

οι δυνάμεις London και κατά συνέπεια τα σημεία τήξεως (και τα σημεία ζέσεως) θα αυξάνονται από το F_2 προς το I_2 .



→8.8 Να περιγραφεί η διαφορά ανάμεσα στις δυνάμεις διπόλου-διπόλου και στις δυνάμεις London.
Σε ποιόν τύπο μοριακών ενώσεων εμφανίζονται οι πρώτες και σε ποιόν οι δεύτερες;
Στις περισσότερες μοριακές ενώσεις υφίστανται ταυτόχρονα τόσο οι δυνάμεις διπόλου-διπόλου, όσο και οι δυνάμεις London. Ποιές δυνάμεις είναι ισχυρότερες στις περιπτώσεις αυτές;

Οι δυνάμεις διπόλου-διπόλου εμφανίζονται μόνο μεταξύ πολικών μορίων. Η διαμοριακή αλληλεπίδραση στηρίζεται στην έλξη μεταξύ του αρνητικού πόλου ενός μορίου και του θετικού πόλου ενός άλλου μορίου.

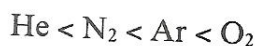
Οι δυνάμεις London εμφανίζονται τόσο μεταξύ πολικών, όσο και μεταξύ μη πολικών μορίων. Η διαμοριακή αλληλεπίδραση στηρίζεται στην έλξη μεταξύ στιγμιαίων διπόλων, τα οποία δημιουργούνται λόγω παραμορφώσεων των ηλεκτρονικών νεφών των ατόμων.

Οι δυνάμεις London είναι ισχυρότερες αρκεί να μην υπάρχουν ισχυροί δεσμοί υδρογόνου (βλ. Πίν. 8.1).



→8.9 Η διαλυτότητα ενός αερίου σ' ένα υγρό (με το οποίο δεν αντιδρά χημικά) είναι ανάλογη προς το μέγεθος των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων του αερίου.
Ποιά θα είναι η σειρά αυξανόμενης διαλυτότητας στο νερό για τα αέρια O_2 , N_2 , Ar και He ;
Γιατί οι δύοτες μεγάλου βάθους χρησιμοποιούν μίγμα He και O_2 αντί για αέρα;

Τα σημεία ζέσεως των αερίων O_2 , N_2 , Ar και He αυξάνουν, καθώς αυξάνουν και οι δυνάμεις London σ' αυτά, δηλαδή



Κατά την ίδια σειρά αυξάνει και η διαλυτότητα αυτών των αερίων στο νερό.

Ο αέρας περιέχει πολύ N_2 (~75% κατά μάζα), το οποίο διαλύεται στο αίμα και στους ιστούς περισσότερο από το He. Όταν ο δύτης έρχεται στην επιφάνεια (μετά από μια κατάδυση σε μεγάλο βάθος, όπου λόγω της ισχυρής πίεσης έχει διαλυθεί ακόμα περισσότερο N_2 στο σώμα του) το N_2 αποβάλλεται απότομα από το σώμα, σχηματίζοντας φυσαλλίδες αερίου σε διάφορα σημεία του σώματος εξαιτίας της ταχείας μετάβασης από περιβάλλον υψηλής σε περιβάλλον χαμηλής πίεσης. Η κατάσταση που προκαλείται στο δύτη είναι επώδυνη και ονομάζεται νόσος αποσυμπίεσης (decompression sickness) ή νόσος των δυτών. Το φαινόμενο αποφεύγεται, αν αντί N_2 χρησιμοποιηθεί το ελάχιστο διαλυτό στους ιστούς He.



→8.10 Να συγκριθούν τα σημεία ζέσεως των παρακάτω ενώσεων:
(a) H_2 , N_2 , O_2 (b) C_3H_8 , C_4H_{10} (c) CCl_4 , CF_4

Σύμφωνα με την Ασκ. 8.7 θα ισχύει ως προς τα σημεία ζέσεως:

- (a) $\text{O}_2 > \text{N}_2 > \text{H}_2$
- (b) $\text{C}_4\text{H}_{10} > \text{C}_3\text{H}_8$
- (c) $\text{CCl}_4 > \text{CF}_4$



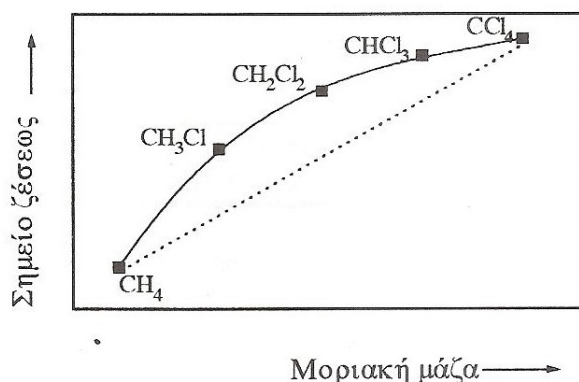
→8.11 Δίνονται τα εξής τετραεδρικά μόρια, στα οποία κεντρικό άτομο είναι ο άνθρακας
 CH_4 , CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4
Σε ποιά περίπτωση επικρατούν σε υγρή κατάσταση δυνάμεις διπόλου-διπόλου;
Να διαταχθούν οι ενώσεις κατά σειρά αυξανόμενου σ.ζ.

Λόγω συμμετρίας η συνισταμένη διπολική ροπή στα τετραεδρικά μόρια CH_4 και CCl_4 θα είναι ίση με μηδέν και στις ενώσεις αυτές δεν θα επικρατούν δυνάμεις διπόλου-διπόλου.

Σε όλες τις άλλες ενώσεις θα εμφανίζονται δυνάμεις διπόλου-διπόλου, επειδή προφανώς σ' αυτές η συνισταμένη διπολική ροπή είναι διάφορη τού μηδενός. Τα σημεία ζέσεως των παραπάνω ενώσεων θα είναι ανάλογα προς την ισχύ των διαμοριακών ελκτικών δυνάμεων, από τις οποίες το σπουδαιότερο ρόλο εδώ παίζουν οι δυνάμεις London. Έτσι τα σ.ζ. θα αυξάνουν κατά τη σειρά:



δηλαδή κατά αυξανόμενη μοριακή μάζα.
Γραφικά η μεταβολή αυτή παριστάνεται ως εξής:



Η παρατηρούμενη απόκλιση από την ευθεία οφείλεται στις δυνάμεις διπόλου-διπόλου.



→8.12 Εάν το νερό ήταν κανονικό υγρό, τι θα έπρεπε να περιμένουμε
(a) για το σ.ζ. του ; (b) για το σ.τ. του; (c) για τη σχέση ανάμεσα στις πυκνότητες υγρής και στερεάς κατάστασης;

Η ισχύς αυτού τού δεσμού είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο υψηλότερο είναι το θετικό φορτίο δ^+ τού H και όσο μεγαλύτερη η ηλεκτρονική πυκνότητα τού X. Από τους δυο αυτούς παράγοντες σημαντικότερος είναι ο πρώτος.

Συγκρίνοντας ως προς το φορτίο δ^+ τους δεσμούς



βρίσκουμε ότι το υψηλότερο δ^+ φέρνει το H τού δεσμού O—H, επειδή το O είναι περισσότερο ηλεκτραρνητικό από το S. Έτσι ισχυρότερος θα είναι ο δεσμός O—H...S

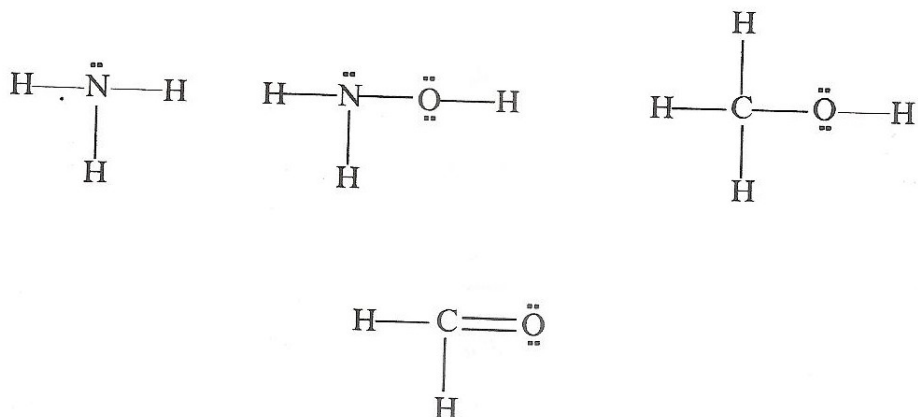
Ομοίως ισχύει O—H...N > N—H...O



→8.15 Γράψετε τις δομές Lewis τών παρακάτω ενώσεων και εξηγήστε με ποιό τρόπο αυξάνει η διαλυτότητά τους στο νερό:

(a) NH_3 , (b) NH_2OH , (c) CH_3OH και (d) HCHO

Οι δομές Lewis τών ενώσεων είναι:



Όλες οι ενώσεις σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με τα μόρια του νερού. Στους δεσμούς αυτούς μπορούν να συμμετέχουν:

- (a) NH_3 : τα τρία H και το N
- (b) NH_2OH : τα τρία H, το N και το O
- (c) CH_3OH : το H της ομάδας OH και το O
- (d) HCHO : μόνο το O

Έτσι η διαλυτότητα των ενώσεων αυτών στο νερό θα αυξάνεται κατά τη σειρά



αφού κατά την ίδια σειρά αυξάνονται και οι δυνατότητες σχηματισμού δεσμών υδρογόνου.

→8.16 Το κανονικό σ.ζ. της αιθυλενοδιαμίνης, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, είναι 117°C και της προπυλαμίνης, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, 49°C . Τα μόρια έχουν περίπου το ίδιο μέγεθος και σχεδόν την ίδια μοριακή μάζα. Πώς δικαιολογείται τότε η μεγάλη διαφορά ανάμεσα στα σ.ζ. τους;

Οι δυνάμεις London είναι για τις δυο ενώσεις περίπου ίδιες. Όμως στην αιθυλενοδιαμίνη έχουμε δυο ομάδες $-\text{NH}_2$, κατάλληλες για το σχηματισμό δεσμών υδρογόνου και στην προπυλαμίνη μια. Λόγω λοιπόν των περισσότερων δεσμών υδρογόνου που σχηματίζει ανά μόριο η αιθυλενοδιαμίνη έχει και το υψηλότερο σημείο ζέσεως.

→8.17 Κατατάξετε τις παρακάτω ενώσεις κατά σειρά αυξανόμενου σ.ζ.:

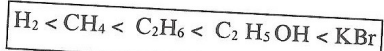


Για τις ενώσεις αυτές ισχύει:

KBr : Είναι ιοντική ένωση και άρα έχει πολύ υψηλό σ.ζ.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: Σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου λόγω της ομάδας $-\text{OH}$ που περιέχει και επομένως θα έχει σχετικά υψηλό σ.ζ.

CH_4 , C_2H_6 , H_2 : Είναι μη πολικά μόρια και οι μοναδικές διαμοριακές ελκτικές δυνάμεις σ' αυτά είναι οι δυνάμεις London, οι οποίες μεταβάλλονται ανάλογα προς τη μοριακή μάζα. Έτσι τα σ.ξ θα αυξάνουν κατά τη σειρά.



→ 8.18 Αν και υπάρχουν εξαιρέσεις, τα περισσότερα όξινα άλατα (πχ NaHSO_4) είναι περισσότερο διαλυτά στο νερό από τα αντίστοιχα ουδέτερα άλατα (πχ Na_2SO_4). Πώς ερμηνεύεται αυτή η συνθήκη;

Η συμμετρία
πολύ ισχυρή
ων) περιγράφει

