογόνου (συνέχεια)



νερό

γλυκερόλη

μεθανόλη

Τι κοινό έχουν το νερό, η γλυκερόλη και η μεθανόλη;

Αυτό που το νερό, η γλυκερόλη και η μεθανόλη έχουν κοινό είναι μία ή περισσότερες ομάδες -OH.

Δεσμός υδρογόνου (συνέχεια)

Μόρια που έχουν την ομάδα $-OH$ υπόκεινται σε μια **πρόσθετη** ελκτική δύναμη που λέγεται δεσμός υδρογόνου.

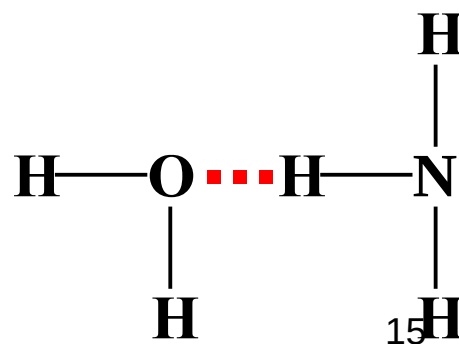
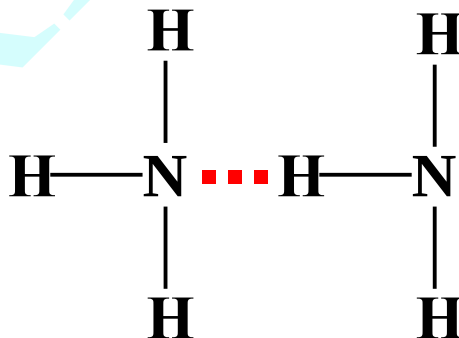
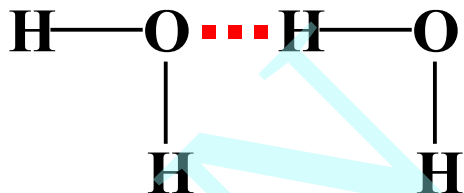
Δεσμός υδρογόνου είναι μια ασθενής έως μέτρια ελκτική δύναμη η οποία υπάρχει μεταξύ ενός ατόμου υδρογόνου συνδεδεμένου ομοιοπολικά με ένα πολύ ηλεκτραρνητικό και μικρό σε μέγεθος άτομο, X , και ενός μονήρους ζεύγους ηλεκτρονίων ενός άλλου επίσης μικρού σε μέγεθος, ηλεκτραρνητικού ατόμου, Y .

Ο δεσμός υδρογόνου παριστάνεται με τρεις κουκίδες ανάμεσα στα άτομα H και Y .

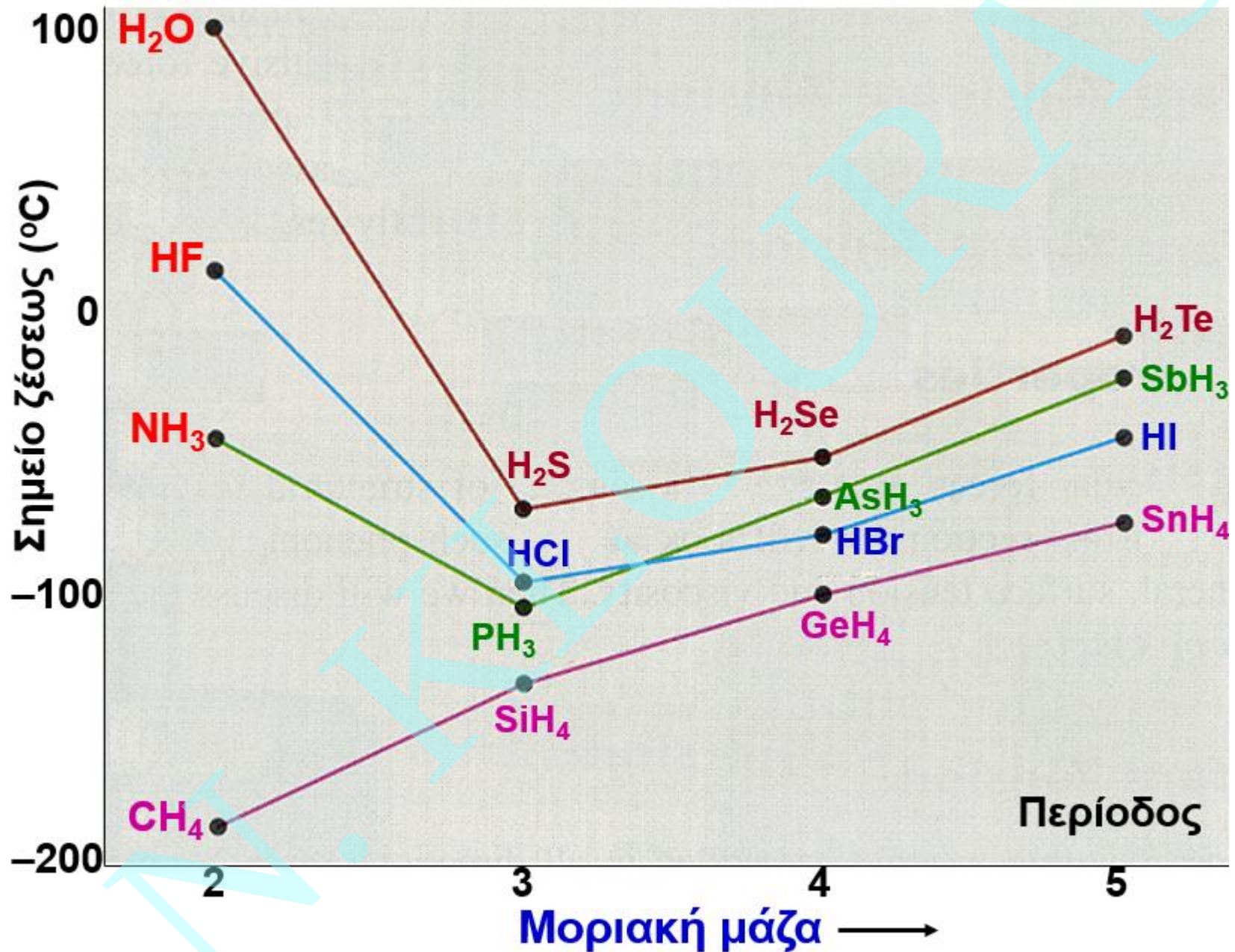


($X, Y = F, O, N$)

Π.χ.

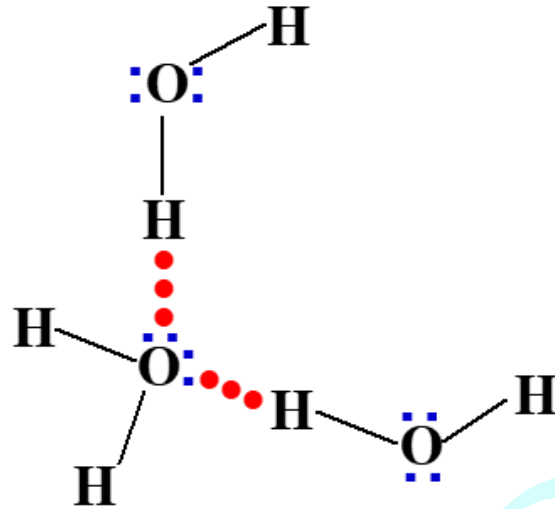


Σημείο ζέσεως έναντι μοριακής μάζας υδριδίων

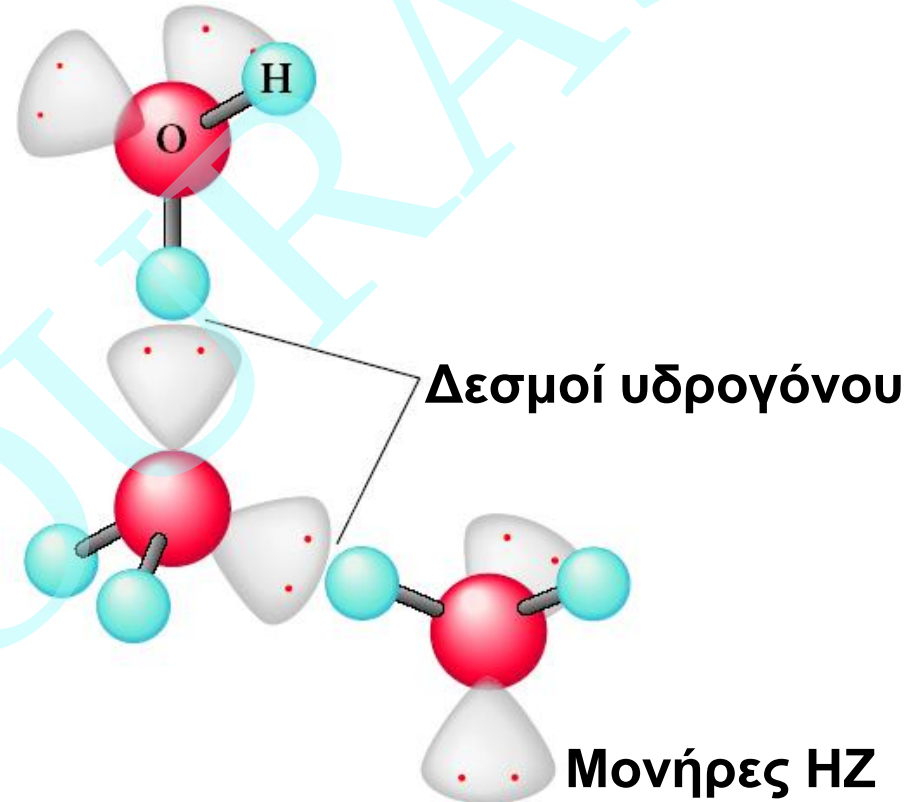


Οι δεσμοί υδρογόνου στο νερό

Τύποι Lewis
του νερού
με δεσμούς H
ανάμεσα
στα άτομα



Κάθε δεσμός
υδρογόνου
παριστάνεται
από τρεις
κουκίδες



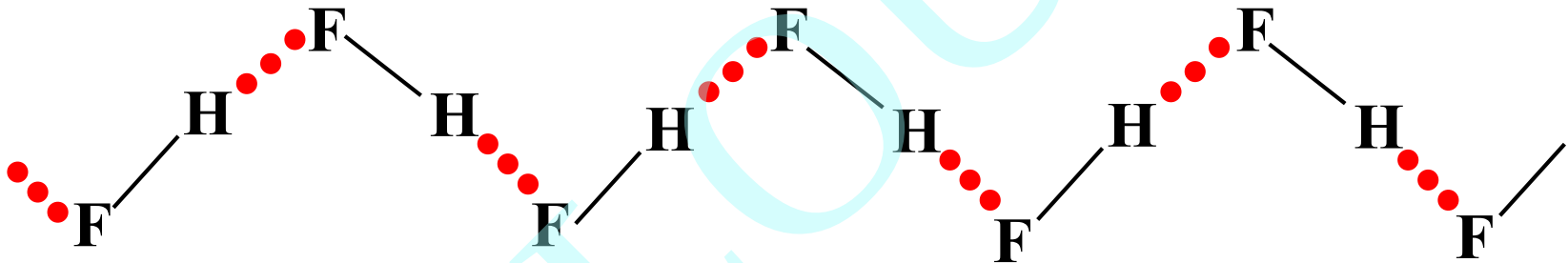
Τα ηλεκτρόνια των δεσμών O–H στα μόρια H_2O έλκονται από τα άτομα οξυγόνου, αφήνοντας τα θετικά φορτισμένα πρωτόνια εκτεθειμένα.

Έτσι, κάθε πρωτόνιο ενός μορίου H_2O έλκεται από ένα μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων ενός ατόμου O που ανήκει σε γειτονικό μόριο νερού.

Οι δεσμοί υδρογόνου στο HF

Γιατί το HF έχει σχετικά πολύ υψηλό σημείο ζέσεως (19,5°C)

Στο στερεό HF, τα μόρια HF δεν υφίστανται ως μεμονωμένες μονάδες, αλλά ενώνονται το ένα με το άλλο σχηματίζοντας μεγάλου μήκους αλυσίδες ζιγκ-ζαγκ.



Στην υγρή φάση έχουμε θραύση των αλυσίδων αυτών, όμως τα μόρια HF εξακολουθούν να συνδέονται μεταξύ τους μέσω δεσμών υδρογόνου.

Επειδή είναι δύσκολο να διαχωρίσουμε τέτοια συγκροτήματα μορίων (HF)_n, το υγρό HF ζέει σε απροσδόκητα υψηλή θερμοκρασία (19,5° C), ενώ χωρίς τους δεσμούς υδρογόνου το υγρό HF θα είχε κανονικό σημείο ζέσεως χαμηλότερο από -100° C!!!

Παράδειγμα 11.2

Δεσμός υδρογόνου και φυσικές ιδιότητες ουσιών

Η αιθυλενογλυκόλη ($\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$) είναι ένα ελαφρά ιξώδες υγρό που βράζει στους 198°C . Το πεντάνιο (C_5H_{12}), το οποίο έχει περίπου την ίδια μοριακή μάζα (M.M.) με την αιθυλενογλυκόλη, είναι ένα μη ιξώδες υγρό που βράζει στους 36°C . Εξηγήστε τις διαφορές στα φυσικά χαρακτηριστικά των δύο αυτών ενώσεων.

Απάντηση

Παραπλήσιες M.M. $\Rightarrow$ περίπου ίδιας ισχύος δυνάμεις London.

Όμως, τα μόρια της αιθυλενογλυκόλης είναι σε θέση, λόγω των ομάδων $-\text{OH}$, να σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου μεταξύ τους, ενώ τα μόρια του πεντανίου όχι.

Επίσης, στην αιθυλενογλυκόλη έχουμε και δυνάμεις διπόλου-διπόλου.

Οι ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις που έχουμε στην αιθυλενογλυκόλη αντικατοπτρίζονται στη μεγαλύτερη αντίσταση στη ροή (ιξώδες) και στο υψηλότερο σ.ζ.

Παράδειγμα 11.3

Δεσμός υδρογόνου και φυσικές ιδιότητες ουσιών

Εξηγείστε γιατί από τα τρία υγρά $\text{HF}(\ell)$, $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ και $\text{NH}_3(\ell)$, το υψηλότερο σ.ζ. έχει το νερό.

Απάντηση

Ισχύς δεσμών υδρογόνου $\text{N}-\text{H} \cdots \text{N} < \text{O}-\text{H} \cdots \text{O} < \text{F}-\text{H} \cdots \text{F}$
αφού $X_{\text{N}} < X_{\text{O}} < X_{\text{F}}$ και $r_{\text{N}} > r_{\text{O}} > r_{\text{F}}$
 $\Rightarrow$ υψηλότερο σ.ζ. θα πρέπει να έχει το $\text{HF}(\ell)$

Λάθος!

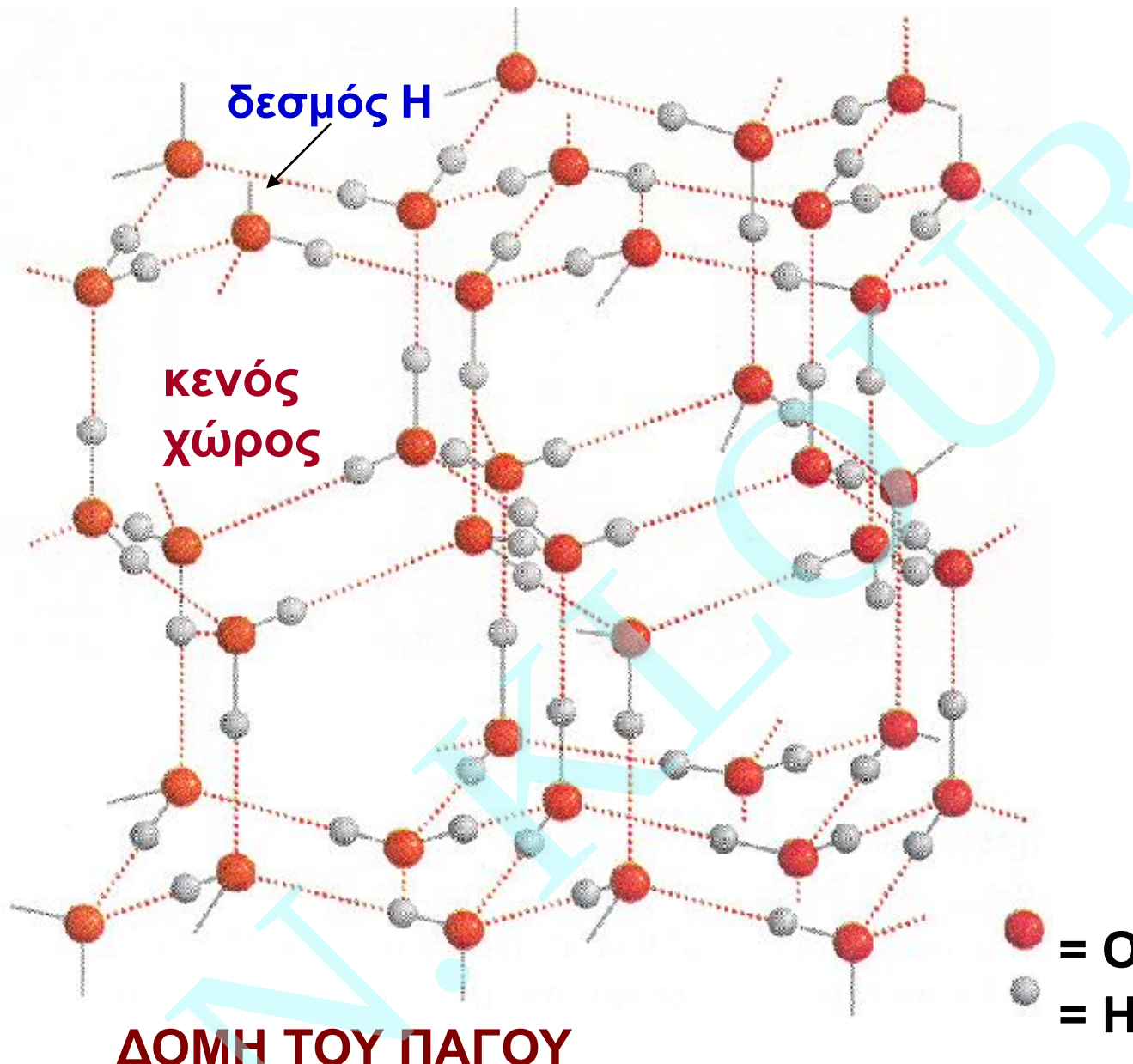
Εκτός από την ισχύ, σημαντικό ρόλο παίζει και ο αριθμός των δεσμών H ανά μόριο.

Το άτομο O στο H_2O διαθέτει 2 H και 2 μονήρη HZ $\Rightarrow$ κάθε μόριο H_2O μπορεί να σχηματίσει 4 δεσμούς H με 4 γειτονικά μόρια H_2O .

HF και NH_3 μόνο 2 δεσμούς H / μόριο = Στατιστικό Μέσο Όρο (ΣΜΟ)

ΣΜΟ = το διπλάσιο του υπό μικρότερη αναλογία εμφανιζόμενου παράγοντα (άτομα H και μονήρη HZ).

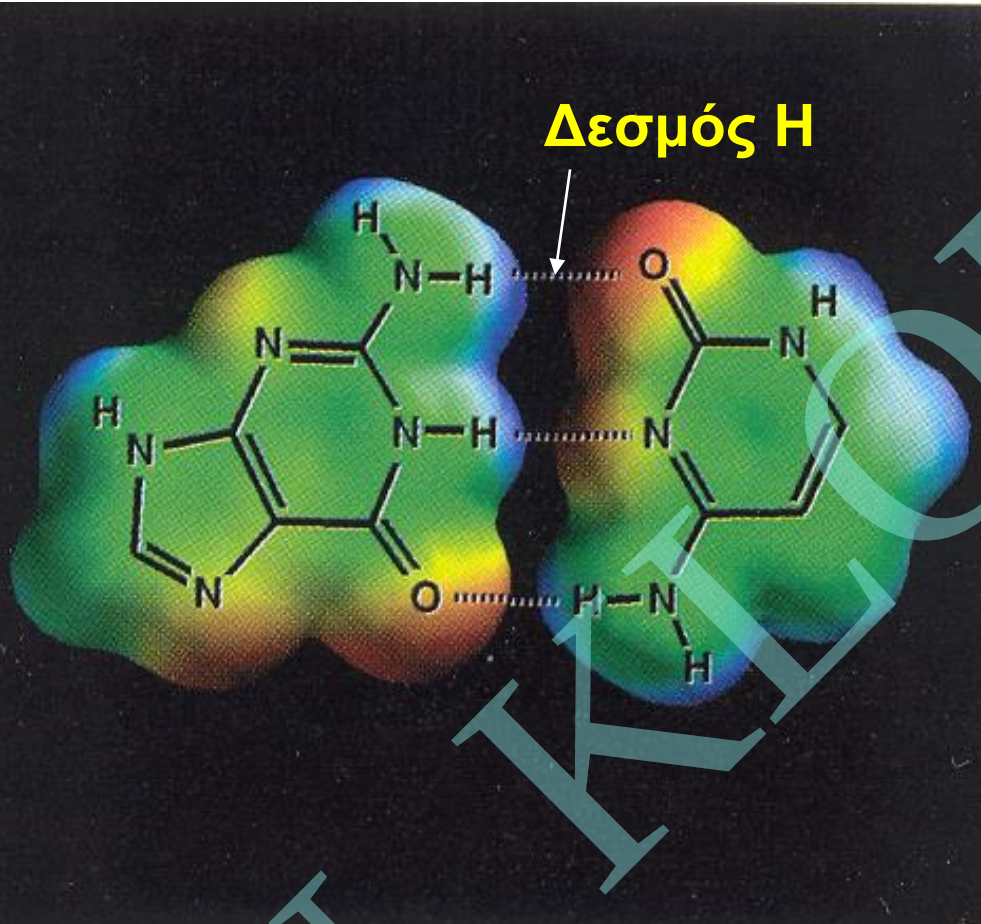
Γιατί ο πάγος επιπλέει πάνω στο νερό;



Κάθε άτομο O
συνδέεται με 4
άτομα H.

Οι κενοί χώροι
που παρουσιάζει
η δομή του πάγου
είναι η αιτία για τη
μικρότερη
πυκνότητα του
πάγου σε σχέση
με το νερό.

Δεσμοί υδρογόνου μεταξύ δύο βιολογικά σημαντικών μορίων (γουανίνη και κυτοσίνη)



Μοντέλο φτιαγμένο από υπολογιστή που δείχνει τη σύνδεση μέσω δεσμών υδρογόνου δύο βιολογικά πολύ σημαντικών μορίων.

Πρόκειται για τη γουανίνη και την κυτοσίνη, δύο από τις τέσσερις βάσεις που χρησιμοποιούνται ως κώδικες στο DNA.

Ερωτήσεις – Ασκήσεις – Προβλήματα

11.1 Ποια από τις ενώσεις CH_3OH (μεθανόλη), H_2O και H_3PO_4 (φωσφορικό οξύ) έχει το υψηλότερο σημείο τήξεως;

11.2 Η ασυνήθιστα μεγάλη διαλυτότητα πολλών οξυγονούχων, αζωτούχων και φθοριούχων ενώσεων στο νερό οφείλεται στο σχηματισμό δεσμών υδρογόνου. Διατυπώστε τις δομές Lewis των παρακάτω ενώσεων και εξηγήστε με ποιο τρόπο αυξάνει η διαλυτότητά τους στο νερό: (α) NH_3 , (β) NH_2OH , (γ) CH_3OH , (δ) HCHO

11.3 Ποιος από τους δυο δεσμούς υδρογόνου $\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}$ και $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ είναι ισχυρότερος; Γιατί;

11.4 Ποια από τις ενώσεις SiF_4 , SiH_3F , AsF_3 και SF_2 εμφανίζει μόνο δυνάμεις London;

11.5 Μια από τις παρακάτω ενώσεις είναι υγρή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ οι άλλες είναι αέρια.

Ποια ουσία νομίζετε ότι είναι υγρή;

(α) N_2O , (β) CH_3F , (γ) $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, (δ) CH_3OH , (ε) CH_3OCH_3