

Γενική Χημεία

Ενότητα 8^η: Υγρά, Στερεά & Αλλαγή Φάσεων



Πανεπιστήμιο
Θεσσαλίας

Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής

Οκτώβριος 2018

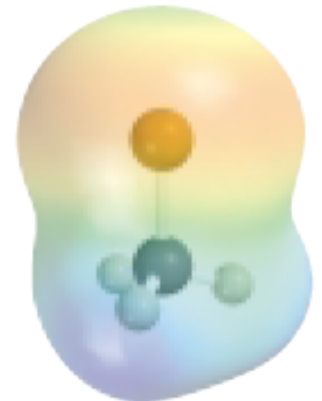
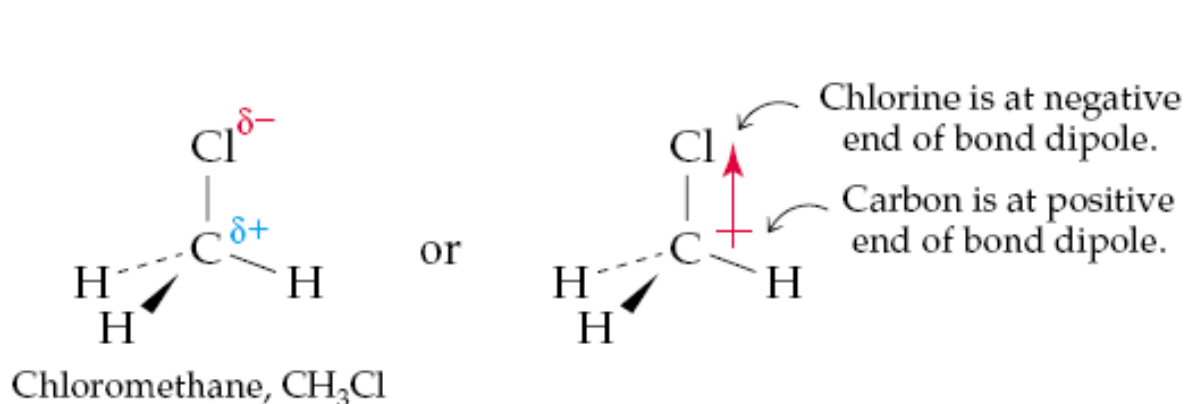
Δρ. Δημήτρης Π. Μακρής – Αναπληρωτής Καθηγητής

Πολικοί Ομοιοπολικοί Δεσμοί & Διπολικές Ροπές

2

Όπως έχει ειπωθεί, οι πολικοί ομοιοπολικοί δεσμοί σχηματίζονται μεταξύ ατόμων διαφορετικής ηλεκτραρνητικότητας. Για παράδειγμα, το Cl είναι πιο ηλεκτραρνητικό από τον C, και στο μόριο του CH_3Cl το Cl έλκει ηλεκτρόνια. Ο δεσμός C - Cl είναι λοιπόν πολωμένος και το Cl εμφανίζεται ελαφρώς πιο πλούσιο σε ηλεκτρόνια ($-\delta$), ενώ ο C ελαφρώς πιο φτωχός ($+\delta$).

Επειδή ο πολικός δεσμός C - Cl εμφανίζεται να έχει ένα θετικό και έναν αρνητικό πόλο, περιγράφεται ως ένα δεσμικό **δίπολο**.



Πολικοί Ομοιοπολικοί Δεσμοί & Διπολικές Ροπές

3

Όπως οι δεσμοί, έτσι και τα μόρια, μπορεί να εμφανίζουν πολικότητα είτε εξαιτίας πολικών δεσμών ή μονήρων ζευγών ηλεκτρονίων. Αυτά τα μόρια χαρακτηρίζονται ως *μοριακά δίπολα*.

Μέτρο της μοριακής πολικότητας είναι η ποσότητα που ονομάζεται **διπολική ροπή (μ)**, που ορίζεται ως το μέγεθος του φορτίου Q επί την απόσταση r μεταξύ των φορτίων.

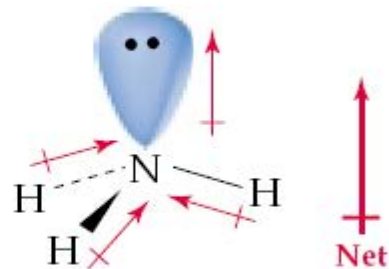
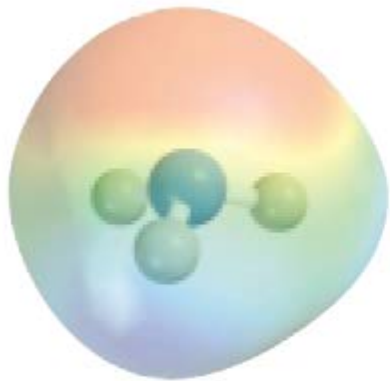
$$\mu = Q \times r$$

Η διπολική ροπή εκφράζεται σε *debyes* (D), όπου $1 \text{ D} = 3.336 \times 10^{-30} \text{ coulomb meters (C}\cdot\text{m)}$ στο SI.

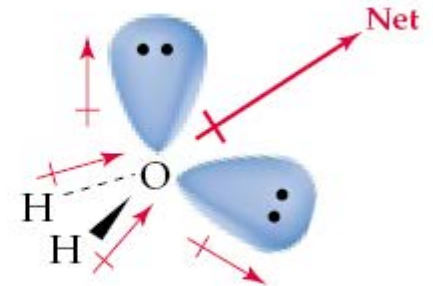
Πολικοί Ομοιοπολικοί Δεσμοί & Διπολικές Ροπές

4

Το νερό και η αμμωνία έχουν σημαντικές διπολικές ροπές γιατί και το οξυγόνο και το άζωτο έχουν μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα σε σχέση με το υδρογόνο. Έχουν επίσης και μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων που αυξάνουν την τελική διπολική ροπή.



Ammonia ($\mu = 1.47 \text{ D}$)

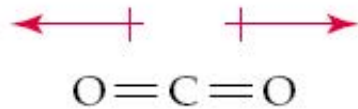
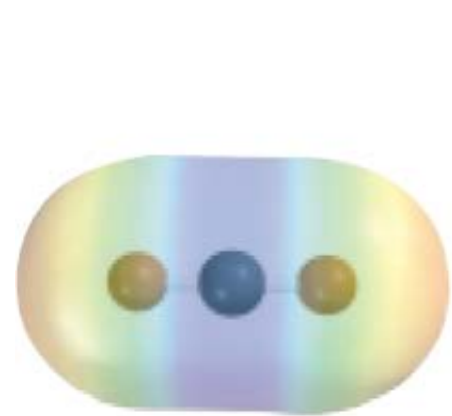


Water ($\mu = 1.85 \text{ D}$)

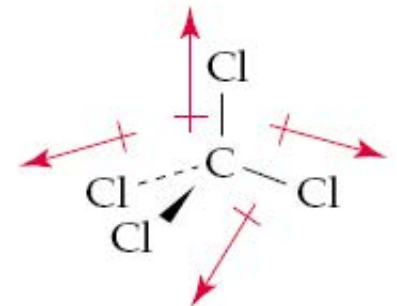
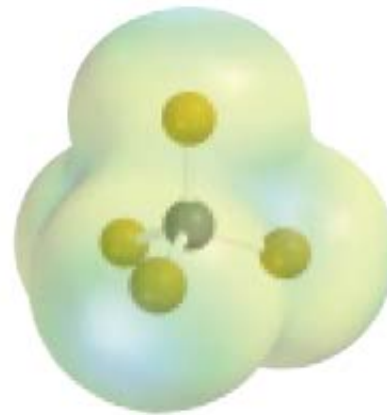
Πολικοί Ομοιοπολικοί Δεσμοί & Διπολικές Ροπές

5

Το CO_2 και το CCl_4 έχουν μηδενικές διπολικές ροπές. Και οι δύο ουσίες περιέχουν πολικούς ομοιοπολικούς δεσμούς, αλλά εξαιτίας της συμμετρίας της δομής τους, οι πολικότητες των μεμονωμένων δεσμών ακυρώνονται.



Carbon dioxide ($\mu = 0$)



Tetrachloromethane ($\mu = 0$)

Διαμοριακές Δυνάμεις

Οι διαμοριακές δυνάμεις ως σύνολο ονομάζονται **δυνάμεις van der Waals** και συμπεριλαμβάνουν τις *δυνάμεις δίπολου - δίπολου*, τις *δυνάμεις διασποράς London* και τους *δεσμούς υδρογόνου*. Επιπρόσθετα, οι *δυνάμεις ιόντος - δίπολου*, που επενεργούν μεταξύ ιόντων και μορίων.

Όλες οι παραπάνω δυνάμεις είναι ηλεκτροστατικής φύσεως και προκύπτουν από αμοιβαίες έλξεις ετερόνυμων ή αμοιβαίες απώσεις ομώνυμων.

Διαμοριακές Δυνάμεις

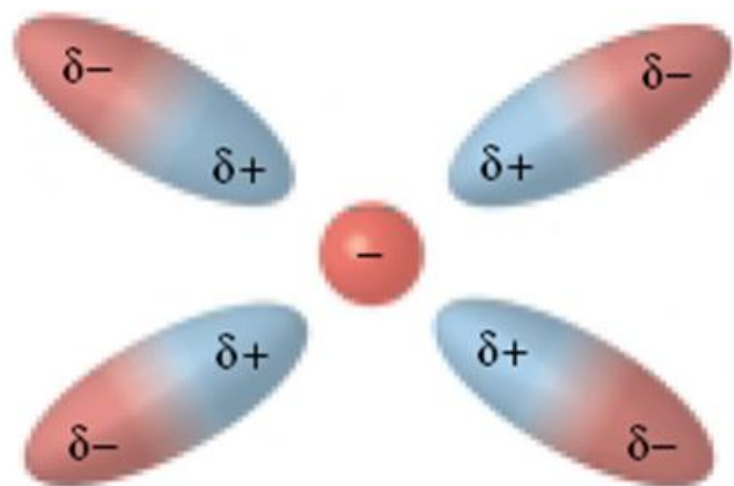
7

Δυνάμεις ιόντος - δίπολου

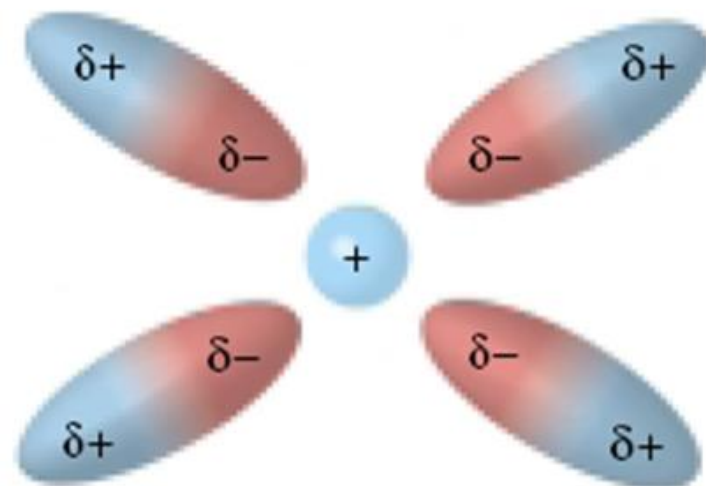
Είναι το αποτέλεσμα ηλεκτρικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ ενός ιόντος και των μερικών φορτίων ενός πολικού μορίου. Ο προσανατολισμός ενός πολικού μορίου υπό την παρουσία ιόντων είναι αυτός όπου το θετικό άκρο του δίπολου είναι κοντά στο ανιόν και το αρνητικό κοντά στο κατιόν.

Το μέγεθος της ενέργειας αλληλεπίδρασης (E) εξαρτάται από το φορτίο (z) του ιόντος, από τη διπολική ροπή του δίπολου (μ) και από το τετράγωνο της απόστασης ιόντος - δίπολου.

$$E = z\mu / r^2$$



(a)



(b)

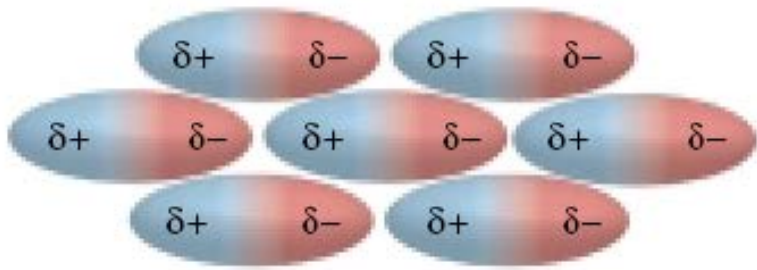
Διαμοριακές Δυνάμεις

Δυνάμεις δίπολου - δίπολου

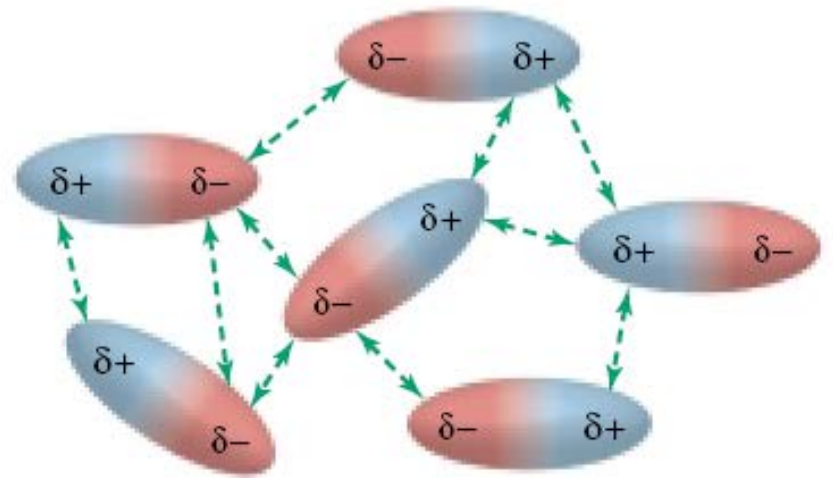
Στα ουδέτερα αλλά πολικά μόρια επενεργούν δυνάμεις δίπολου - δίπολου, εξαιτίας των ηλεκτρικών αλληλεπιδράσεων των δίπολων.

Οι δυνάμεις μπορεί να είναι ελκτικές ή απωστικές, αναλόγως με τον προσανατολισμό των μορίων. Οι δυνάμεις αυτές είναι συνήθως ασθενείς, αλλά γίνονται σημαντικές όταν υπάρχει εγγύτητα των μορίων.

Η ισχύς μιας αλληλεπίδρασης δίπολου - δίπολου εξαρτάται από τις διπολικές ροπές των εμπλεκόμενων μορίων. Όσο πιο πολική μια ένωση, τόσο πιο ισχυρή η αλληλεπίδραση.



(a)



(b)

Διαμοριακές Δυνάμεις

Όσο πιο υψηλή είναι η διπολική ροπή, τόσο πιο ισχυρές είναι και οι διαμοριακές δυνάμεις. Αυτό σημαίνει ότι χρειάζονται υψηλότερα ποσά θερμότητας για να υπερνικηθούν αυτές οι δυνάμεις. Έτσι, ενώσεις με υψηλές τιμές διπολικής ροπής έχουν συνήθως υψηλά σημεία ζέσεως.

Comparison of Molecular Masses, Dipole Moments, and Boiling Points

Substance	Mol Mass (amu)	Dipole Moment (D)	bp (K)
CH ₃ CH ₂ CH ₃	44.10	0.1	231
CH ₃ OCH ₃	46.07	1.3	248
CH ₃ Cl	50.49	1.9	249
CH ₃ CN	41.05	3.9	355

Διαμοριακές Δυνάμεις

Δυνάμεις διασποράς London

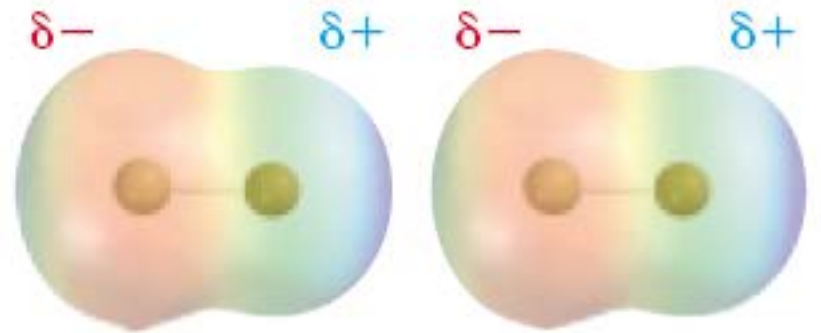
Σε όλα τα άτομα και τα μόρια επενεργούν δυνάμεις διασποράς London, οι οποίες είναι αποτέλεσμα της κίνησης των ηλεκτρονίων. Στο μόριο του Br_2 για παράδειγμα, η χρονικά μέση κατανομή των ηλεκτρονίων είναι συμμετρική.

Για μια δεδομένη χρονική στιγμή όμως, στην μια πλευρά του μορίου μπορεί να συσσωρευτούν περισσότερα ηλεκτρόνια, προσδίδοντας στο μόριο μια παροδική πολικότητα και μετατρέποντάς το σε βραχύβιο δίπολο.

Το βραχύβιο αυτό δίπολο μπορεί να επηρεάσει την κατανομή ηλεκτρονίων σε γειτονικά μόρια και να επάγει τη δημιουργία δίπολων σ' αυτά τα μόρια. Ως αποτέλεσμα, αναπτύσσονται ασθενείς ελκτικές δυνάμεις και το Br_2 είναι υγρό σε θερμοκρασία δωματίου και όχι αέριο.



(a)



(b)

Διαμοριακές Δυνάμεις

Οι δυνάμεις London είναι γενικά μικρές και το μέγεθός τους εξαρτάται από την ευκολία με την οποία το ηλεκτρονιακό νέφος ενός μορίου μπορεί να διαταραχθεί από γειτονικό ηλεκτρικό πεδίο. Αυτή η ιδιότητα ονομάζεται *πολωσιμότητα*.

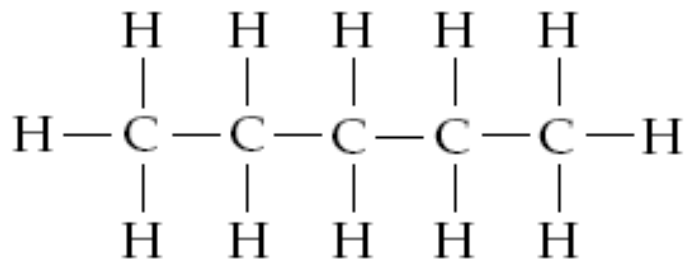
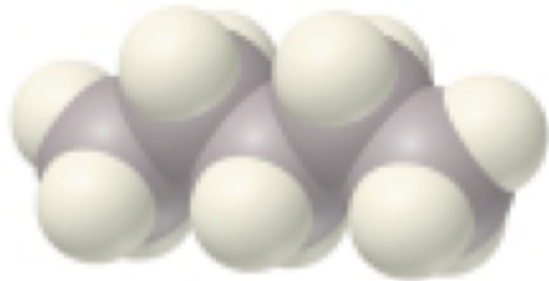
Ένα μικρό μόριο ή ένα ελαφρύ άτομο έχει μικρή πολωσιμότητα γιατί έχει λίγα ηλεκτρόνια που συγκρατούνται ισχυρά.

Αντιθέτως, ένα μεγάλο μόριο ή ένα βαρύ άτομο πολώνεται εύκολα γιατί έχει πολλά ηλεκτρόνια, μερικά από τα οποία δεν συγκρατούνται ισχυρά και είναι μακριά από τον πυρήνα.

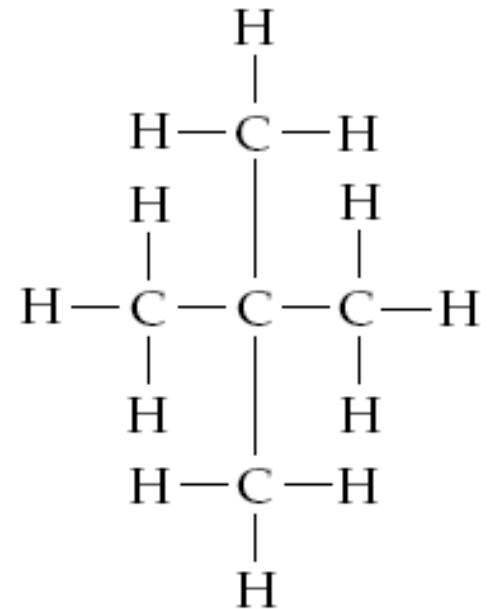
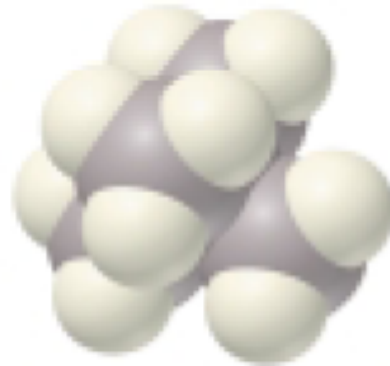
Διαμοριακές Δυνάμεις

15

Το σχήμα είναι επίσης σημαντικό στον προσδιορισμό του μεγέθους των δυνάμεων London που επηρεάζουν ένα μόριο. Πιο «απλωμένα» σχήματα που μεγιστοποιούν τη μοριακή επιφάνεια επιτρέπουν μεγαλύτερη επαφή μεταξύ των μορίων και αναπτύσσουν ισχυρότερες δυνάμεις απ' ό,τι τα πιο συμπαγή σχήματα.



(a) Pentane (bp = 309.4 K)



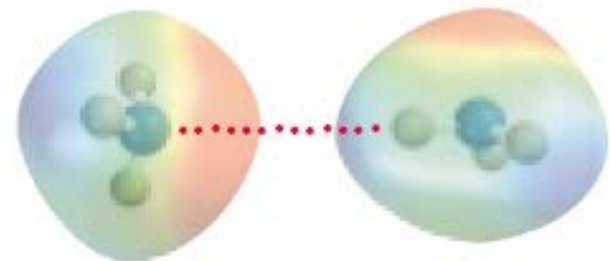
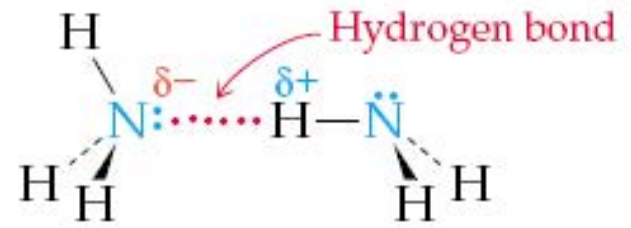
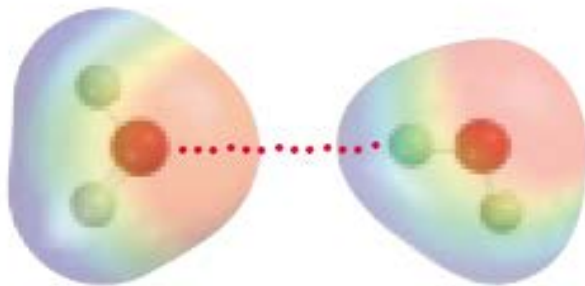
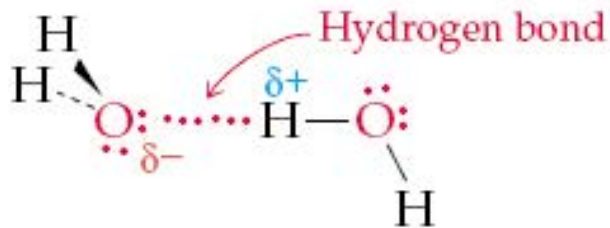
(b) 2,2-Dimethylpropane (bp = 282.7 K)

Διαμοριακές Δυνάμεις

16

Δεσμοί υδρογόνου

Ο δεσμός υδρογόνου είναι μια ελκτική αλληλεπίδραση μεταξύ ενός ατόμου υδρογόνου ενωμένο με ένα πολύ ηλεκτραρνητικό άτομο (F, O, N) και ενός μονήρους ζεύγους ηλεκτρονίων ενός άλλου ηλεκτραρνητικού ατόμου.



Διαμοριακές Δυνάμεις

Οι δεσμοί υδρογόνου δημιουργούνται επειδή οι δεσμοί O - H, N - H και F - H είναι πολύ πολικοί, με μερικό θετικό φορτίο στο H και μερικό αρνητικό στο ηλεκτραρνητικό άτομο.

Επιπλέον, το άτομο του H δεν έχει εσώτερα ηλεκτρόνια να «θωρακίσουν» τον πυρήνα του και έχει μικρό μέγεθος. Έτσι, μπορεί να προσεγγιστεί εύκολα από άλλα μόρια.

Ως αποτέλεσμα, η έλξη δίολου - δίολου μεταξύ του H και ενός μονήρους ζεύγους ενός γειτονικού ατόμου είναι ασυνήθιστα ισχυρή, δημιουργώντας δεσμό υδρογόνου.

Μερικές Ιδιότητες των Υγρών

Το μέτρο αντίστασης της ροής ενός υγρού ονομάζεται **ιξώδες**. Το ιξώδες συνδέεται με την ευκολία με την οποία τα ξεχωριστά μόρια κινούνται μέσα σ' ένα υγρό και συνεπώς με τις διαμοριακές δυνάμεις.

Ουσίες με μικρά, μη-πολικά μόρια όπως το βενζόλιο και το πεντάνιο έχουν χαμηλό ιξώδες, ενώ πιο πολικές ουσίες, όπως η γλυκερόλη, υψηλό.

Μια συναφής ιδιότητα είναι η **επιφανειακή τάση**, ο οποία είναι η αντίσταση ενός υγρού ν' αυξάνει την επιφάνειά του (ν' απλώνεται). Η επιφανειακή τάση δημιουργείται εξαιτίας της διαφοράς στις διαμοριακές δυνάμεις των επιφανειακών μορίων και των μορίων εσωτερικά του υγρού.

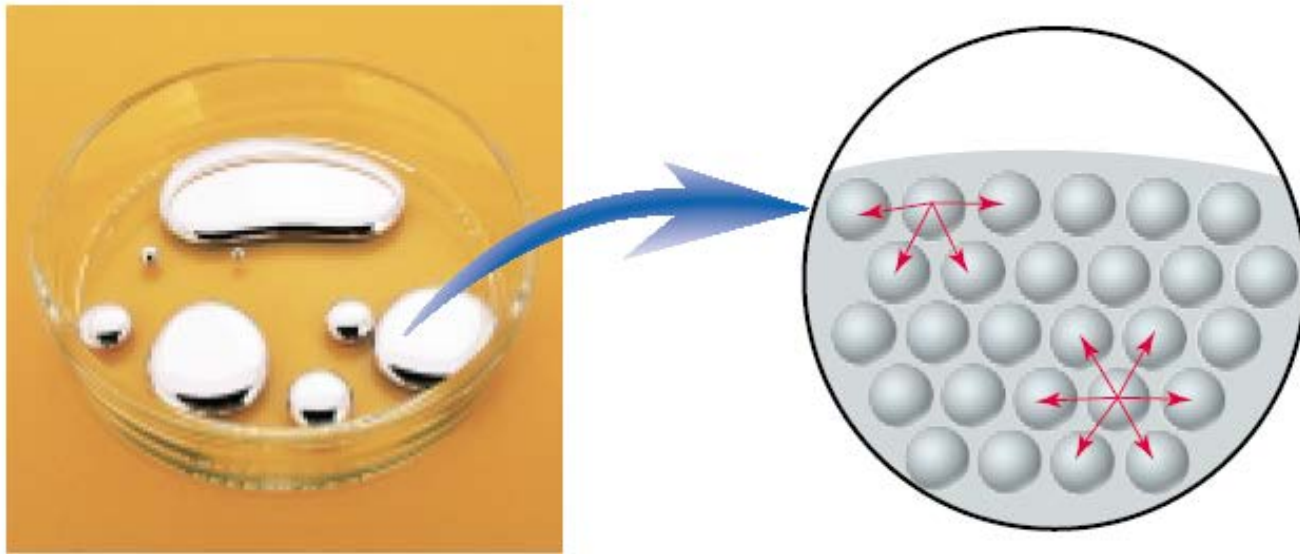
Τα μόρια στην επιφάνεια του υγρού δέχονται δυνάμεις μόνο από τη μία πλευρά και έλκονται προς το εσωτερικό του υγρού, ενώ τα μόρια στο εσωτερικό έλκονται το ίδιο προς όλες τις κατευθύνσεις.

Μερικές Ιδιότητες των Υγρών

19

Η επιφανειακή τάση, όπως και το ιξώδες, είναι γενικότερα υψηλότερη σε υγρά που έχουν ισχυρότερες διαμοριακές αλληλεπιδράσεις.

Και οι δύο ιδιότητες εξαρτώνται από τη θερμοκρασία, γιατί τα μόρια σε υψηλότερες θερμοκρασίες έχουν περισσότερη κινητική ενέργεια για ν' αντιπαρέλθουν τις μεταξύ τους ελκτικές δυνάμεις.



Αλλαγές Φάσεων

20

Διεργασίες κατά τις οποίες αλλάζει η φυσική μορφή μιας ουσίας αλλά όχι η χημική της ταυτότητα, ονομάζονται **αλλαγές φάσης** ή *μεταβολές κατάστασης*.

Fusion (melting)	solid → liquid
Freezing	liquid → solid
Vaporization	liquid → gas
Condensation	gas → liquid
Sublimation	solid → gas
Deposition	gas → solid

Αλλαγές Φάσεων

Όπως όλες οι φυσικές διεργασίες, κάθε αλλαγή φάσης συσχετίζεται με μεταβολή στην ελεύθερη ενέργεια, ΔG .

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

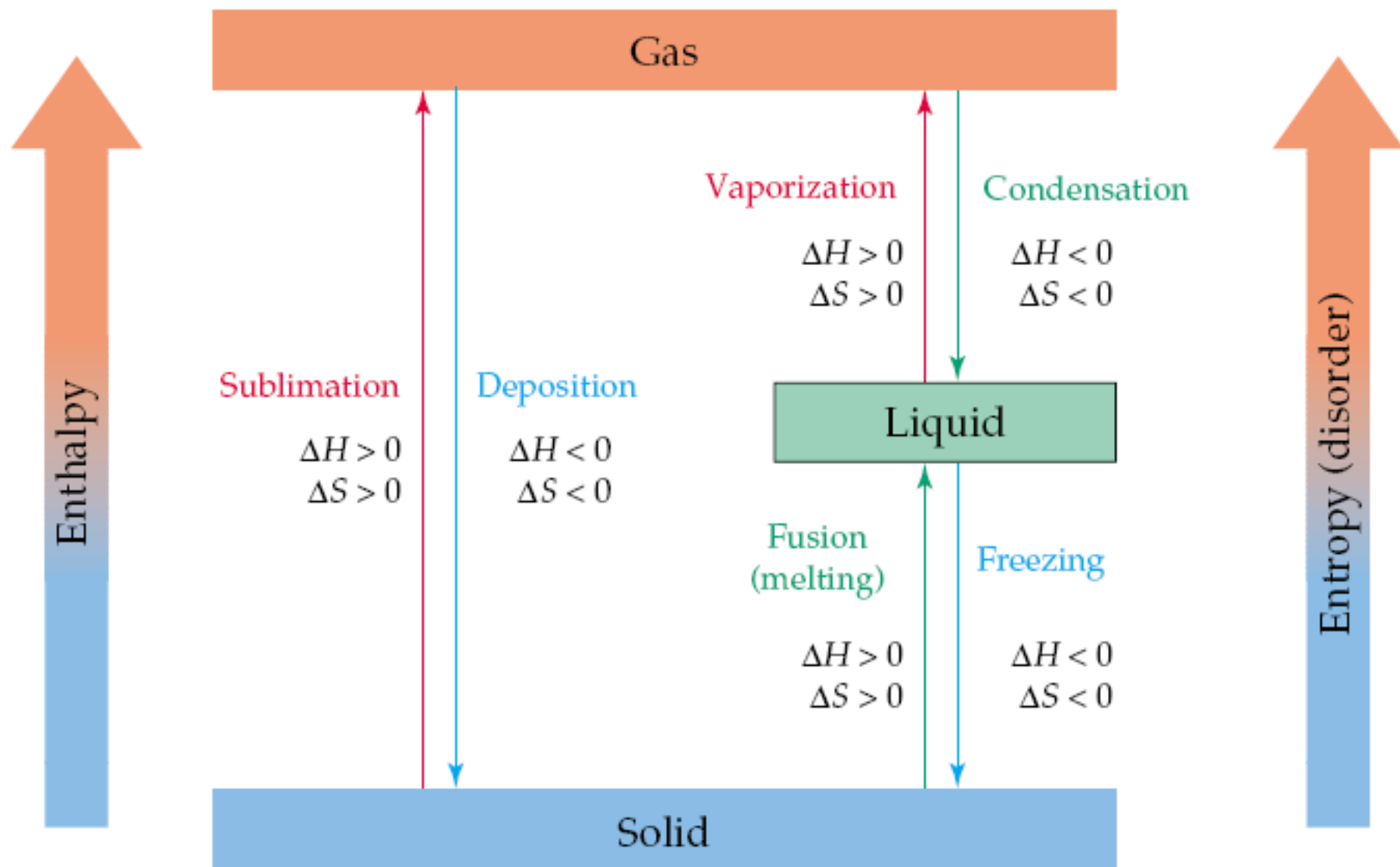
Η μεταβολή ενθαλπίας (ΔH) είναι η ροή θερμότητας που σχετίζεται με το σχηματισμό ή τη διάρρηξη των διαμοριακών έλξεων που συγκρατούν τα υγρά ή τα στερεά.

Η μεταβολή της εντροπίας (ΔS) σχετίζεται με μεταβολή στην αταξία μεταξύ των διαφόρων φάσεων. Τα αέρια έχουν μεγαλύτερη αταξία (εντροπία) από τα υγρά και τα υγρά από τα στερεά.

Αλλαγές Φάσεων

Η τήξη ενός στερεού σε υγρό, η εξάχνωση ενός στερεού σε αέριο και η ατμοποίηση ενός υγρού σε αέριο συμπεριλαμβάνουν αλλαγές από μια λιγότερο σε μια περισσότερο τυχαία φάση και σε όλες τις περιπτώσεις υπάρχει απορρόφηση ενέργειας για να υπερνικηθούν οι διαμοριακές δυνάμεις που συγκρατούν τα σωματίδια.

Σ' αυτές τις αλλαγές και το ΔH και το ΔS είναι θετικά. Το ακριβώς αντίθετο παρατηρείται στις αντίστροφες αλλαγές φάσης (πήξη, εναπόθεση, υγροποίηση, αντίστοιχα) και τα ΔH και ΔS είναι αρνητικά.



Είδη Στερεών

Η πιο θεμελιώδης διάκριση μεταξύ των διαφόρων ειδών στερεών είναι ότι μερικά είναι κρυσταλλικά και μερικά άμορφα.

Κρυσταλλικά στερεά είναι αυτά στα οποία τα άτομα, μόρια ή ιόντα έχουν διατεταγμένη διευθέτηση που εκτείνεται σε μεγάλη κλίμακα.

Άμορφα στερεά, αντιθέτως, είναι αυτά στα οποία τα συστατικά σωματίδια είναι τυχαίως διευθετημένα και δεν έχουν μεγάλης κλίμακας διατεταγμένη διευθέτηση.

Είδη Στερεών

Τα κρυσταλλικά στερεά κατηγοριοποιούνται σε *ιοντικά, μοριακά, ομοιοπολικά δίκτυα ή μεταλλικά*.

Ιοντικά στερεά είναι ουσίες όπως το NaCl, των οποίων τα συστατικά σωματίδια είναι ιόντα και συγκρατούνται από ιοντικούς δεσμούς σχηματίζοντας μεγάλες τρισδιάστατες διατάξεις.

Μοριακά στερεά είναι ουσίες όπως η ζάχαρη ή ο πάγος, των οποίων τα συστατικά σωματίδια είναι μόρια και συγκρατούνται από διαμοριακές δυνάμεις.

Ομοιοπολικά δίκτυα είναι ουσίες όπως το διαμάντι, των οποίων τα άτομα συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς σ' ένα γιγάντιο τρισδιάστατο δίκτυο. Στην πραγματικότητα, ένα ομοιοπολικό δίκτυο είναι ένα τεράστιο μόριο.

Μεταλλικά στερεά είναι ουσίες οι οποίες επίσης αποτελούνται από ατομικά δίκτυα, αλλά έχουν μεταλλικές ιδιότητες, όπως η ηλεκτρική αγωγιμότητα.

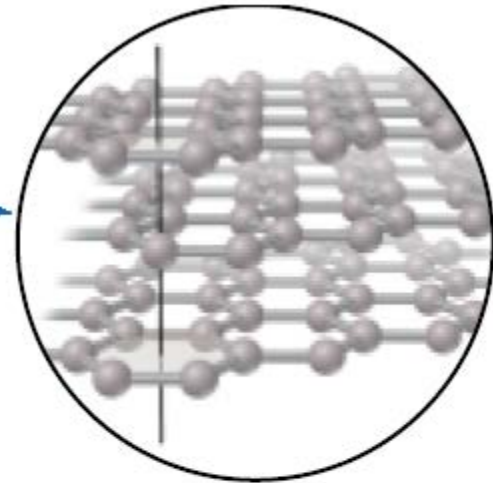
Δομές Ορισμένων Στερεών Ομοιοπολικών Δικτύων

Άνθρακας

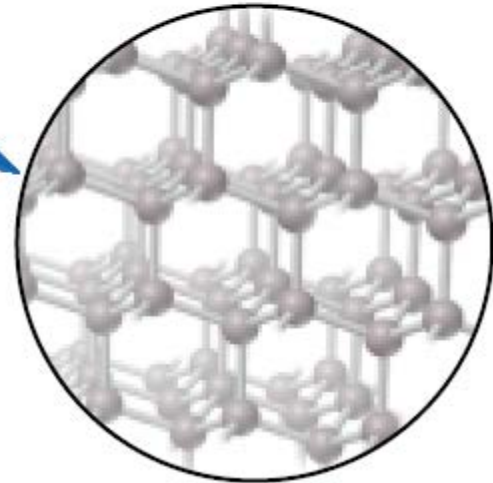
Ο άνθρακας υπάρχει σε πάνω από 40 γνωστές δομικές μορφές, μερικές κρυσταλλικές αλλά οι περισσότερες άμορφες, που ονομάζονται **αλλότροπα**.

Ο γραφίτης είναι το πιο κοινό, σταθερό αλλότροπο του άνθρακα που είναι κρυσταλλικό ομοιοπολικό δίκτυο και αποτελείται από δισδιάστατα στρώματα συμπυκνωμένων εξαμελών δακτυλίων. Το κάθε άτομο C είναι ενωμένο με τρία άλλα.

Στο διαμάντι, το οποίο είναι ένα στερεό ομοιοπολικού δικτύου, το κάθε άτομο C είναι ενωμένο με άλλα τέσσερα, σχηματίζοντας ένα τρισδιάστατο πλέγμα.



(a)



(b)

Διαγράμματα Φάσεων

28

Ένας παραστατικός τρόπος οπτικοποίησης των διαφόρων φάσεων μιας ουσίας, όπως αυτές εξαρτώνται από τη θερμοκρασία και την πίεση, είναι ένα **διάγραμμα φάσεων**.

Ένα τυπικό διάγραμμα φάσεων δείχνει ποια φάση είναι σταθερή σε ένα συγκεκριμένο συνδυασμό θερμοκρασίας - πίεσης.

Τριπλό σημείο ονομάζεται ένας συγκεκριμένος συνδυασμός θερμοκρασίας - πίεσης, όπου συνυπάρχουν και οι τρεις φάσεις μιας ουσίας.

Το τριπλό σημείο του νερού (συνύπαρξη πάγου, υγρού νερού και ατμών) για παράδειγμα είναι πίεση 6.0×10^{-3} atm και 0.0098 °C.

Διαγράμματα Φάσεων

29

Κανονικό σημείο τήξεως μιας ουσίας είναι η θερμοκρασία στην οποία συμβαίνει η τήξη, όταν η πίεση είναι 1 atm.

Κρίσιμο σημείο είναι όταν η θερμοκρασία έχει τέτοια τιμή, όπου πέρα απ' αυτήν ένα αέριο δεν μπορεί να υγροποιηθεί, ανεξαρτήτως της πίεσης· και η πίεση έχει τέτοια τιμή, πέραν της οποίας ένα υγρό δεν μπορεί ν' ατμοποιηθεί, ανεξαρτήτως της θερμοκρασίας. Για το νερό, αυτό συμβαίνει στους 374.4 °C και τις 217.7 atm.

Στο κρίσιμο σημείο μια ουσία δεν συμπεριφέρεται ούτε ως αέριο, ούτε ως υγρό, γι' αυτό και ουσίες που βρίσκονται υπό κρίσιμες συνθήκες ονομάζονται **υπεκρίσιμα ρευστά (supercritical fluids)**.

