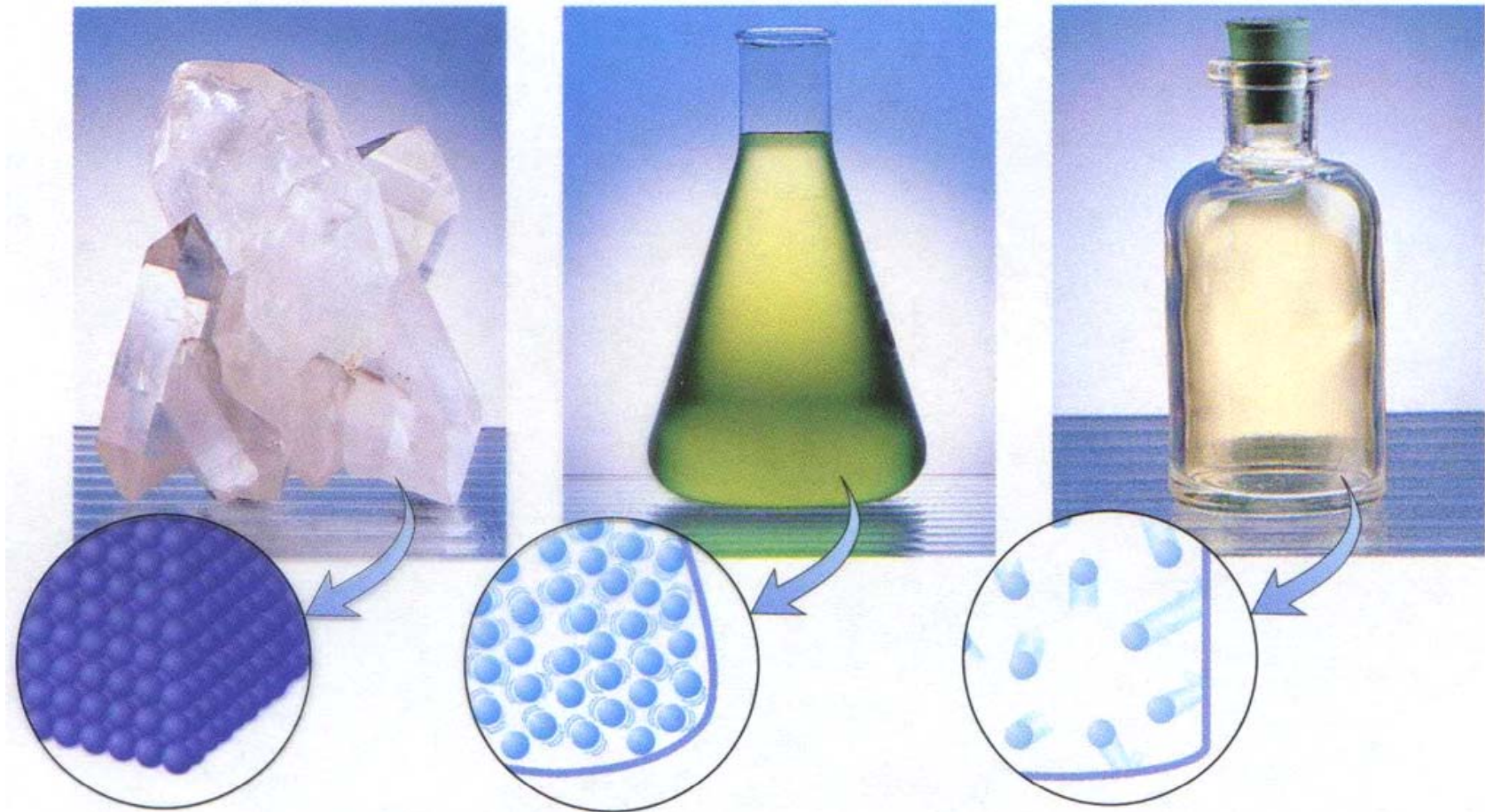
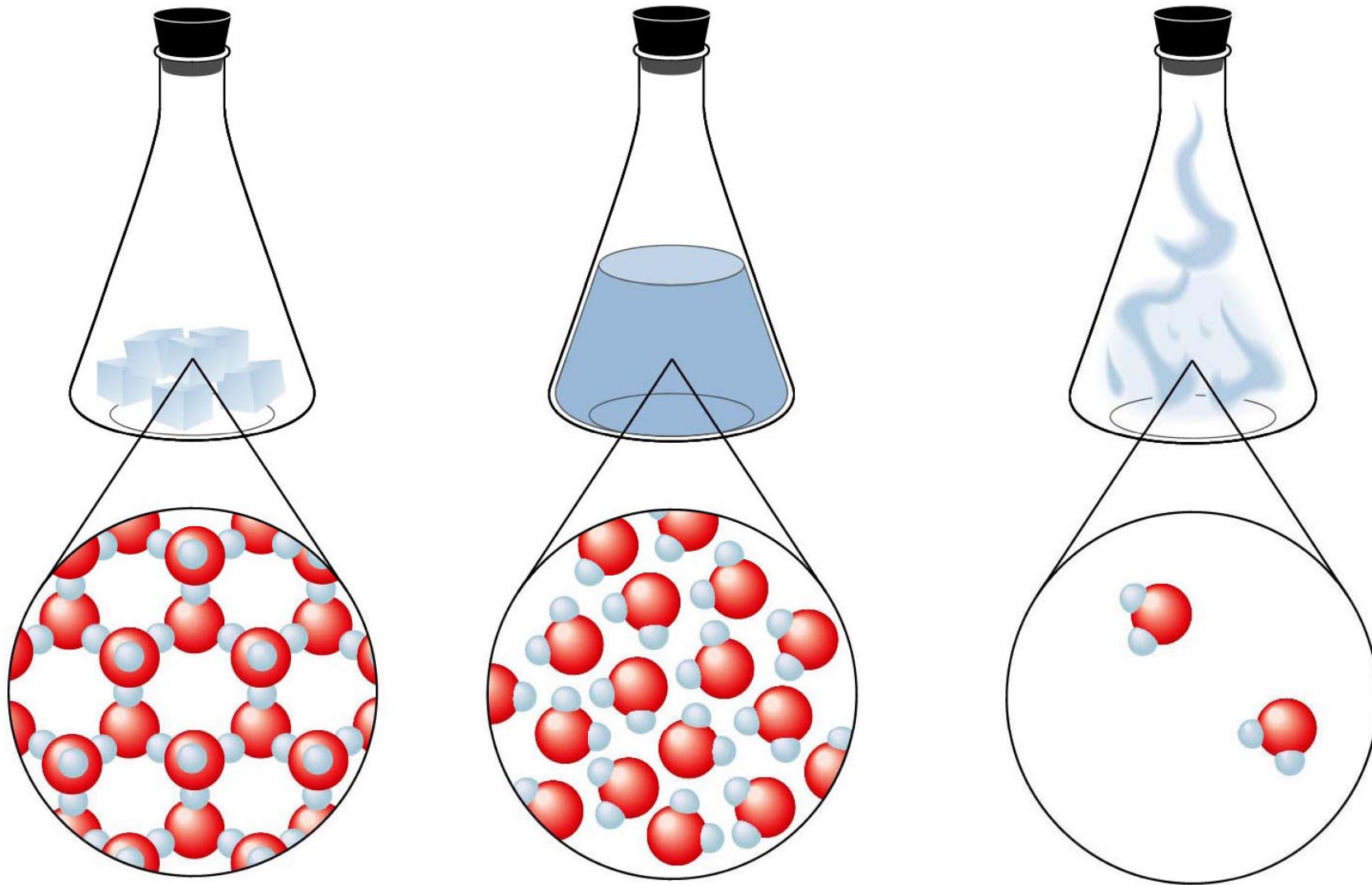


Οι Τρεις Καταστάσεις της Ύλης





- Τα στερεά και υγρά είναι ~ 1000 πυκνότερα από τα αέρια
 - Τα στερεά είναι $\sim 5-10\%$ πυκνότερα από τα υγρά
- Τα υγρά είναι ~ 10 φορές πιο συμπιεστά από τα στερεά
- Τα αέρια είναι ~ 100.000 φορές πιο συμπιεστά από τα στερεά

Ενδομοριακές / Διαμοριακές δυνάμεις

- Υποθέτοντας την ύπαρξη ελκτικών και απωστικών διαμοριακών δυνάμεων...
- είναι δυνατόν να εξηγήσουμε σχεδόν όλες τις ιδιότητες των στερεών, υγρών και αερίων
- Οι ενδομοριακές δυνάμεις είναι υπεύθυνες για την σταθερότητα των μορίων
- Οι διαμοριακές δυνάμεις είναι υπεύθυνες
 - για τις τρεις καταστάσεις της ύλης
 - για την μη ιδανική συμπεριφορά των αερίων
 - παίζουν σημαντικό ρόλο στον καθορισμό των φυσικών ιδιοτήτων
- Γενικά οι διαμοριακές δυνάμεις είναι πολύ ασθενέστερες σε σύγκριση με τους ομοιοπολικούς δεσμούς

Μεταξύ ουδέτερων μορίων υπάρχουν τρεις τύποι ελκτικών
δυνάμεων:

οι δυνάμεις διπόλου–διπόλου,

οι δυνάμεις διασποράς ή δυνάμεις London και

οι δυνάμεις δεσμών υδρογόνου.

■ Δυνάμεις αλληλεπίδρασης
μεταξύ μορίων

■ ιόντος / διπόλου

■ διπόλου / διπόλου









■ ιόντος / επαγόμενου
διπόλου

■ διπόλου /
επαγόμενου διπόλου

■ επαγόμενου διπόλου
/ επαγόμενου
διπόλου

Type of Interaction

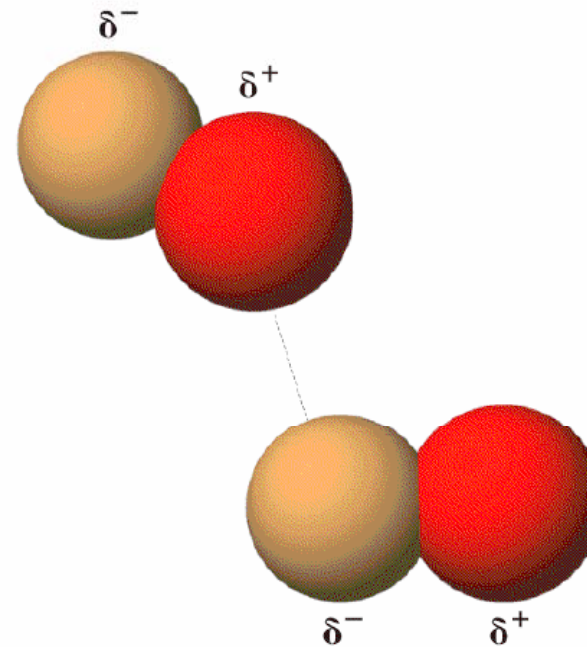
Principal Factors
Responsible for
Interaction Energy

Type of Interaction	Principal Factors Responsible for Interaction Energy
<p>Ion</p>  <p>Dipole</p> 	<p>Ion charge; dipole moment</p>
<p>Dipole (including hydrogen bonding)</p>  <p>Dipole</p> 	<p>Dipole moment</p>
<p>Dipole</p>  <p>Induced dipole</p> 	<p>Dipole moment, polarizability</p>
<p>Induced dipole</p>  <p>Induced dipole</p> 	<p>Polarizability</p>

Δυνάμεις διπόλου / διπόλου

(Dipole-dipole attraction)

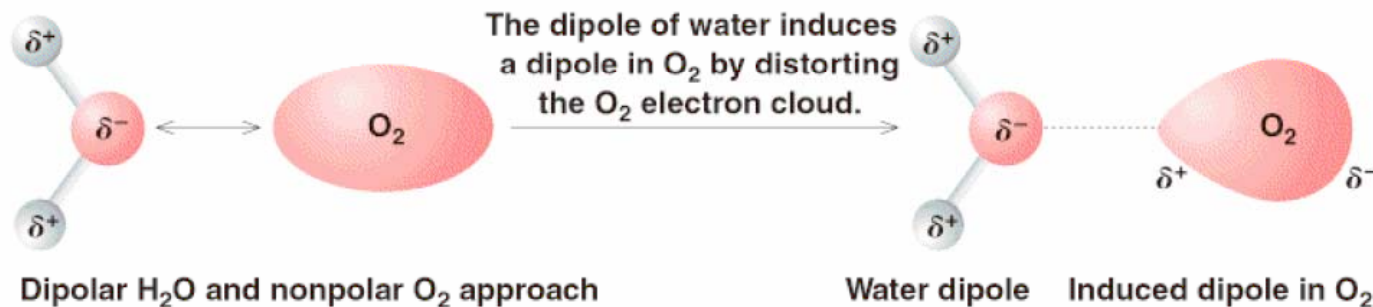
- Η δύναμη διπόλου-διπόλου είναι μια ελκτική διαμοριακή δύναμη που προκύπτει από την τάση πολικών μορίων να προσανατολίζονται με τέτοιο τρόπο ώστε το θετικό άκρο ενός μορίου να είναι κοντά στο αρνητικό άκρο ενός άλλου μορίου
- Η ισχύς της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης εξαρτάται από το μέγεθος της διπολικής ροπής



Δυνάμεις διασποράς ή δυνάμεις London

Δυνάμεις διπόλου /επαγόμενου διπόλου (Dipole/induced dipole interaction)

- Η *πολωσιμότητα (polarizability)* μας δίνει την έκταση της παραμόρφωσης του ηλεκτρονικού νέφους ενός ουδέτερου ατόμου ή μορίου.
 - Γενικά,
 - όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των e⁻ και
 - όσο πιο διάχυτο είναι το νέφος των e⁻, τόσο μεγαλύτερη θα είναι και η πολωσιμότητα.



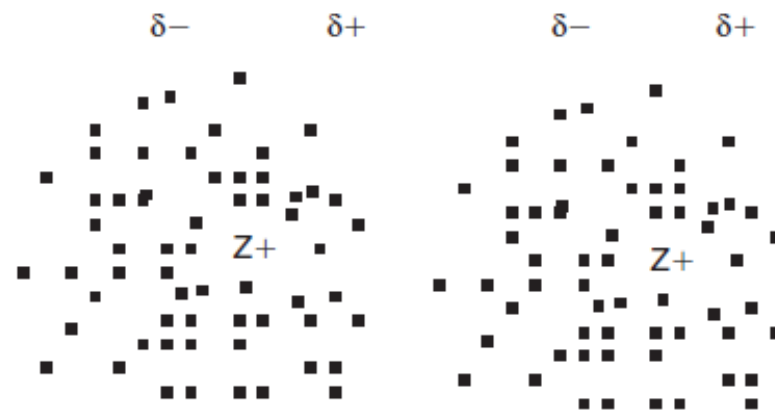
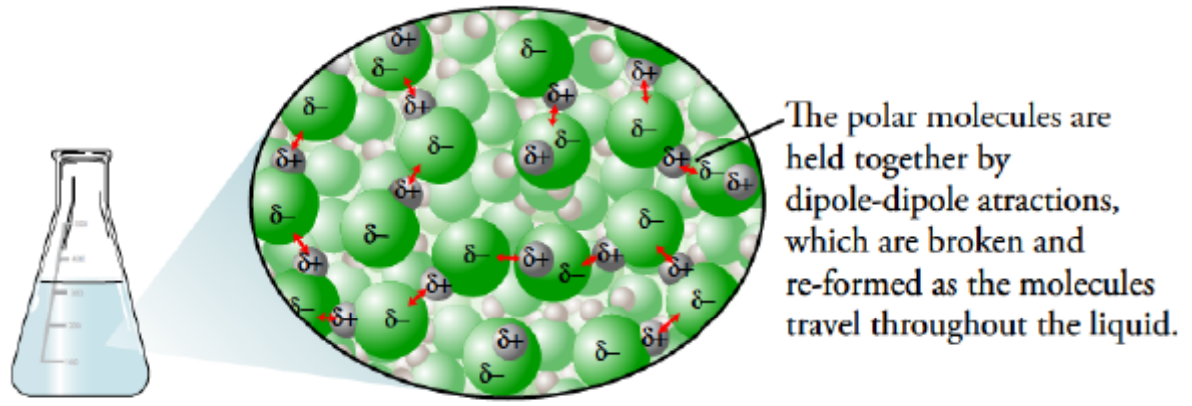
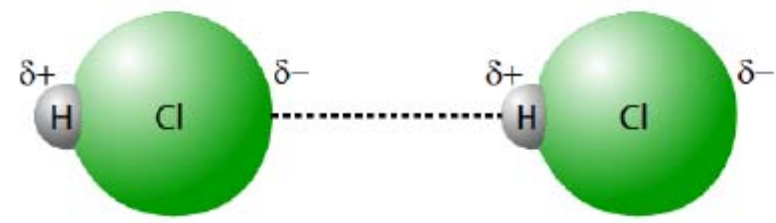


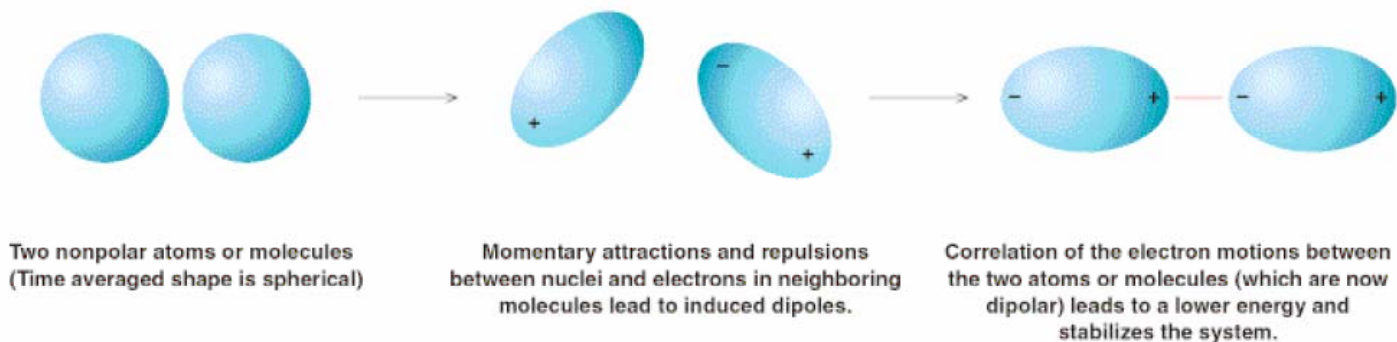
FIGURE 6.4 An instantaneous distribution of electrons that leads to polarity in two atoms. There will be a force of attraction between the atoms (or molecules) even though they do not have permanent polarity. The number of electrons and their ability to be moved will determine the magnitude of the attractive force.



Δυνάμεις διασποράς:

Ελκτικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ ουδέτερων και μη πολικών μορίων
(Induced dipole interaction)

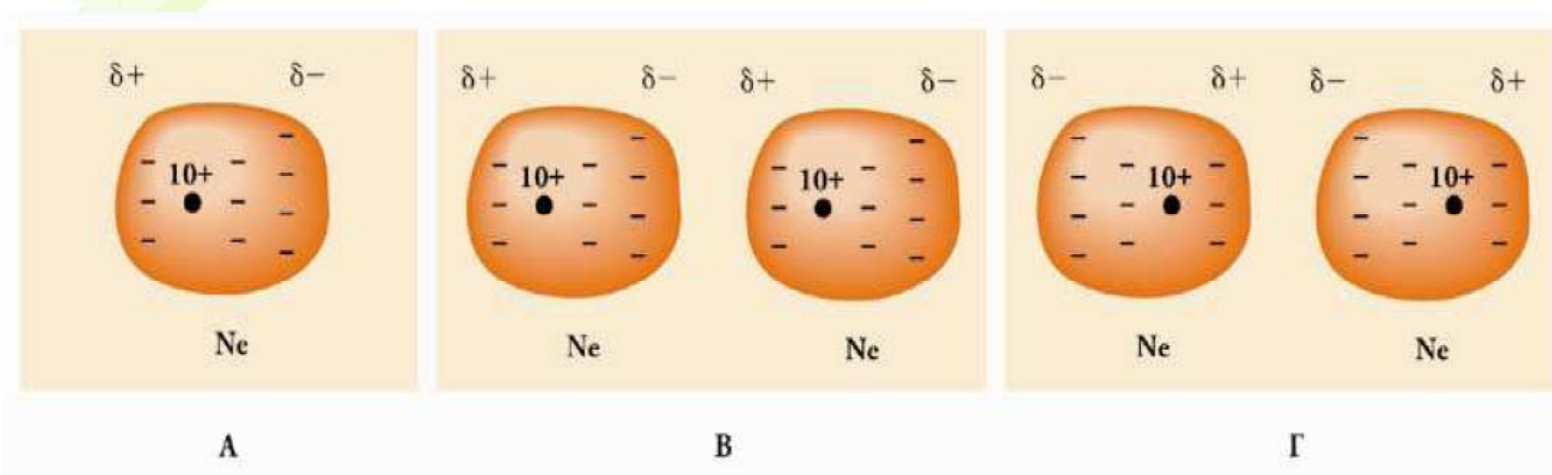
Η κβαντομηχανική ερμηνεία δόθηκε από τον Fritz London το 1930



*Fritz London (1900-1954) Γερμανός θεωρητικός φυσικός με κύρια συνεισφορά στην εξήγηση της υπεραγωγιμότητας του He.

Εμφανίζονται σε ΟΛΑ τα μόρια, πολικά και μη!!!

Δυνάμεις London ή δυνάμεις διασποράς (σε μη πολικά μόρια)



τα ηλεκτρόνια βρίσκονται σε διαρκή κίνηση,
η κίνηση των ηλεκτρονίων του ενός ατόμου
επηρεάζει την κίνηση των ηλεκτρονίων του άλλου

με αποτέλεσμα:

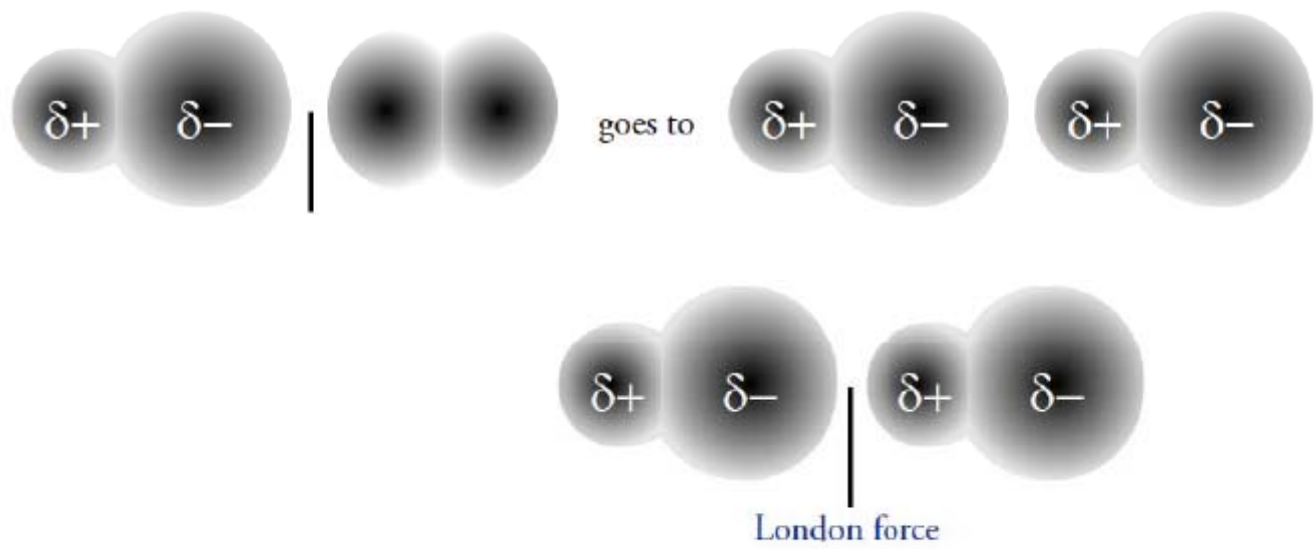
τα στιγμιαία δίπολα των ατόμων τείνουν να αλλάζουν ταυτόχρονα

Οι δυνάμεις London ή δυνάμεις διασποράς είναι ασθενείς ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων οι οποίες προκύπτουν από τα μικρά στιγμιαία δίπολα λόγω αλλαγής θέσης των e^-



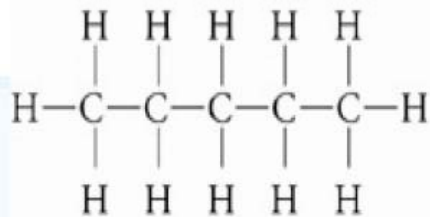
Increasing size of molecules leads to increasing strengths of London forces.

Gas	9 F 18.9984
Gas	17 Cl 35.4527
Liquid	35 Br 79.904
Solid	53 I 126.9045

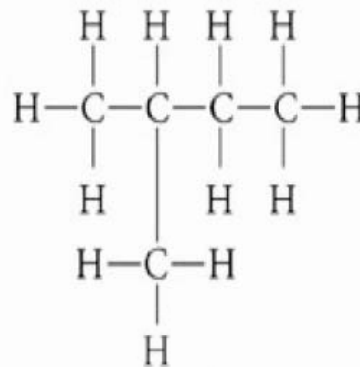


Δυνάμεις London ή δυνάμεις διασποράς

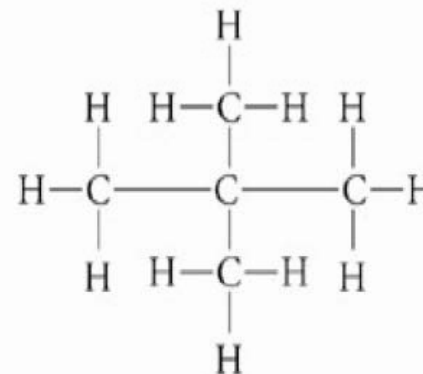
οι δυνάμεις London τείνουν να μεγαλώνουν με το μοριακό βάρος...



πεντάνιο



ισοπεντάνιο



νεοπεντάνιο



25,8kJ/mol 24,7kJ/mol 23,8kJ/mol

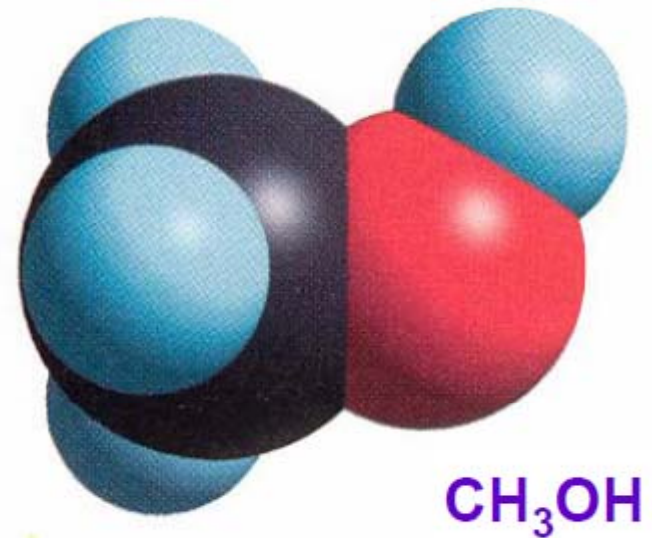
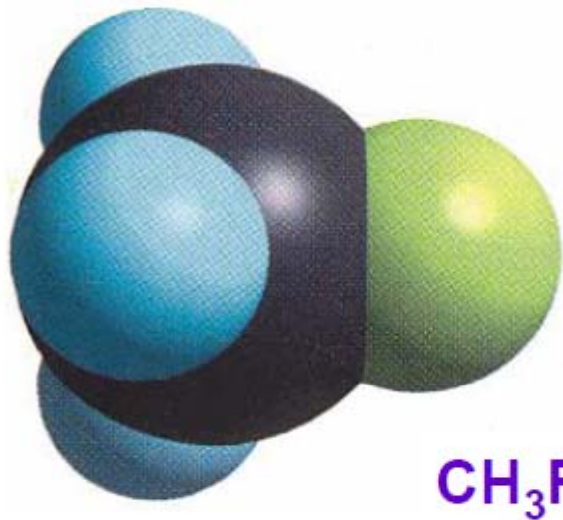
θερμότητες εξάτμησης

Όσο πιο συμπαγές ένα μόριο, τόσο μικρότερες οι δυνάμεις London

Σύγκριση ιδιοτήτων φθορομεθανίου, CH_3F , και μεθανόλης, CH_3OH

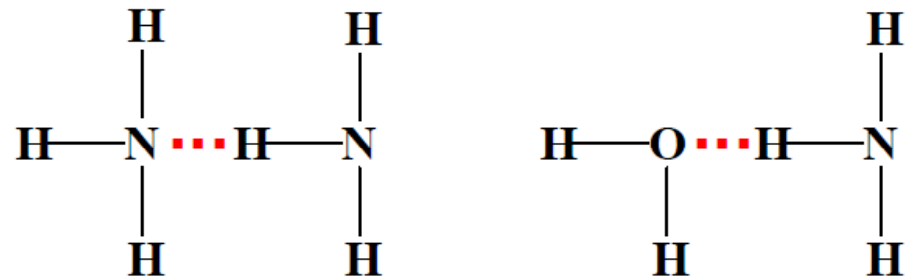
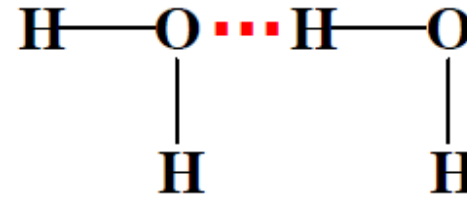
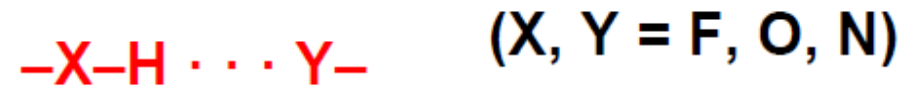
CH_3F : MB 34, $\mu = 1,81 \text{ D}$, $\sigma.\zeta. -78^\circ\text{C}$

CH_3OH : MB 32, $\mu = 1,70 \text{ D}$, $\sigma.\zeta. 65^\circ\text{C}$

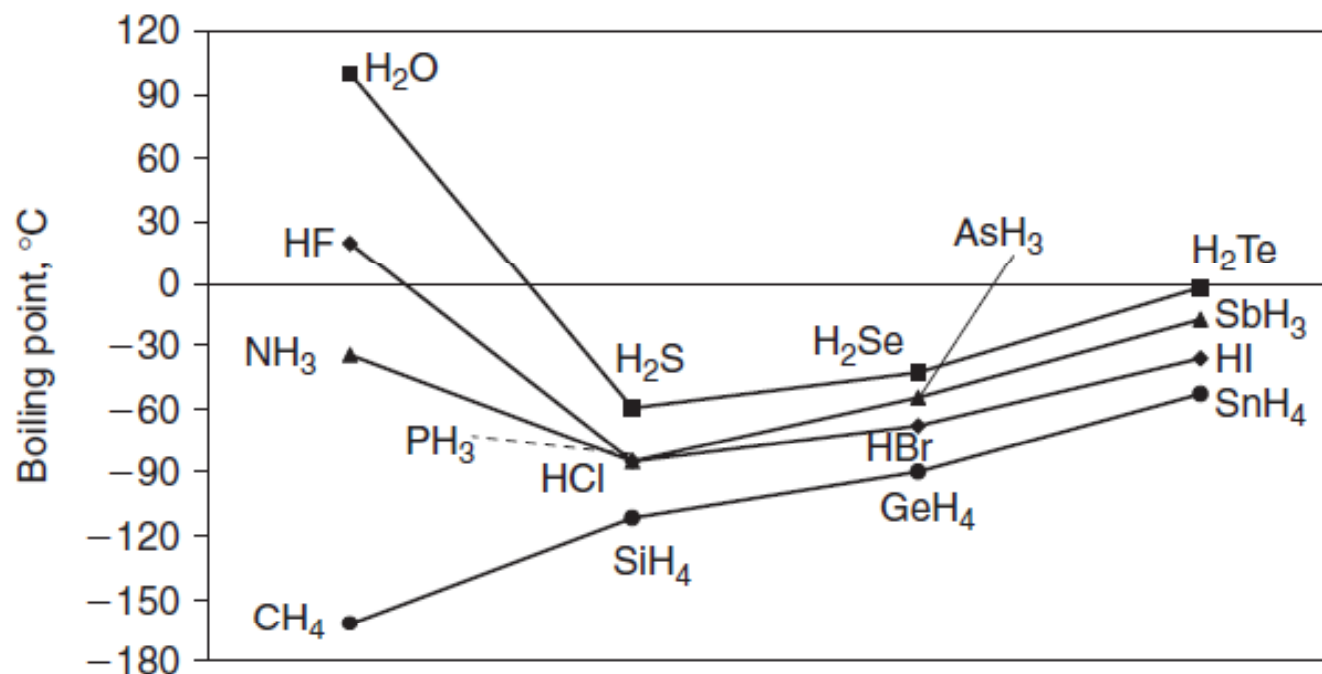


Δεσμός Υδρογόνου

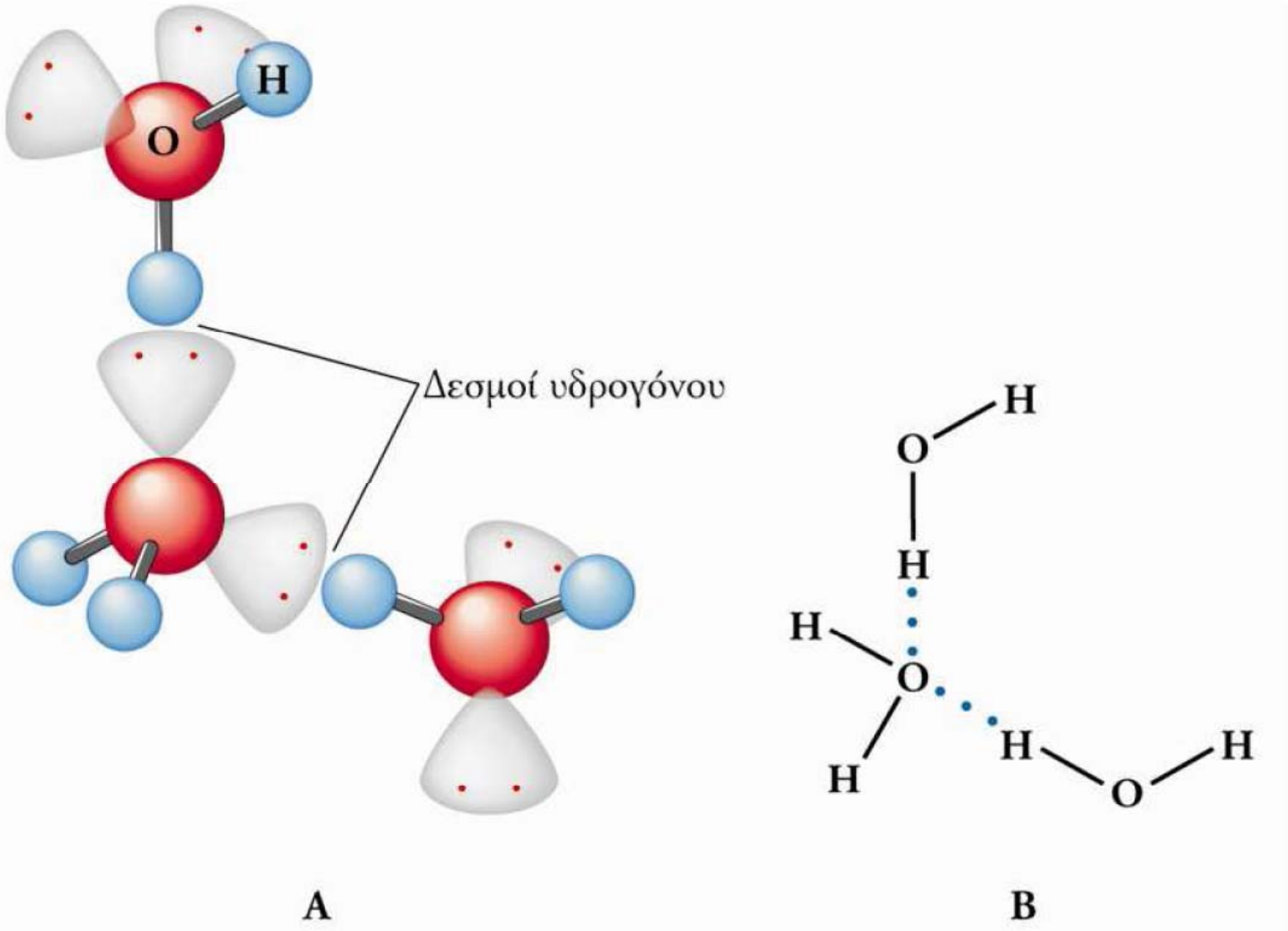
- **Δεσμός υδρογόνου:** είναι η ελκτική αλληλεπίδραση μεταξύ διπόλων όταν
 - το **θετικό άκρο** του ενός διπόλου είναι ένα **άτομο υδρογόνου** ενωμένο με ένα άτομο υψηλής ηλεκτραρνητικότητας, $A = O, N$ ή F , και
 - το **αρνητικό άκρο** του άλλου διπόλου είναι ένα **άτομο που φέρει μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων**, $B = O, N$ ή F
 $A-H \cdots B \quad A, B = N, O, F$
- Η ισχύς του δεσμού υδρογόνου είναι περίπου $2-5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$
 - για το νερό, είναι $5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$



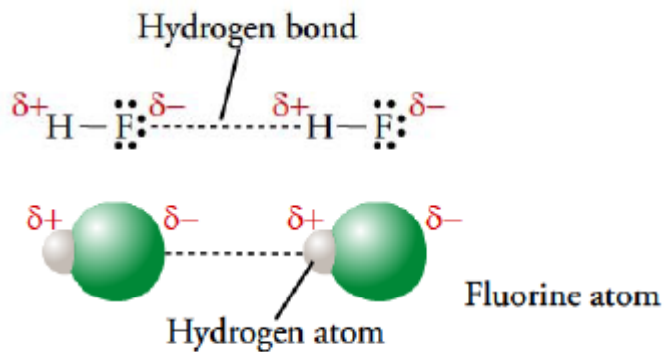
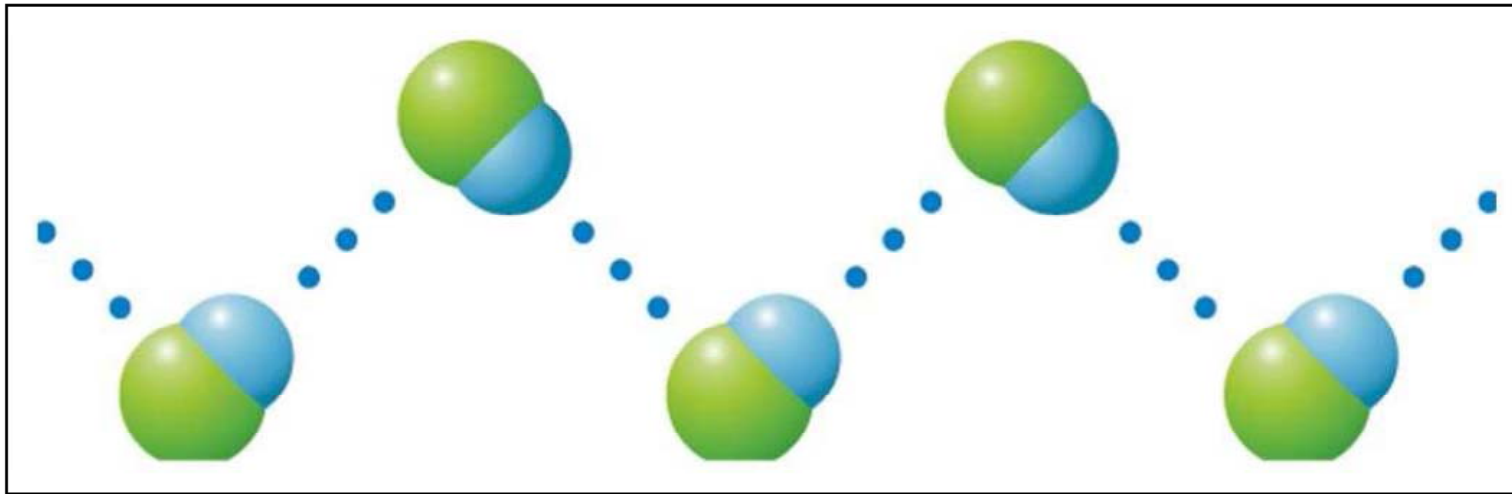
Σημείο ζέσεως έναντι μοριακού βάρους υδριδίων



■ FIGURE 6.8 Boiling points of hydrides of groups IVA, VA, VIA, and VIIA.

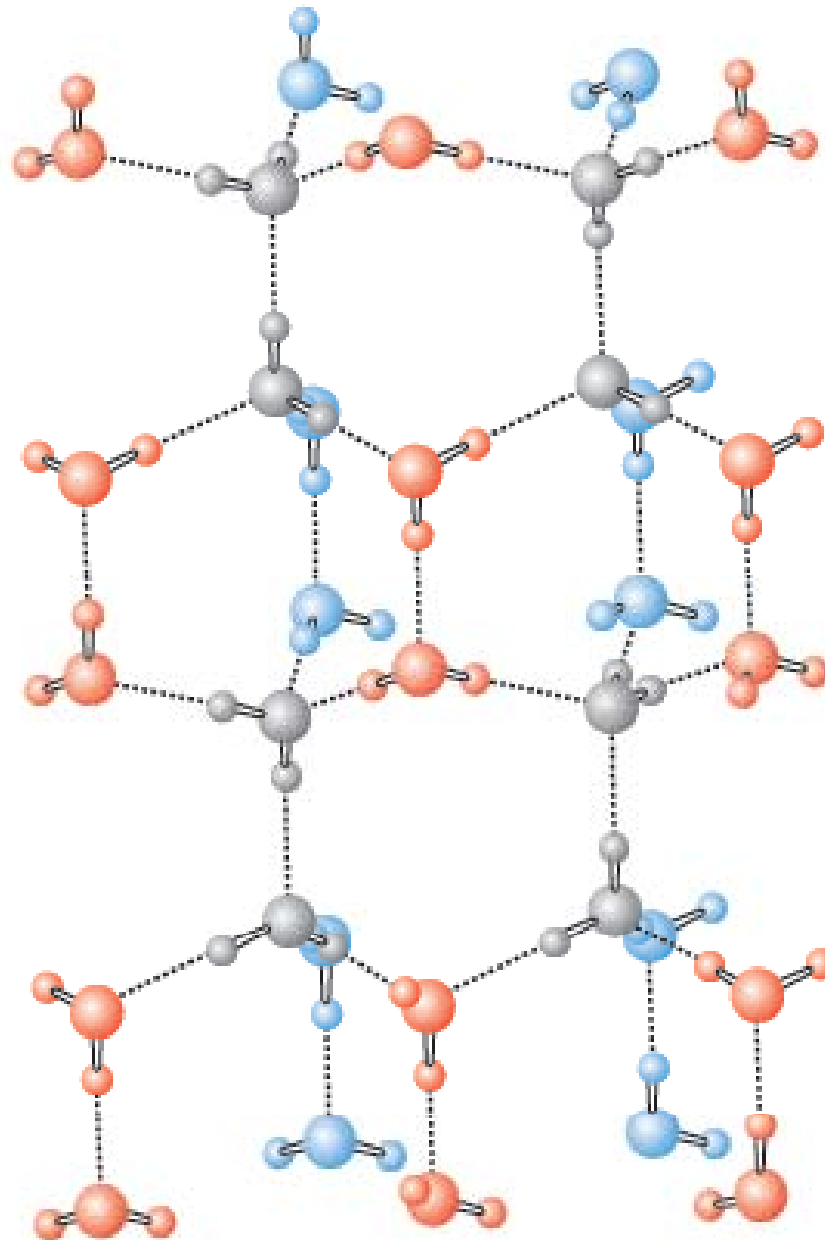


Zigzag διευθέτηση των δεσμών H στο HF



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 ($19,5^\circ \text{C}$), ενώ χωρίς τους δεσμούς υδρογόνου το υγρό HF θα είχε κανονικό σημείο ζέσεως χαμηλότερο από -100°C !!!



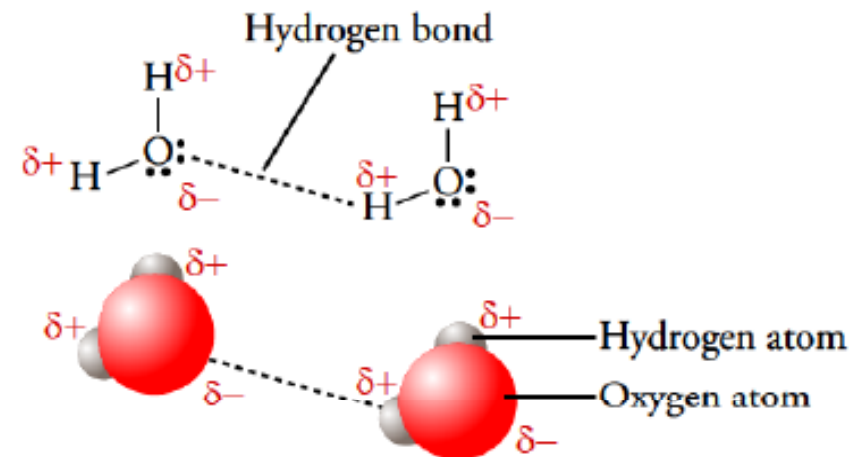
Κάθε άτομο Ο
συνδέεται με 4
άτομα Η.

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

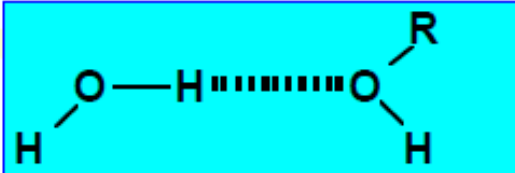
Σύγκριση Πάγου και Νερού

Δεσμός-Η και δυναμική

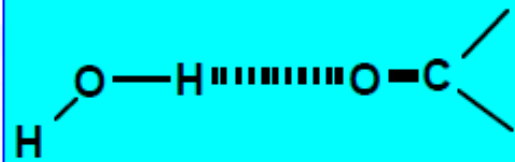
- **Πάγος:** 4 δεσμοί-Η ανά μόριο νερού
- **Νερό:** 2.3 δεσμοί-Η ανά μόριο νερού
- **Πάγος:** διάρκεια ζωής δεσμού-Η περίπου 10 μ s
- **Νερό:** διάρκεια ζωής δεσμού-Η περίπου 10 ps



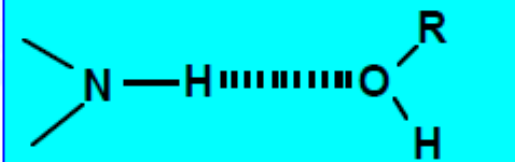
Δεσμός Υδρογόνου



Water and a hydroxyl group



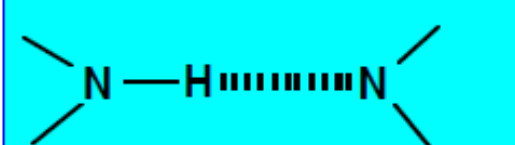
Water and the carbonyl group of an aldehyde, ketone, carboxylic acid, ester, or amide



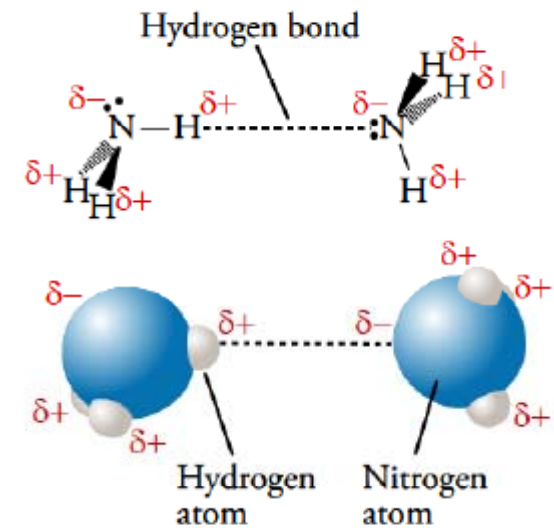
An amine and a hydroxyl group



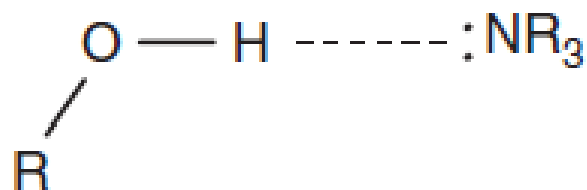
An amine and a carbonyl group



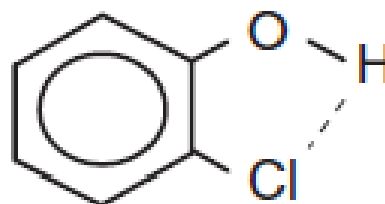
An amine and another nitrogen-containing compound



Important in proteins and nucleic acids

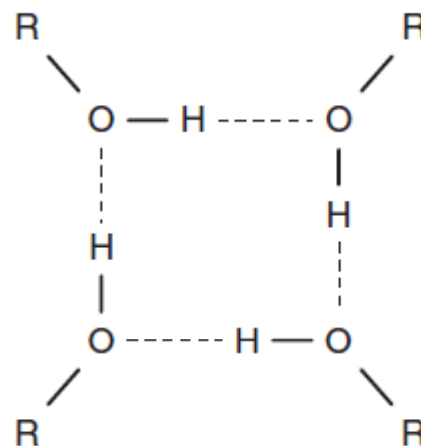
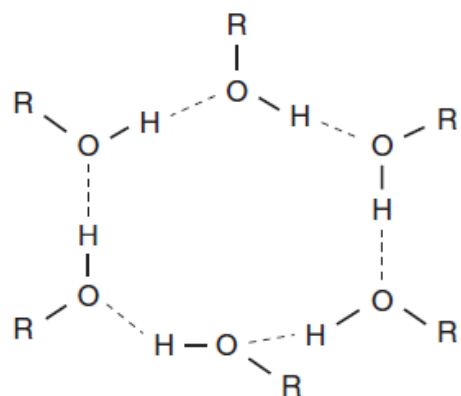
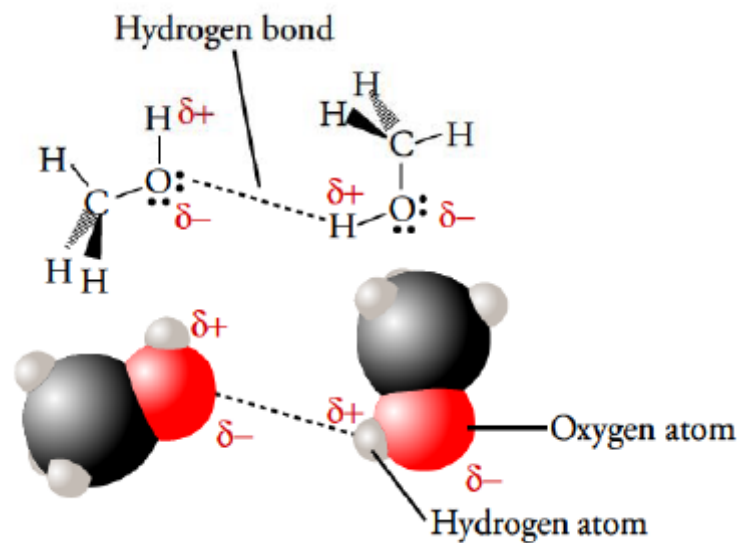


Intermolecular

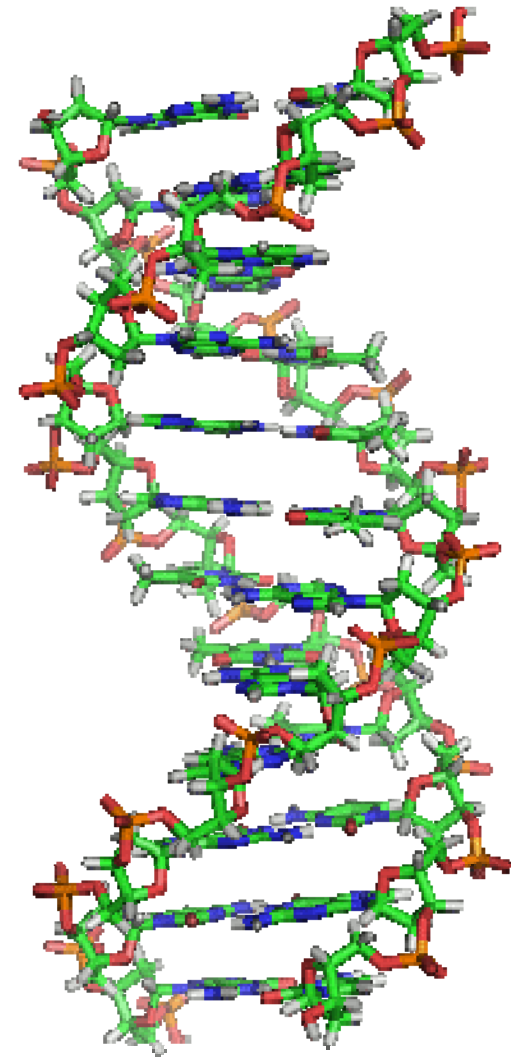
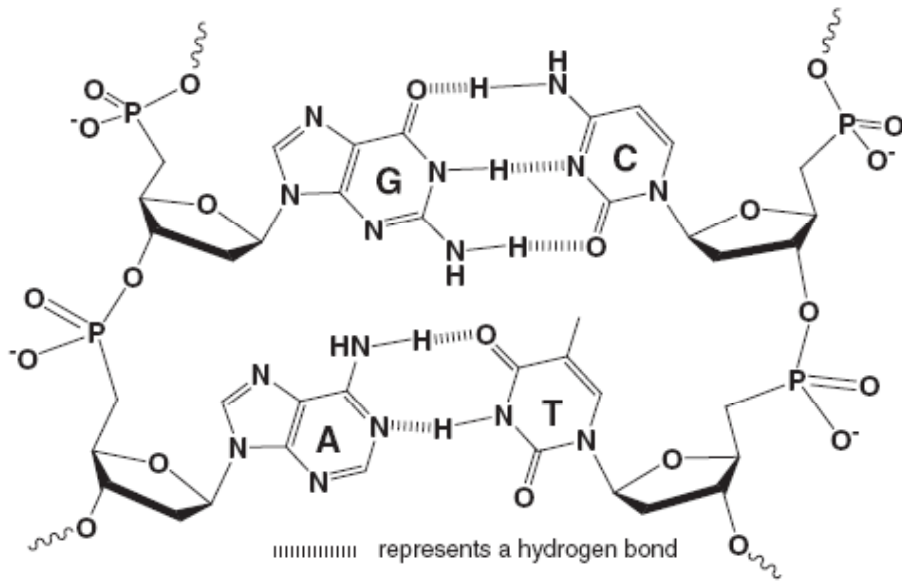


Intramolecular

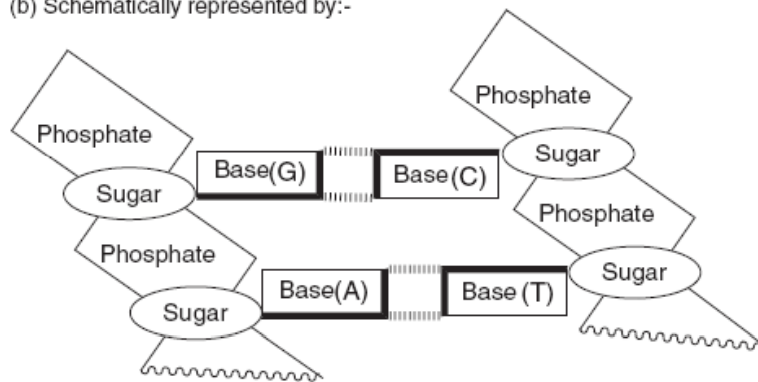
Association of alcohols in the liquid state occurs with the formation of several types of species including chains,



(a) The Structure of DNA



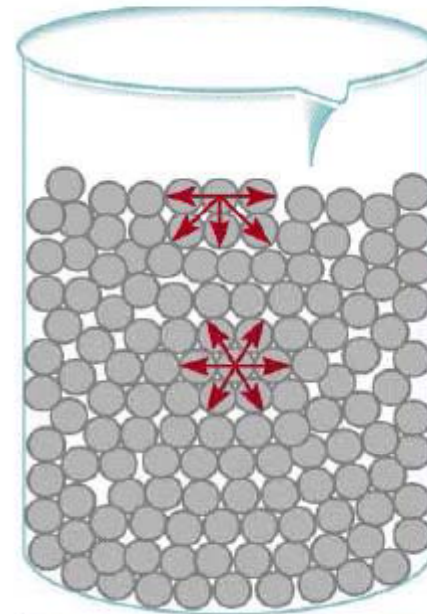
(b) Schematically represented by:-



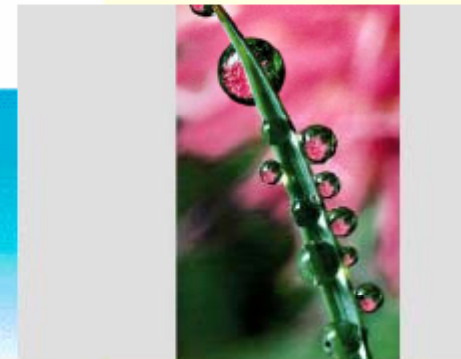
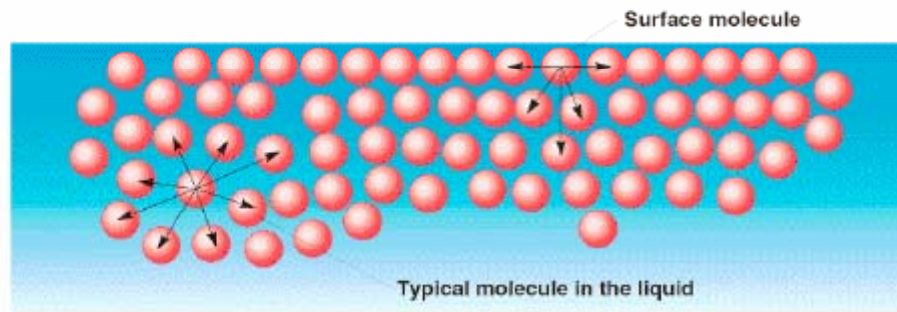
The structure of DNA showing (a) the complementary base pairing of the bases, Adenine with Thymine and Guanine with Cytosine and (b) a schematic representation of the 'double strand' structure

Επιφανειακή Τάση (Surface Tension)

- Η επιφανειακή τάση ενός υγρού ορίζεται σαν το ποσό της ενέργειας που απαιτείται για να αυξήσουμε το εμβαδόν της επιφάνειας ενός υγρού κατά μια μονάδα.
 - Μεγάλη σε μόρια με ισχυρές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις
- Δυνάμεις συνοχής: αναφέρονται σε διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ παρόμοιων μορίων.
- Δυνάμεις συνάφειας: αναφέρονται σε διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ διαφορετικών μορίων.

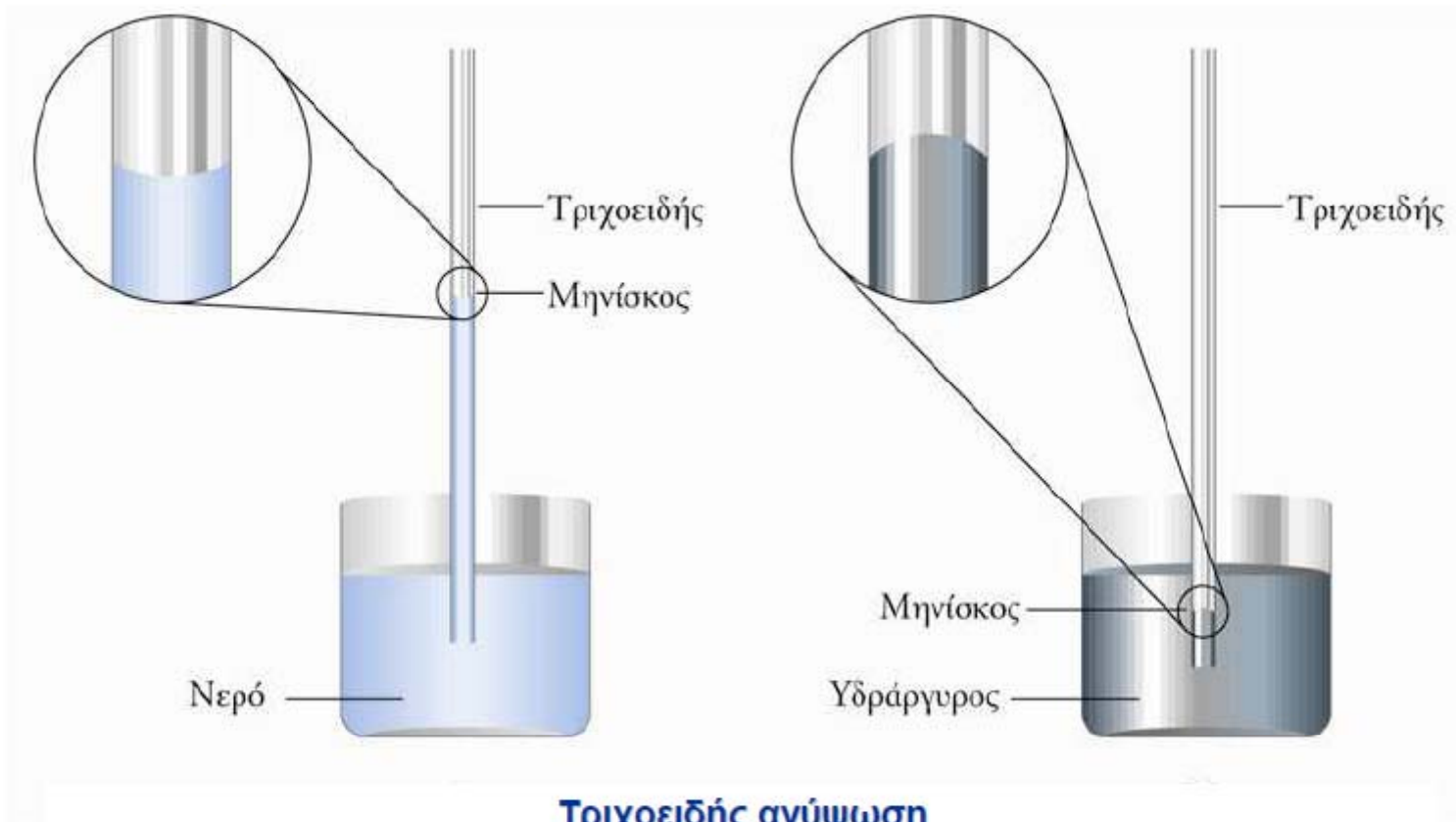


Επιφανειακή Τάση (Surface Tension)



Το μόριο στην επιφάνεια του υγρού έλκεται μονόπλευρα, ενώ το μόριο στο εσωτερικό του υγρού έλκεται ομοιόμορφα





Τριχοειδής ανύψωση

είναι ένα φαινόμενο σχετιζόμενο με την επιφανειακή τάση

... η έλξη μεταξύ των ατόμων του υδραργύρου είναι μεγαλύτερη από την έλξη μεταξύ ατόμων υδραργύρου και γυαλιού σε αντίθεση με την περίπτωση νερού και γυαλιού.

Ιξώδες (Viscosity)

Ιξώδες είναι η αντίσταση στη ροή που παρουσιάζουν όλα τα υγρά και τα αέρια

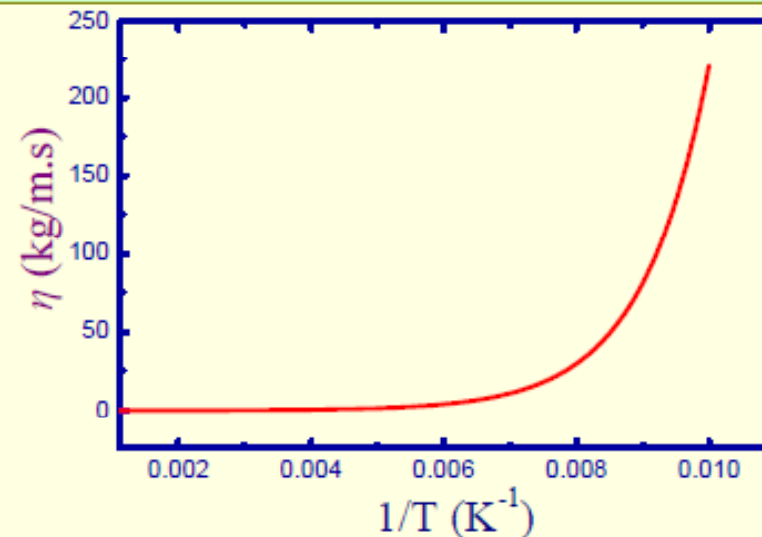
➤ μετρείται με τον χρόνο που χρειάζεται να τρέξει μια δεδομένη ποσότητα του υγρού μέσα από έναν τριχοειδή σωλήνα ή

➤ από τον χρόνο που χρειάζεται μια ασάλινη σφαίρα δεδομένης ακτίνας για να πέσει μέσα από μια στήλη υγρού



Ιξώδες (Viscosity)

- Το ιξώδες (η) ενός αερίου ή υγρού ορίζεται σαν το μέτρο της αντίστασης του αερίου ή υγρού στη ροή.
 - Μεγάλο σε μόρια με ισχυρές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις π.χ. γλυκερόλη
 - Το ιξώδες μειώνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία.



Ιδιότητες των υγρών

Το **ιξώδες** (η) ενός αερίου ή υγρού ορίζεται σαν το μέτρο της αντίστασης του αερίου ή υγρού στη ροή

Ιξώδες στους 20°C

Liquid	Viscosity (N s/m ²)*
Acetone (C ₃ H ₆ O)	3.16×10^{-4}
Benzene (C ₆ H ₆)	6.25×10^{-4}
Blood	4×10^{-3}
Carbon tetrachloride (CCl ₄)	9.69×10^{-4}
Ethanol (C ₂ H ₅ OH)	1.20×10^{-3}
Diethyl ether (C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅)	2.33×10^{-4}
Glycerol (C ₃ H ₈ O ₃)	1.49
Mercury (Hg)	1.55×10^{-3}
Water (H ₂ O)	1.01×10^{-3}

* The SI units of viscosity are newton-second per meter squared.

Ισχυρές
διαμοριακές
δυνάμεις

Μεγάλο
ιξώδες

Ιδιότητες μερικών υγρών

Ουσία	Μοριακή μάζα (amu)	Επιφανειακή τάση (J/m^2)	Ιξώδες (Ns/m^2)	Τάση ατμών (mm Hg)
H_2O	18	$7,3 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^1$
CO_2	44	$1,2 \times 10^{-3}$	$7,1 \times 10^{-5}$	$4,3 \times 10^4$
C_5H_{12}	72	$1,6 \times 10^{-2}$	$2,4 \times 10^{-4}$	$4,4 \times 10^2$
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	92	$6,3 \times 10^{-2}$	$1,5 \times 10^0$	$1,6 \times 10^{-4}$
CHCl_3	119	$2,7 \times 10^{-2}$	$5,8 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^2$
CCl_4	154	$2,7 \times 10^{-2}$	$9,7 \times 10^{-4}$	$8,7 \times 10^1$
CHBr_3	253	$4,2 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-4}$	$3,9 \times 10^0$

- 1) Ποιά από τα παρακάτω μόρια είναι μόνιμα δίπολα? HgCl_2 , SiCl_2 , SeCl_2 , SbCl_5 , $\text{Te}(\text{OH})_6$?
- 2) NH_3 , NH_2OH , CH_3OH , H_2CO : Πως αυξάνει η δ /τα τους στο H_2O ?
- 3) $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ σ.ζ.= 117°C , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ σ.ζ.= 49°C . Γιατί?
- 4) Κατατάξτε τα μόρια κατά σειρά αυξανόμενης μ :
 - i) HCl , HF , HI , HBr
 - ii) PH_3 , NH_3 , AsH_3
 - iii) H_2O , H_2S , H_2Te , H_2Se
- 5)
 - i) OF_2 $\mu = 1.001 \times 10^{-30}$ D, BeF_2 $\mu = 0$
 - ii) PF_3 $\mu = 3.438 \times 10^{-30}$ D, BeF_3 $\mu = 0$
 - iii) SF_4 $\mu = 2.103 \times 10^{-30}$ D , SnF_4 $\mu = 0$
- 6) $\mu_{\text{NH}_3} > \mu_{\text{NF}_3}$, $\mu_{\text{PH}_3} < \mu_{\text{PF}_3}$. Γιατί? $\chi_{\text{N}} = 3.0$, $\chi_{\text{H}} = 2.1$, $\chi_{\text{P}} = 2.1$, $\chi_{\text{F}} = 4.0$
- 7) Πως μπορούν να βοηθήσουν μετρήσεις μ στον προσδιορισμό της θέσης των Cl στο μόριο PCl_2F_3 ?
- 8) Γιατί τα σημεία τήξεως των αλογόνων αυξάνουν κατά τη σειρά:
 $\text{I}_2 > \text{Br}_2 > \text{Cl}_2 > \text{F}_2$?