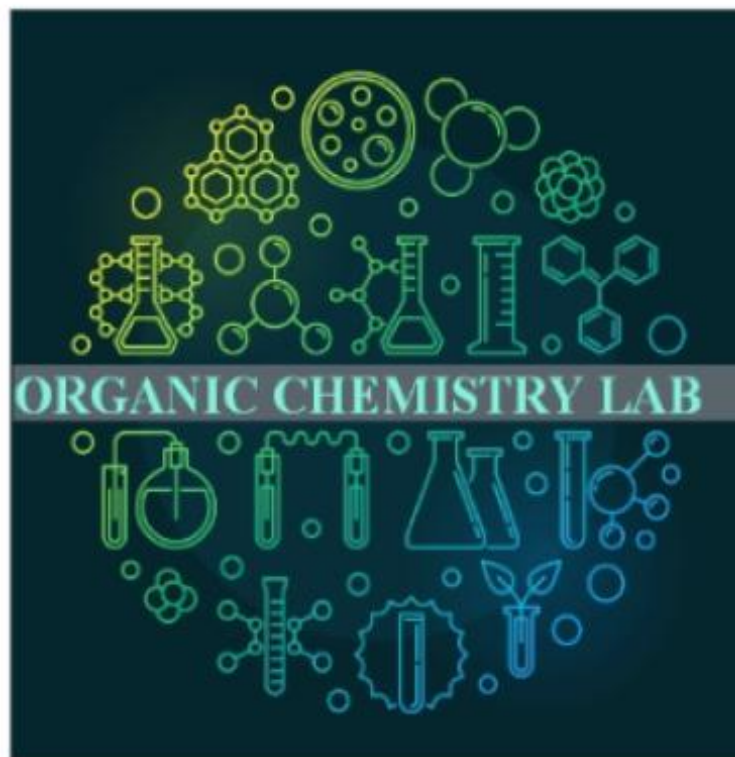


# Εργαστήριο Οργανικής Χημείας Ι

## Εργαστηριακή άσκηση

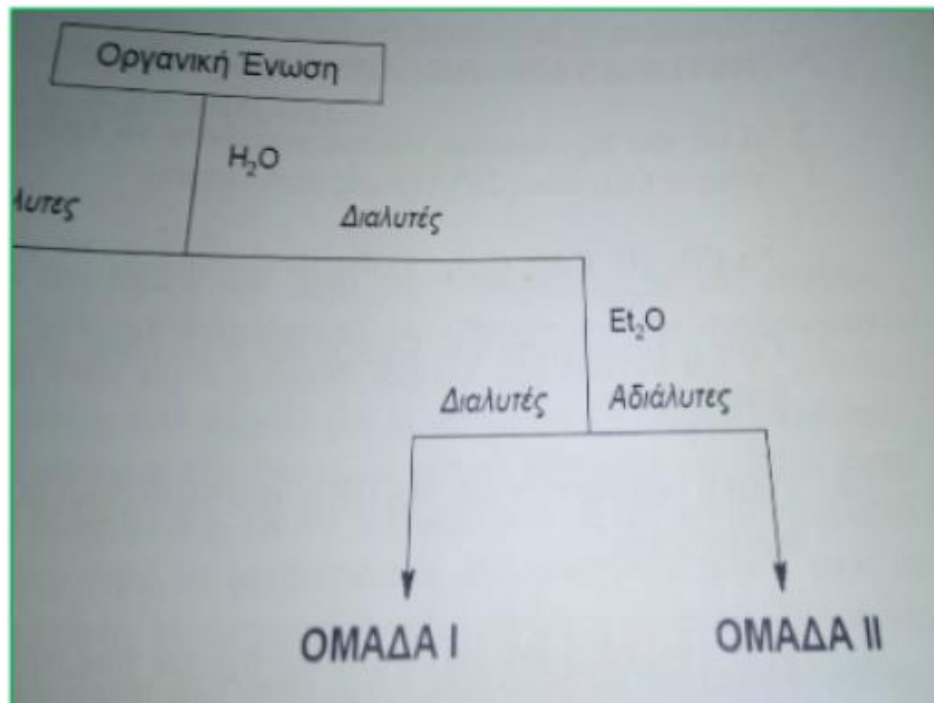


Διαλυτότητα Οργανικών ενώσεων

# 1. Πειραματικός έλεγχος διαλυτότητας

Σε καθαρούς μικρούς δοκιμαστικούς σωλήνες μεταφέρουμε **0,1 gr** από τις εξεταζόμενες ουσίες **A, B, Γ, Δ**.

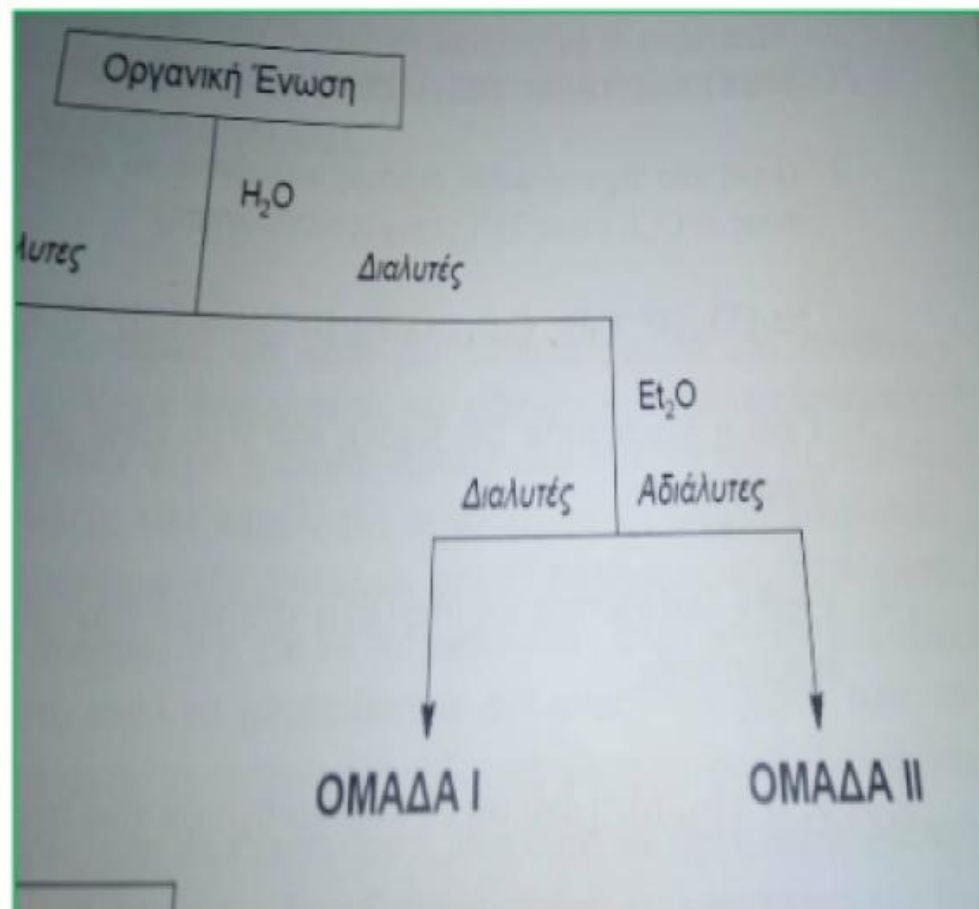
- Κάθε φορά προσθέτουμε **3 ml** από τον διαλύτη ελέγχου σε θερμοκρασία δωματίου
- Ανακινούμε με προσοχή και ελέγχουμε εάν υπάρχει διαλυτοποίηση
- Παρατηρούμε επίσης, αν η διαδικασία είναι **ενδόθερμη ή εξώθερμη**, αν το διάλυμα **χρωματίζεται** ή αν υπάρχει **έκλυση αερίου**



## Διαλυτότητα στο νερό

1. Απαραίτητη η παρουσία χαρακτηριστικής ομάδας που να δίνει δεσμούς H
2. Μικρή ανθρακική αλυσίδα
3. Άλατα Na και K οργανικών ενώσεων διαλυτά λόγω ιόν-δίπολο

# 1. Πειραματικός έλεγχος διαλυτότητας



## Διαλυτότητα στον διαιθυλαιθέρα (παρόμοια ακετόνη)

Διαλύονται οι περισσότερες οργανικές ενώσεις

Στερεές με μεγάλα σημεία τήξης (άλατα η μεγαλομόρια)

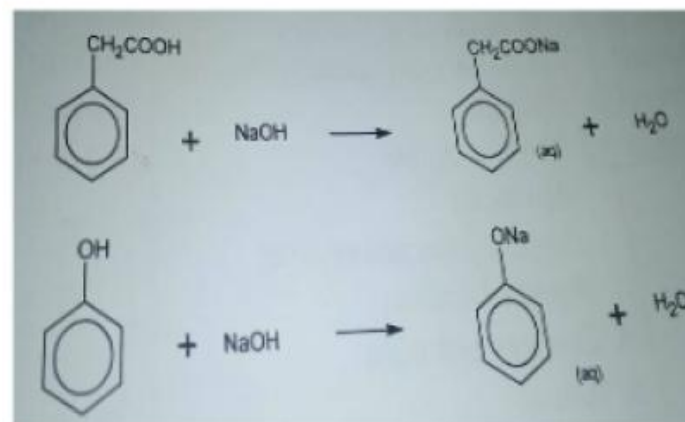
→ αδιάλυτες

# 1. Πειραματικός έλεγχος διαλυτότητας

## Διαλυτότητα στο NaOH 5% w/v

Παρουσία χαρακτηριστικής ομάδας με όξινο χαρακτήρα οδηγεί σε διαλυτοποίηση

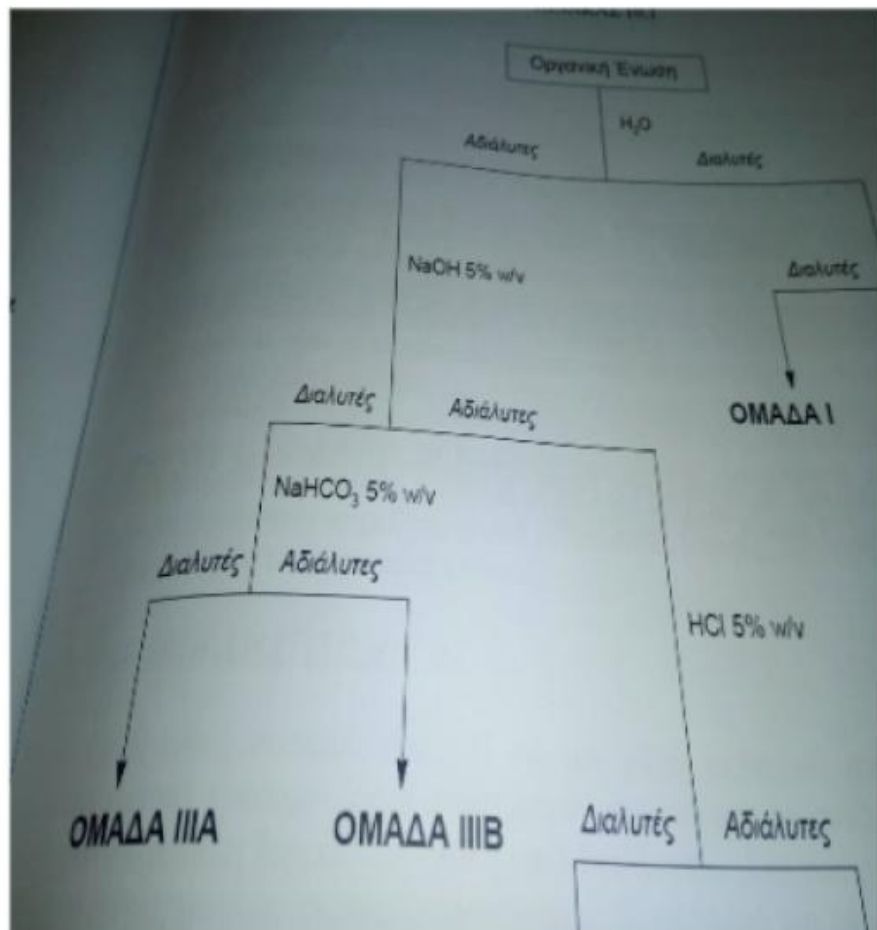
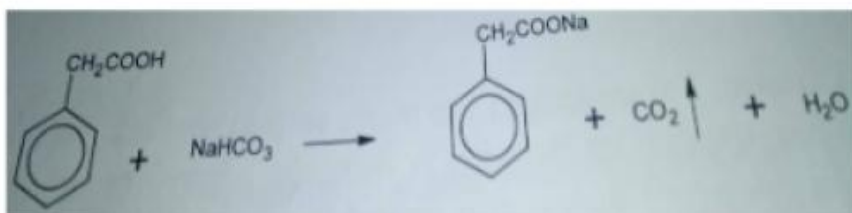
Πχ καρβοξυλικά οξέα, φαινόλες



## Διαλυτότητα στο $\text{NaHCO}_3$ 5% w/v

Παρουσία χαρακτηριστικής ομάδας με έντονο όξινο χαρακτήρα οδηγεί σε διαλυτοποίηση

Πχ καρβοξυλικά οξέα, σουλφονικά οξέα

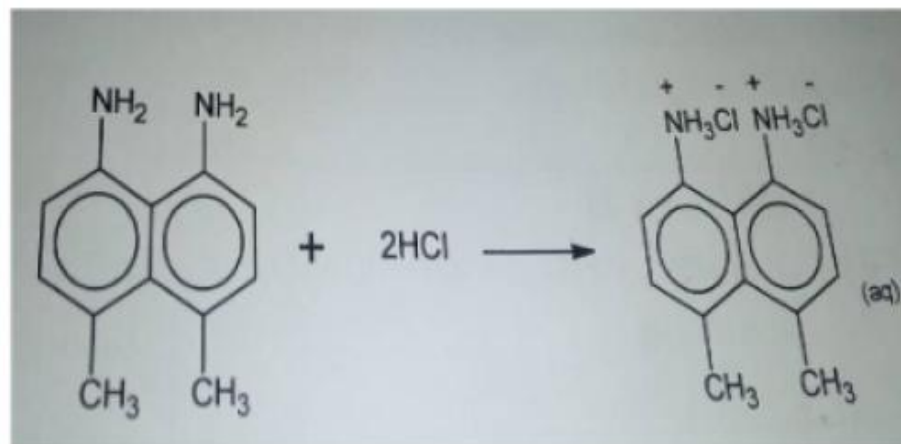


# 1. Πειραματικός έλεγχος διαλυτότητας

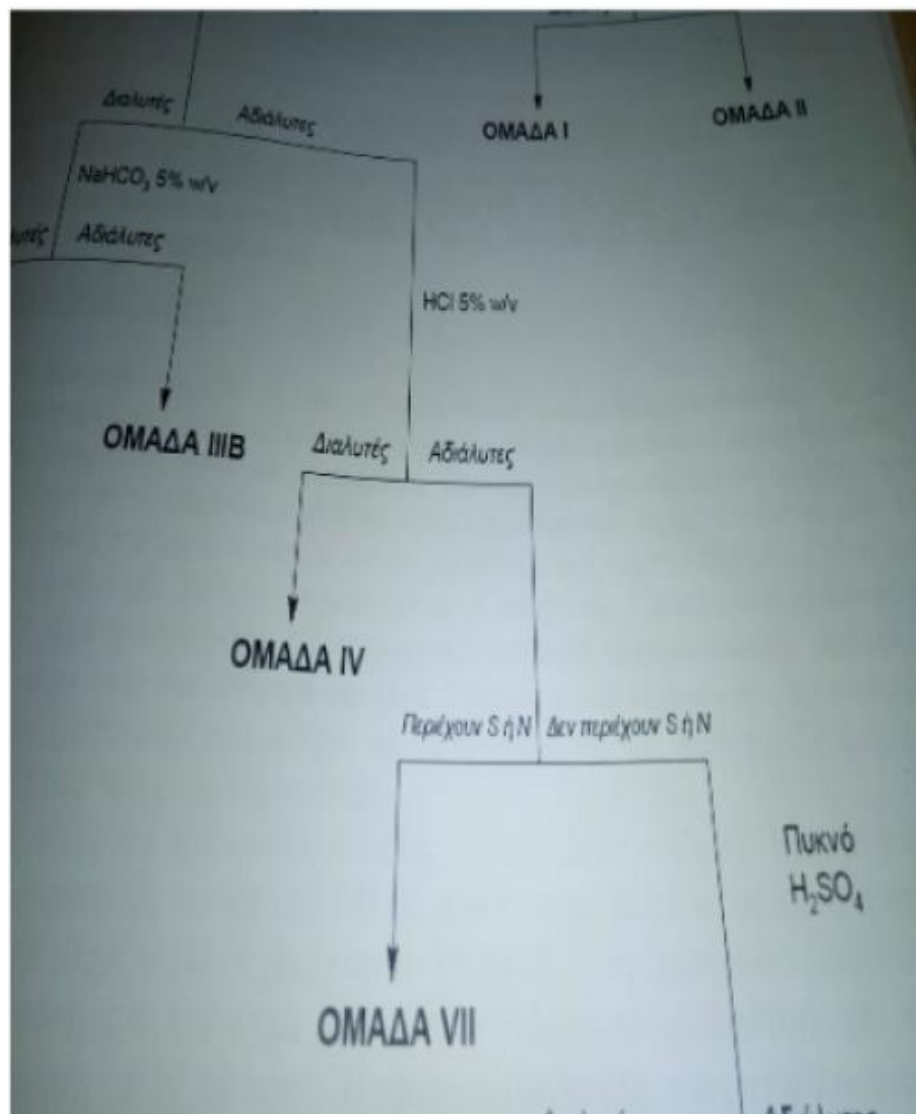
## Διαλυτότητα στο HCl 5% w/v

Παρουσία χαρακτηριστικής ομάδας με έντονο βασικό χαρακτήρα οδηγεί σε διαλυτοποίηση

Πχ αλκυλαμίνες ή αρωματικές αμίνες



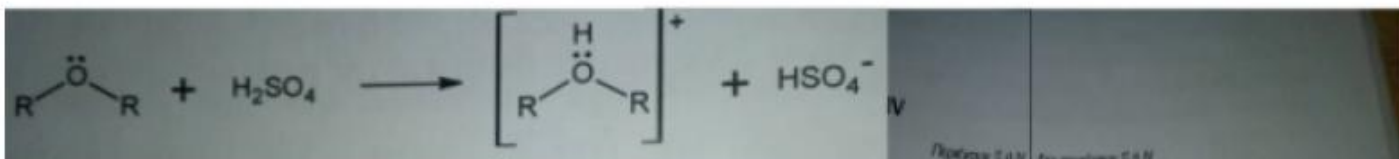
Οι ενώσεις που θα δοκιμαστούν στο εργαστήριο και δεν διαλύονται στο HCl 5% w/v ΔΕΝ περιέχουν S ή N



# 1. Πειραματικός έλεγχος διαλυτότητας

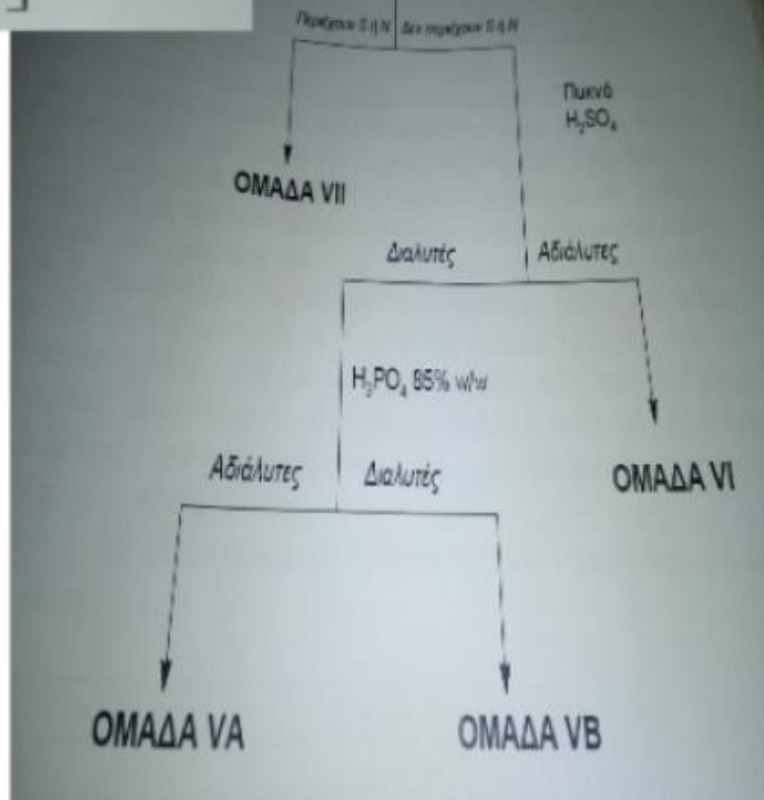
## Διαλυτότητα στο πυκνό Θειικό οξύ

Αντίδραση και χημική μετατροπή της ουσίας σε πχ οξωνιακό αλάτι ή σουλφονικό οξύ ή όξινο θειικό αλκύλιο

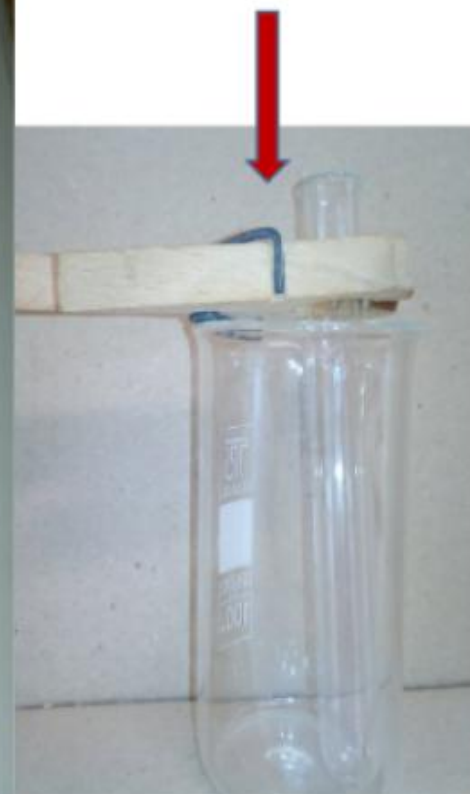


## Διαλυτότητα στο πυκνό Φωσφορικό οξύ

Διαλυτοποιούνται οργανικές ενώσεις με σχετικά μικρή ανθρακική αλυσίδα και παρουσία χαρακτηριστικής ομάδας με οξυγόνο, πχ κετόνες, αλδεύδες, αλκοόλες, εστέρες



Δοκιμαστικός σωλήνας σε ποτήρι ζέσεως



# 1. Πειραματικός έλεγχος διαλυτότητας

Εστία 9: Νερό, Διαίθυλαιθερας



Εστία 8: π.Θειικό οξύ, Φωσφορικό οξύ



Εστία 6: Υδροξείδιο του νατρίου,  
Όξινο ανθρακικό νάτριο



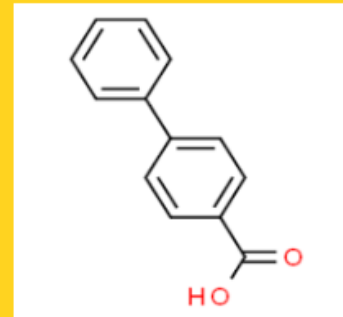
Εστία 5: Υδροχλώριο



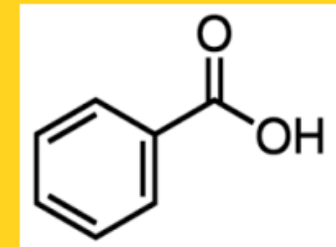
**ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΩΣΗ  $\Leftrightarrow$  ΔΟΜΗ  $\Leftrightarrow$  ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ  
ΟΞΥΤΗΤΑ-ΒΑΣΙΚΟΤΗΤΑ  
ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ-ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ**

**ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ**

ΦΥΣΗ ΔΙΑΛΥΤΗ  
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ  
ΠΙΕΣΗ



Σημείο τήξης : 223 - 228 °C



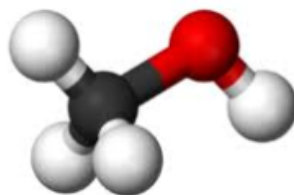
122 °C

**ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ: 1. ΜΕΙΩΝΕΤΑΙ ΜΕ ΑΥΞΗΣΗ ΤΟΥ ΣΗΜΕΙΟΥ ΤΗΞΗΣ ΜΙΑΣ ΕΝΩΣΗΣ**

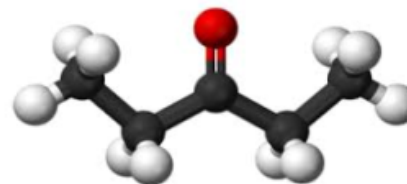
**2. ΓΕΝΙΚΑ ΙΣΧΥΕΙ ΟΤΙ ΟΙ ΑΠΟΛΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΔΙΑΛΥΟΝΤΑΙ ΣΕ ΑΠΟΛΟΥΣ ΔΙΑΛΥΤΕΣ ΕΝΩ ΟΙ ΠΟΛΙΚΕΣ ΣΕ ΠΟΛΙΚΟΥΣ ΔΙΑΛΥΤΕΣ**

Πολικότητα

*Οι οργανικοί διαλύτες εμφανίζουν μεγάλο εύρος πολικότητας...*



Μεθανόλη



Ακετόνη



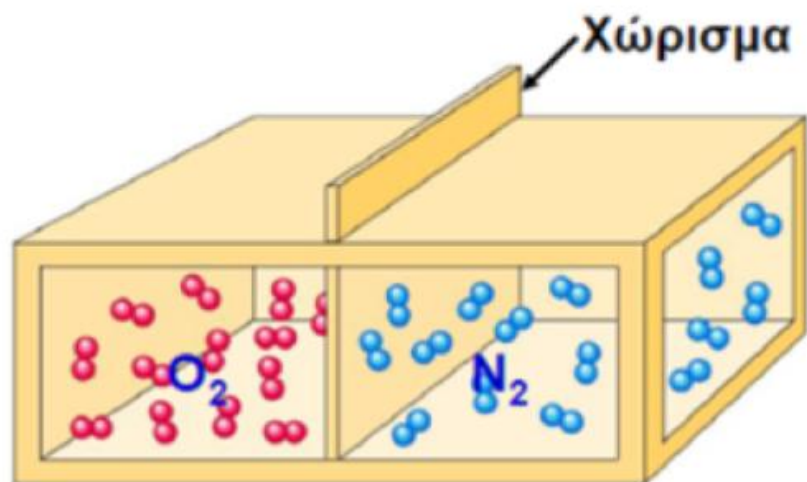
Εξάνιο



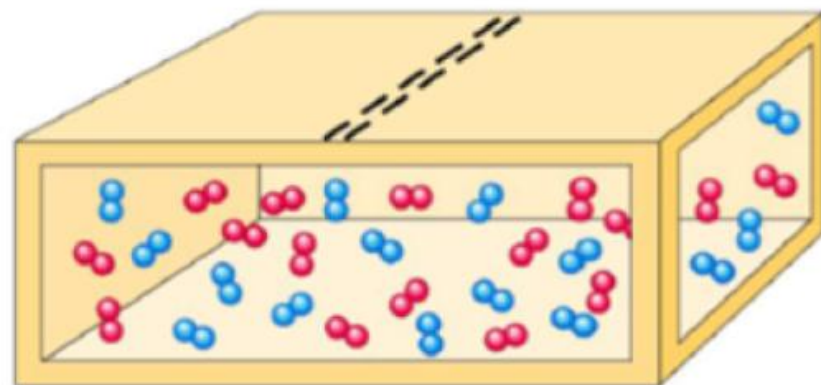
## 2. Θεωρητικό μέρος

1. Η ανάμιξη ευνοείται λόγω αύξησης εντροπίας

2. Υπάρχει ελευθερία κινήσεων στα αέρια (οι διαμοριακές δυνάμεις δεν υπάρχουν)



Ένα δοχείο διαιρείται με κινητό χώρισμα σε δύο μέρη, από τα οποία το αριστερό περιέχει αέριο οξυγόνο και το δεξιό αέριο άζωτο.



Όταν απομακρυνθεί το χώρισμα, τα μόρια των δύο αερίων αρχίζουν να αναμιγνύονται. Λόγω των τυχαίων κινήσεων που εκτελούν τα μόρια, η ανάμιξή τους στο τέλος είναι πλήρης.

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

$$\Delta G < 0$$



ΔΙΑΛΥΣΗ

$$\Delta G > 0$$



ΟΧΙ ΔΙΑΛΥΣΗ

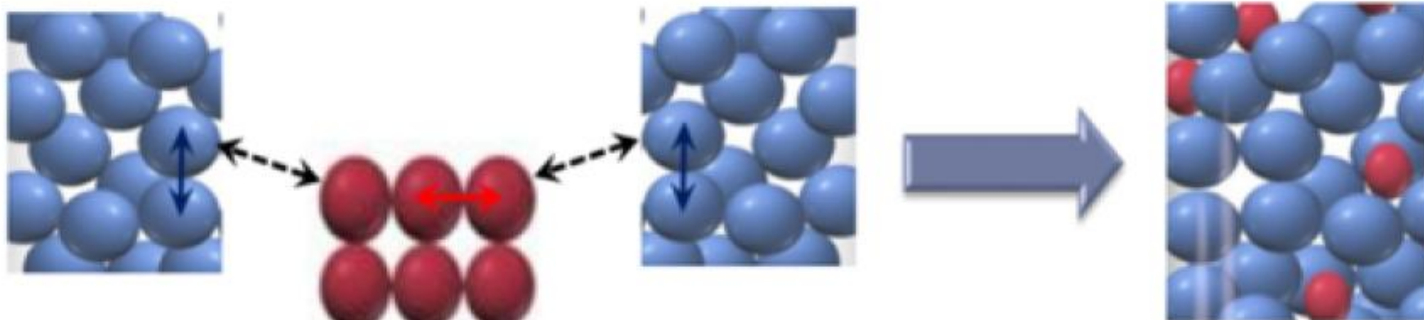
όταν οι ελκτικές δυνάμεις ουσίας-διαλύτη ( $\leftarrow\text{---}\rightarrow$ ):

α. είναι ισχυρότερες από τις ουσίας-ουσίας ( $\leftarrow\text{---}\rightarrow$ ) και διαλύτη-διαλύτη ( $\leftrightarrow$ ), τότε σχηματίζεται διάλυμα

όταν οι ελκτικές δυνάμεις ουσίας-διαλύτη ( $\leftarrow\text{---}\rightarrow$ ):

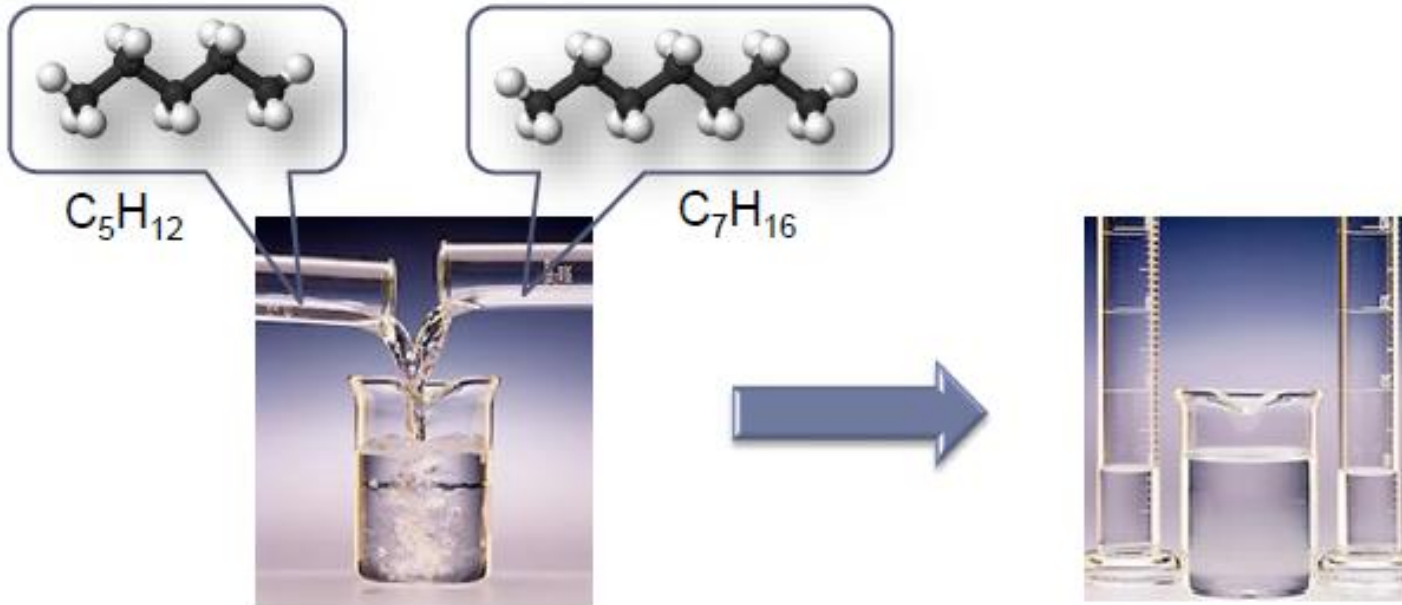
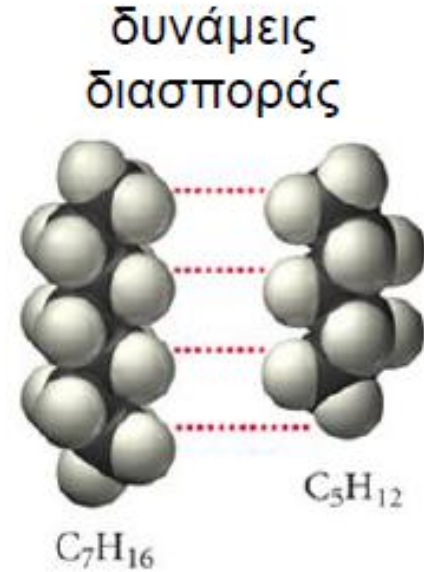
β. είναι ασθενέστερες από τις ουσίας-ουσίας ( $\leftarrow\text{---}\rightarrow$ ) και διαλύτη-διαλύτη ( $\leftrightarrow$ ), τότε δεν σχηματίζεται διάλυμα

αν η διαφορά τους είναι μικρή, τότε σχηματίζεται διάλυμα λόγω αύξησης της εντροπίας



## Πχ, Διαλυτοποίηση πεντανίου στο επτάνιο

- το πεντάνιο  $C_5H_{12}$  διαλύεται στο επτάνιο  $C_7H_{16}$  (αναμιγνύονται)
  - τα μόρια είναι μη πολικά κάθε ένωσης ξεχωριστά έλκονται με ασθενείς δυνάμεις διασποράς
  - κατά την ανάμιξή τους, μεταξύ των  $C_5H_{12}$  και  $C_7H_{16}$  αναπτύσσονται οι ίδιες και ίσης ισχύος δυνάμεις διασποράς
  - επομένως, το  $C_5H_{12}$  και το  $C_7H_{16}$  αναμιγνύονται
- η ανάμιξη ευνοείται λόγω αύξησης της εντροπίας



# Πχ, Διαλυτοποίηση πεντανίου στο νερό;

το πεντάνιο  $C_5H_{12}$  δεν διαλύεται στο  $H_2O$

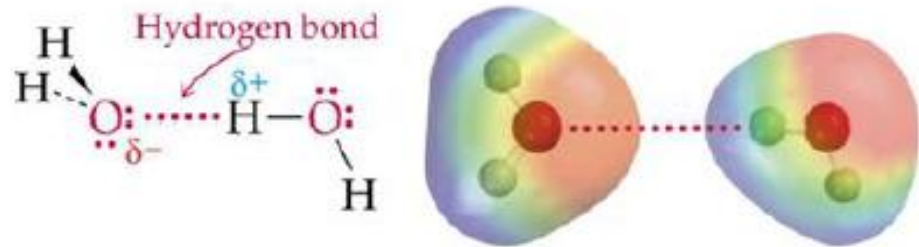
τα μόρια  $H_2O$  είναι πολικά και έλκονται μεταξύ τους με ισχυρούς δεσμούς H

τα μόρια  $C_5H_{12}$  είναι μη πολικά και έλκονται μεταξύ τους με ασθενείς δυνάμεις διασποράς

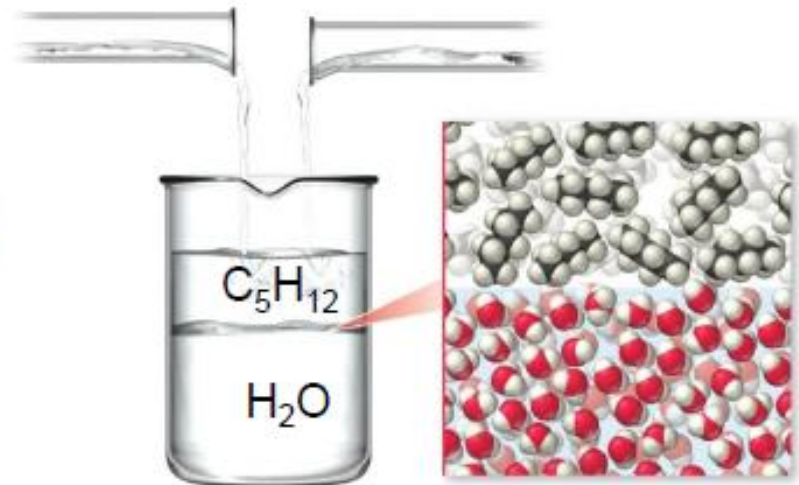
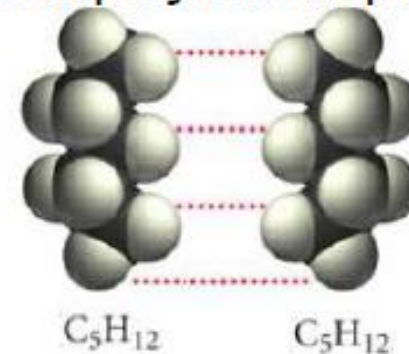
για να δημιουργηθεί διάλυμα πρέπει να σπάσουν οι ισχυροί δεσμοί H μεταξύ των μορίων  $H_2O$  και να αντικατασταθούν από ασθενείς δυνάμεις διασποράς  $H_2O/C_5H_{12}$

ο σχηματισμός διαλύματος δεν ευνοείται διότι επικρατούν οι ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις που κάνουν τα υγρά μη αναμίξιμα

το  $C_5H_{12}$  «επιπλέει» στο  $H_2O$  λόγω του ότι έχει μικρότερη πυκνότητα

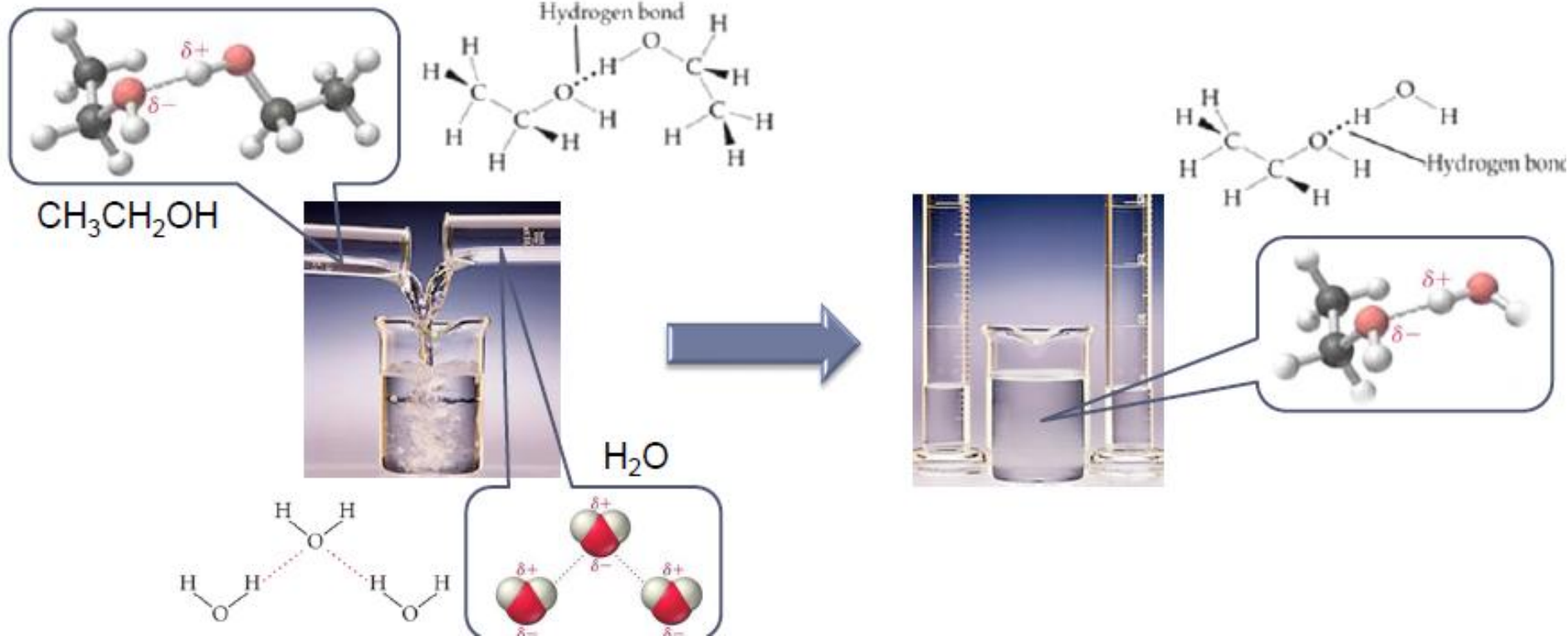


δυνάμεις διασποράς



# η αιθανόλη $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ διαλύεται στο $\text{H}_2\text{O}$

- α. τα μόρια κάθε ένωσης είναι πολικά και έλκονται μεταξύ τους με δεσμούς Η  
η  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  περιέχει την ομάδα  $-\text{OH}$
- β. κατά την ανάμιξή τους, μεταξύ των  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  και  $\text{H}_2\text{O}$  αναπτύσσονται σχεδόν ίσης ισχύος δεσμοί Η
- γ. επομένως, τα δύο υγρά τείνουν να αναμιγνύονται μεταξύ τους χωρίς περιορισμό








# Επίδραση μήκους ανθρακικής αλυσίδας στην διαλυτότητα τους στο νερό

σε μια σειρά αλκοολών με αυξανόμενο μήκος της υδρογονανθρακικής αλυσίδας R, η διαλυτότητα στο H<sub>2</sub>O ελαττώνεται

i. με την αύξηση των ατόμων C και H της αλκοόλης, το μόριο αρχίζει να χάνει την ομοιότητά του με το H<sub>2</sub>O

ii. οι ελκτικές δυνάμεις αλκοόλης-H<sub>2</sub>O γίνονται ασθενέστερες από ότι οι δυνάμεις αλκοόλης-αλκοόλης και H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O





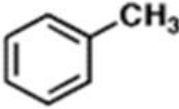
iii. η διαλυτότητά τους στο H<sub>2</sub>O ελαττώνεται

Alcohol	Space-Filling Model	Solubility in H <sub>2</sub> O (mol alcohol/100 g H <sub>2</sub> O)
Methanol (CH <sub>3</sub> OH)		Miscible
Ethanol (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH)		Miscible
Propanol (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH)		Miscible
Butanol (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH)		0.11
Pentanol (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH)		0.030

# ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΔΙΑΛΥΤΕΣ

**Μη Πολικοί διαλύτες:**  
δεσμοί μεταξύ ατόμων με παρόμοιες τιμές ηλεκτραρνητικότητας (π.χ άνθρακας- υδρογόνο).

**Πολικοί διαλύτες:**  
δεσμοί μεταξύ ατόμων με μεγάλη διαφορά ηλεκτραρνητικότητας (π.χ οξυγόνο- υδρογόνο) Μεγάλη διπολική ροπή.

Nonpolar solvents		Dielectric constant	Dipole Moment
	Pentane	1.8	0.00 D
	Hexane	1.9	0.00 D
	Cyclohexane	2.0	0.00 D
	Benzene	2.4	0.00 D
	Toluene	2.3	0.36 D
$\text{CHCl}_3$	Chloroform	4.8	1.04 D
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\ddot{\text{O}}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	Diethyl ether (Et <sub>2</sub> O)	4.3	1.15 D

# ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΔΙΑΛΥΤΕΣ

Πρωτικοί διαλύτες: δεσμοί O-H και N-H. Συμμετοχή σε δεσμούς H. Δότες H<sup>+</sup>

Polar Protic Solvents		Dielectric constant	Dipole Moment
$\text{:NH}_3$	<i>Ammonia</i>	~25	1.4 D
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>t-Butanol</i>	12	1.7 D
$\text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	<i>n-Propanol</i>	20	1.68 D
$\text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	<i>Ethanol</i>	25	1.69 D
$\text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{CH}_3$	<i>Methanol</i>	33	1.70 D
$\begin{array}{c} \ddot{\text{O}} \\    \\ \text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	<i>Acetic acid</i>	6.2	1.74 D
$\text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$	<i>Water</i>	80	1.85 D




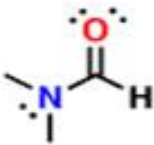


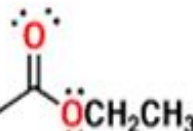
# ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΔΙΑΛΥΤΕΣ

Απρωτικοί

διαλύτες:

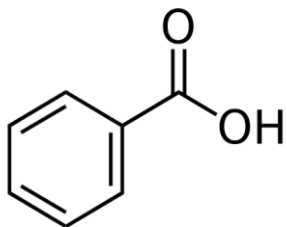
μη ύπαρξη δεσμών  
O-H και N-H.

• Αδυναμία  
συμμετοχής σε  
δεσμούς H.

Polar aprotic solvents		Dielectric constant	Dipole Moment
	Acetone	21	2.88 D
	<i>N,N</i> -Dimethylformamide (DMF)	38	3.82 D
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N:}$	Acetonitrile (MeCN)	37	3.92 D
	Dimethyl sulfoxide (DMSO)	47	3.96 D
"borderline" Polar aprotic		Dielectric constant	Dipole Moment
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	Dichloromethane	9.1	1.60 D
	Tetrahydrofuran (THF)	7.5	1.75 D
	Ethyl acetate	6.0	1.78 D

# QUIZ: Πως συμπεριφέρεται το βενζοϊκό οξύ σε σχέση με το νερό ή με οργανικούς διαλύτες;

## Βενζοϊκό οξύ



Διαλύεται ελάχιστα στο νερό

Ισχυρές δυνάμεις διασποράς με τον εαυτό του

Δεν μπορεί να αντικαταστάσει επίσης τους ισχυρούς δεσμούς H του νερού

Can you answer?



Το Βενζοϊκό οξύ περιμένουμε να είναι διαλυτό σε βασικά υδατικά διαλύματα ή σε οργανικούς διαλύτες όπως ο αιθέρας

Διαλυτότητα στο νερό

1.7 g/L (0 °C), 2.7 g/L (18 °C), **3.44 g/L (25 °C)**, 5.51 g/L (40 °C), 21.45 g/L (75 °C), 56.31 g/L (100 °C)

Διαλυτότητα σε οργανικούς διαλύτες

Διαλυτό: ακετόνη, βενζόλιο, τετραχλωράνθρακα, χλωροφόρμιο, αιθανόλη, διαιθυλαιθέρα, εξάνιο.

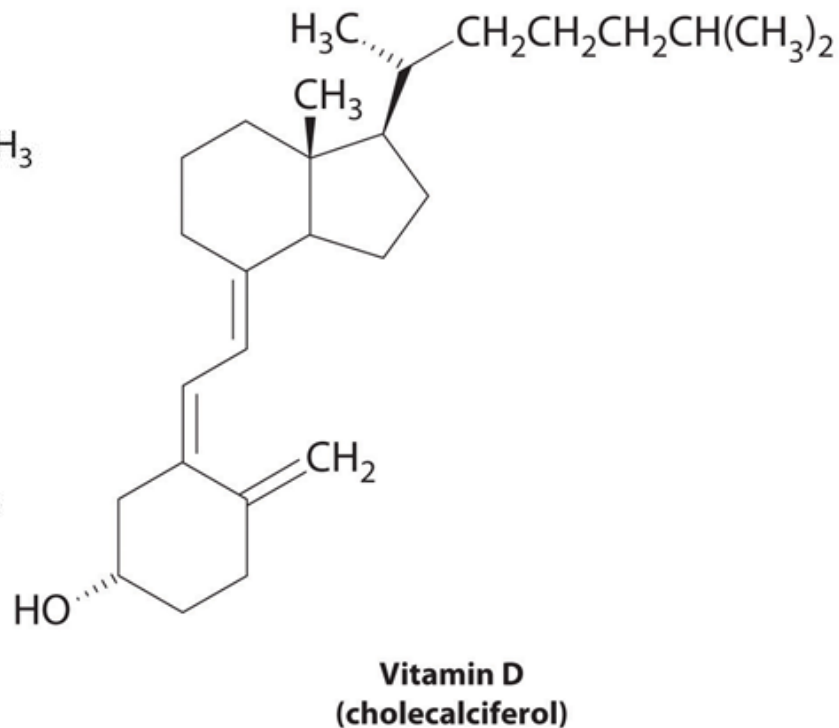
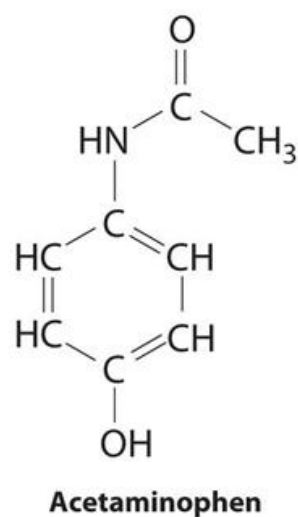
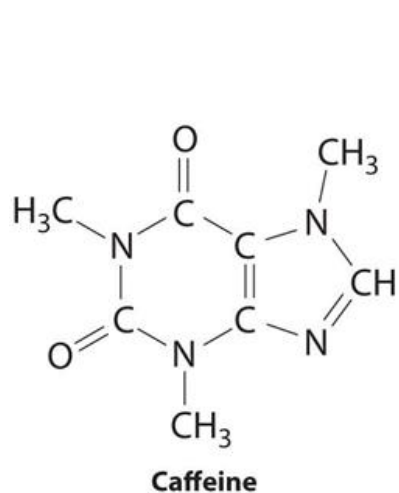
Can you answer?



## QUIZ: Ποιο διαλύεται καλύτερα σε νερό

1.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{O}$  vs  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$   $\longrightarrow$  20 gr vs miscible
2.  $\text{CCl}_4$  vs  $\text{CHCl}_3$   $\longrightarrow$  0,081 gr vs 8,09 gr
3.  $\text{PhCOOH}$  vs  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$   $\longrightarrow$  0,35 gr vs miscible
4.  $\text{PhOH}$  vs  $n\text{-CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH}_2\text{-OH}$   $\longrightarrow$  8,3 gr vs 0,59 gr
5.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$  vs  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$   $\longrightarrow$  0,0047 gr vs 0,27 gr
6. n-pentanol vs 2-methyl-2-butanol  $\longrightarrow$  2,2 gr vs 12 gr

Quiz: Αναγνωρίστε τις υδρόφιλες και λιπόφιλες περιοχές στα παρακάτω μόρια και προβλέψτε την διαλυτότητα τους στο νερό



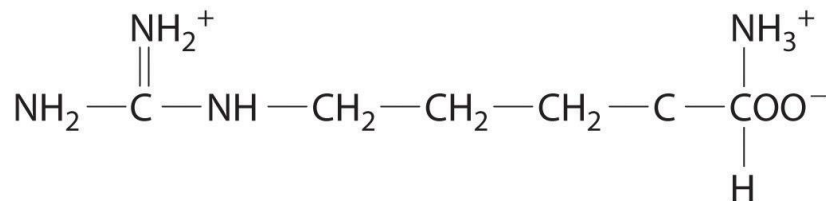
Can you answer?



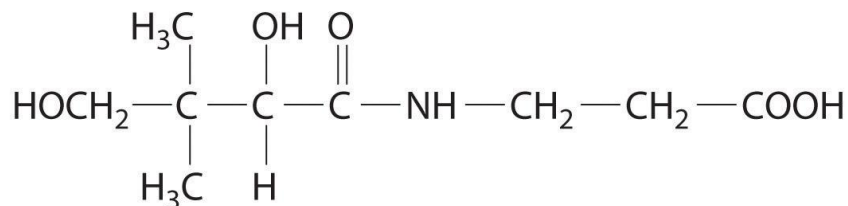
Η καφεΐνη (2 gr/100ml) και η ακεταμινοφαινόνη (1,4 gr/100 ml) είναι διαλυτές στο νερό και απεκκρίνονται από το οργανισμό.

Η βιταμίνη D (1,3 10<sup>-4</sup> mg/100ml) όχι και συσσωρεύεται στο λίπος

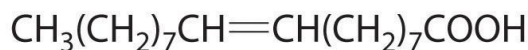
Quiz: Οι παρακάτω ενώσεις είναι σημαντικές για την διατροφή του ανθρώπου. Με βάση την χημική τους δομή περιμένετε να είναι διαλυτές στο νερό περισσότερο ή στον λιπώδη ιστό;



Arginine



Pantothenic acid



Oleic acid

Can you answer?

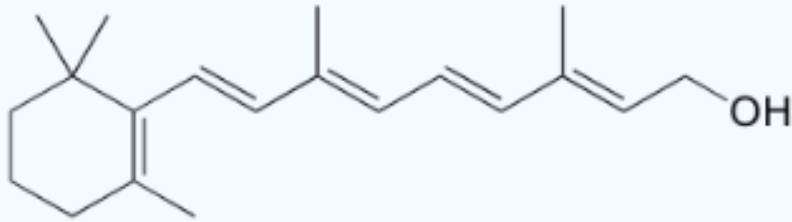


Η **Αργινίνη** είναι πολύ πολική (φορτία)

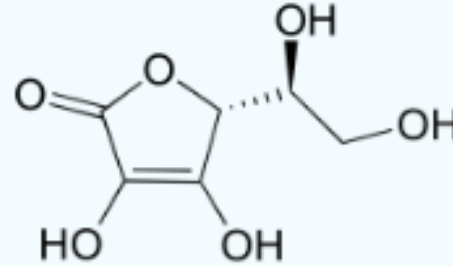
Το **Παντοθενικό οξύ** παρότι έχει μεγάλη σχετικά ανθρακική αλυσίδα έχει πολικές ομάδες → και οι δύο **διαλυτές στο νερό** με αποτέλεσμα να χρειάζονται σε καθημερινή βάση.

Το **ελαικό οξύ** είναι **υδρόφοβο** συσσωρεύεται στο λίπος και άρα δεν απαιτείται σε καθημερινή βάση.

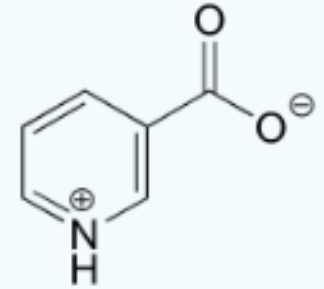
Quiz: Οι βιταμίνες ταξινομούνται σε λιπόφιλες και υδρόφιλες.  
Πως θα κατατάσσατε τις παρακάτω 3;



Vitamin A  
(retinol)

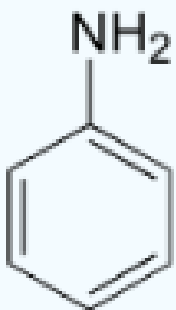


Vitamin C  
(ascorbic acid)

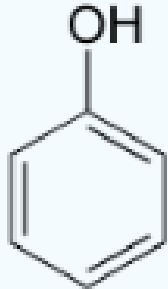


Vitamin B<sub>3</sub>  
(niacin)

Can you answer?



aniline

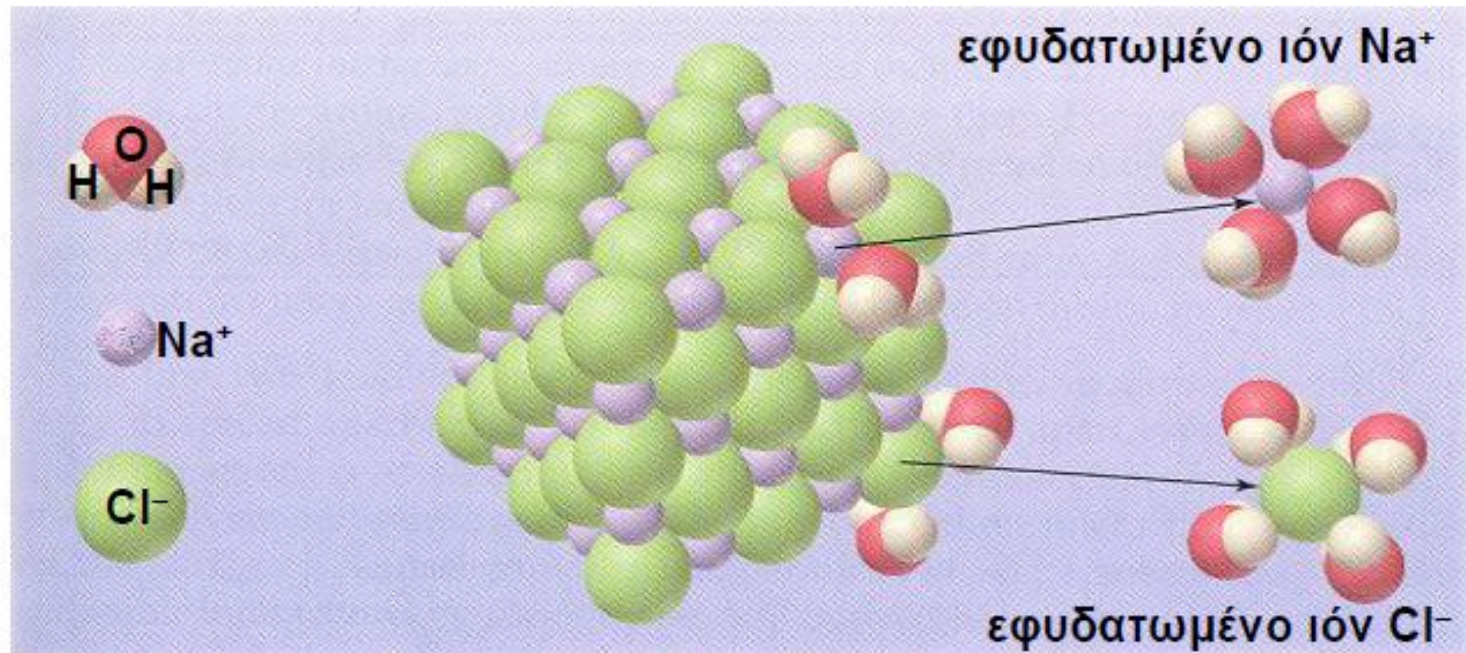


phenol

Quiz: Η ανιλίνη έχει διαλυτότητα 3,6 γρ/ 100 ml νερού ενώ η φαινόλη έχει 8,42 γρ/100 ml νερού. Πως θα συμπεριφερόταν σε διάλυμα 10% w/v HCl



## Διαδικασία διάλυσης ιοντικής ένωσης



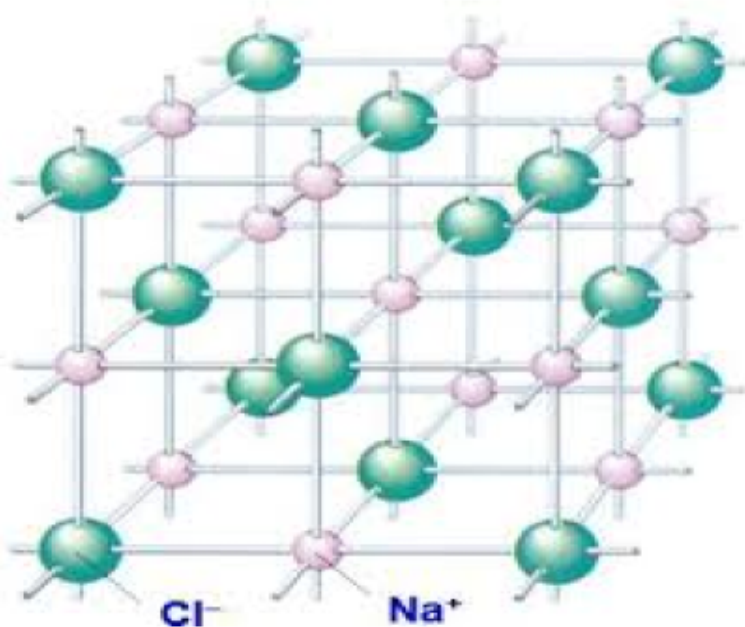
Πώς διαλύεται κρύσταλλος  $\text{NaCl}$  σε νερό:

Ίοντα  $\text{Na}^+$  και  $\text{Cl}^-$  που κατέχουν θέσεις στην επιφάνεια του κρυστάλλου είναι εκτεθειμένα σε μόρια νερού, τα οποία συγκρούονται με αυτά και τα αποσπούν από το στερεό  $\text{NaCl}$ .

Τα αποσπασμένα ιόντα  $\text{Na}^+$  και  $\text{Cl}^-$  έλκονται από τα δίπολα μόρια  $\text{H}_2\text{O}$ , τα οποία τα περιβάλλουν δημιουργώντας έτσι εφυδατωμένα ιόντα.

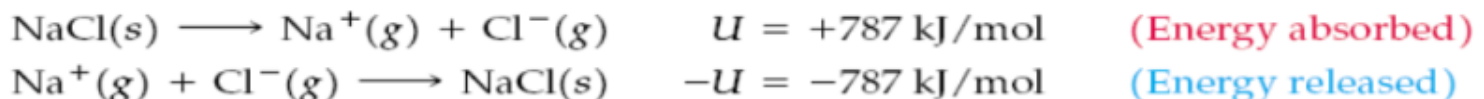
# ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ

• Το άθροισμα των ενεργειών των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ιόντων σ' ένα κρύσταλλο, δηλαδή το μέτρο δύναμης των ιοντικών δεσμών του κρυστάλλου, ονομάζεται ενέργεια πλέγματος (U)



- Η ενέργεια πλέγματος είναι το ποσό ενέργειας που απαιτείται για να διασπαστεί το ιοντικό στερεό σε αέρια φάσης ιόντα. Συνεπώς είναι μια θετική τιμή γιατί απαιτείται ενέργεια για τον διαχωρισμό των φορτισμένων ιόντων.

Επειδή η δημιουργία κρυστάλλου είναι το ανάστροφο της διάσπασης, για το σχηματισμό κρυστάλλου η ενέργεια πλέγματος έχει αρνητική τιμή.





## ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ

Σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα που βρίσκονται ιόντα με φορτία  $Z^+$  και  $Z^-$  και έχουν ιοντικές ακτίνες  $r^+$ ,  $r^-$  η ενέργεια πλέγματος μπορεί να δοθεί από την παρακάτω σχέση

Lattice Energy=

$$K \cdot \frac{Q_1 \cdot Q_2}{d}$$

KJ/mole

Όσο μεγαλύτερη η ενέργεια πλέγματος →

Τόσο πιο σταθερό το ιοντικό στερεό και επομένως →

Τόσο περισσότερη ενέργεια να σπάσει το κρυσταλλικό πλέγμα

## ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ

Οι ενέργειες πλέγματος είναι μεγαλύτερες όταν η απόσταση  $d$  μεταξύ των ιόντων είναι μικρή και όταν τα φορτία  $q_1$  και  $q_2$  είναι μεγάλα. Μικρή απόσταση σημαίνει ότι τα ιόντα είναι κοντά, δηλαδή έχουν μικρές ιοντικές ακτίνες. Για δεδομένα φορτία  $q_1$  και  $q_2$ , δηλαδή, οι μεγαλύτερες ενέργειες ανήκουν σε ενώσεις με τα μικρότερα ιόντα.

Lattice Energies of Some Ionic Solids (kJ/mol)

Cation	Anion				
	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>
Li <sup>+</sup>	1036	853	807	757	2925
Na <sup>+</sup>	923	787	747	704	2695
K <sup>+</sup>	821	715	682	649	2360
Be <sup>2+</sup>	3505	3020	2914	2800	4443
Mg <sup>2+</sup>	2957	2524	2440	2327	3791
Ca <sup>2+</sup>	2630	2258	2176	2074	3401
Al <sup>3+</sup>	5215	5492	5361	5218	15,916

# ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΥΔΑΤΩΣΗΣ. $\Delta H_{\text{hyd}} < 0$

## 2. Θεωρητικό μέρος **Ιοντικά στερεά**



Η **ενέργεια υδάτωσης** είναι η ενέργεια που ελευθερώνεται όταν ένα mole ιόντος σε αέρια φάση επιδιαλυτώνεται.

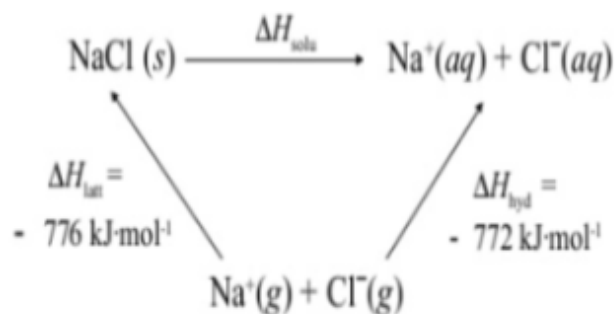
Η ενέργεια υδάτωσης είναι πάντα αρνητική (εξώθερμη διαδικασία) μια και προκαλείται από την **ισχυρή ιόν-δίπολο αλληλεπίδραση**

Εξαρτάται ακόμα, όπως και η ενέργεια πλέγματος

1. Από το **μέγεθος του φορτίου του ιόντος**. Όσο πιο μεγάλο τόσο πιο ισχυρή η αλληλεπίδραση
2. Και την **ακτίνα** όσο πιο μικρή τόσο επίσης πιο ισχυρή αλληλεπίδραση

Ion	Be <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>
Charge density	64.5	30.8	20.2	17.7	14.8
$\Delta H_{\text{hyd}}$ (kJ / mol)	-2486	-1925	-1577	-1446	-1308

## 2. Θεωρητικό μέρος Ιοντικά στερεά



$$\Delta H_{\text{sol}} = \Delta H_{\text{hyd}} - \Delta H_{\text{latt}}$$

Όταν ένα στερεό διαλύεται στο νερό και οι δύο διεργασίες λαμβάνουν χώρα  
 Αν το  $\Delta H_{\text{sol}}$  είναι αρνητικό λαμβάνει χώρα η διαλυτοποίηση

Αν  $\Delta H_{\text{sol}} < 0$  διάλυση  
 Αν  $\Delta H_{\text{sol}} > 0$  ΟΧΙ διάλυση

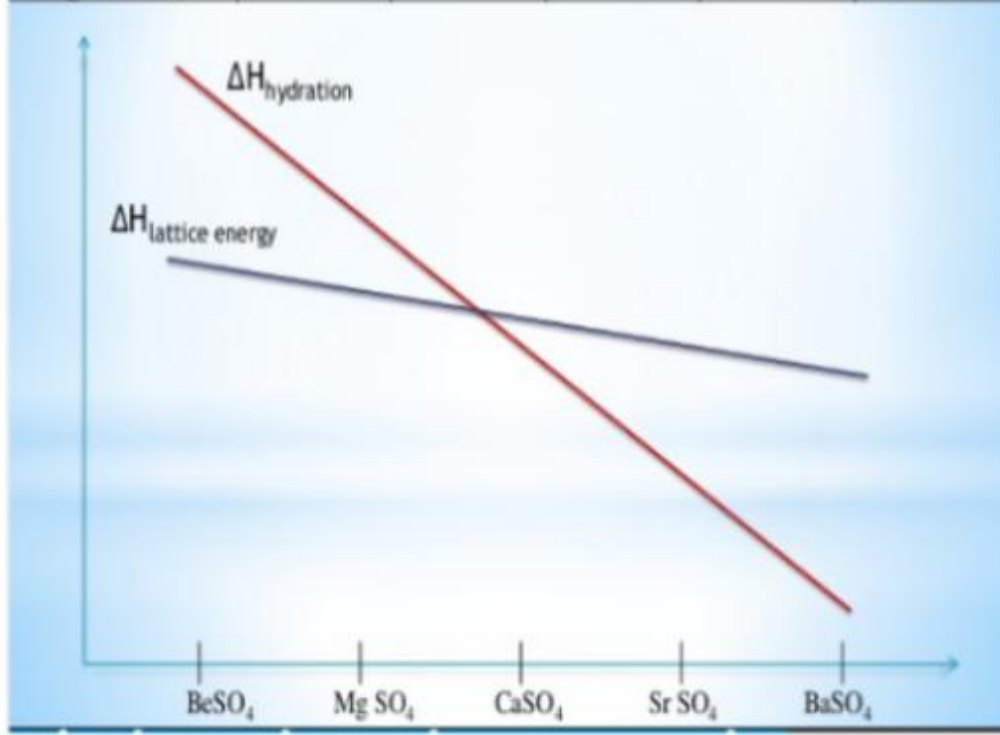
The solubility of some Group II metal compounds in  $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$

	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{CrO}_4^{2-}$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	
$\text{Mg}^{2+}$	1.5	1830	8500	5.7	↓ decreases down the group
$\text{Ca}^{2+}$	0.13	47	870	0.05	
$\text{Sr}^{2+}$	0.07	0.71	5.9	0.29	
$\text{Ba}^{2+}$	0.09	0.009	0.01	0.52	

Η συνολική ενέργεια που συνοδεύει το μηχανισμό της διάλυσης ονομάζεται ενέργεια ή ενθαλπία διαλύσεως και είναι ίση με το άθροισμα της υδάτωσης και της ενέργειας πλέγματος.

## 2. Θεωρητικό μέρος **Ιοντικά στερεά**

Group 2 sulphate	Be SO <sub>4</sub>	Mg SO <sub>4</sub>	Ca SO <sub>4</sub>	Sr SO <sub>4</sub>	Ba SO <sub>4</sub>
$\Delta H_{\text{solution}}$ (kJ / mol)	-95.3	-91.2	+17.8	+18.70	+19.4
Solubility (g / 100mL)	41.0	36.4	0.21	0.010	0.00025



Η διαλυτότητα των θειικών αλάτων των αλκαλικών γαιών ελαττώνεται καθώς κατεβαίνουμε τις περιόδους και αυτό προκαλείται από την γρηγορότερη μείωση της ενέργειας υδάτωσης σε σχέση με την ενέργεια πλέγματος

Η ενέργεια πλέγματος εξαρτάται από το άθροισμα των ακτίνων ανιόντος κατιόντος. Επειδή η ακτίνα του θειικού ιόντος είναι πολύ μεγάλη, το άθροισμα καθώς πηγαίνουμε από το Be στο Ba, αναλογικά δεν αλλάζει πολύ

Αντίθετα η ενέργεια υδάτωσης των ελεύθερων ιόντων ελαττώνεται δραστικά καθώς κατεβαίνουμε την περίοδο

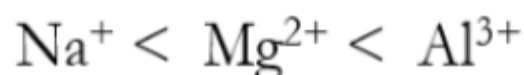
**Be(II): 153 pm   Mg(II):173 pm   Ca(II): 231 pm   Sr(II):249 pm. Ba(II):222 pm**

## 2. Θεωρητικό μέρος **Ιοντικά στερεά**

Για κάθε ένα από τα παρακάτω ζεύγη το φορτίο στα δύο ιόντα είναι το ίδιο αυτό που επιδρά και τα διαφοροποιεί στην ισχύ της ενέργειας πλέγματος είναι το μέγεθος

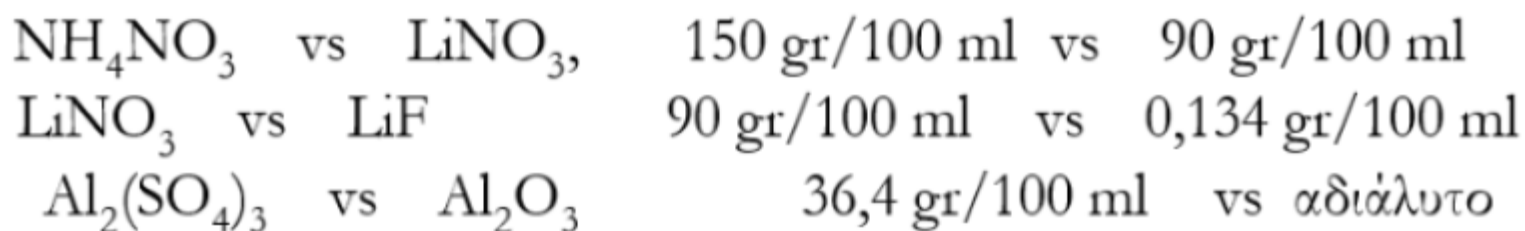


Στα επόμενα 3 η «πυκνότητα φορτίου» αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά. Αυτό γιατί και το φορτίο αυξάνεται αλλά και η ακτίνα μειώνεται



Τα πολυατομικά ιόντα όπως  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ , ή  $\text{SO}_4^{2-}$  είναι αρκετά μεγάλα και έχουν αρκετά χαμηλότερες πυκνότητες φορτίου σε σχέση με τα μονοατομικά με το ίδιο φορτίο

Συγκρίνεται τα παρακάτω ζεύγη



# Ιοντικός Δεσμός

- ❖ **Πολωσιμότητα ιόντος:** εκφράζει την παραμόρφωση που υφίσταται το ηλεκτρονιακό νέφος από ένα γειτονικό ιόν αντιθέτου φορτίου.
- Η ιοντική αυτή παραμόρφωση αυξάνει τον ομοιοπολικό χαρακτήρα του δεσμού
- ❖ **Κανόνες Fajans:** ο ομοιοπολικός χαρακτήρας ενός ιοντικού δεσμού ενισχύεται, δηλαδή η πολωσιμότητα των ιόντων αυξάνεται όταν:
  1. το φορτίο του κατιόντος ή και του ανιόντος είναι υψηλό
  2. Το μέγεθος του κατιόντος είναι μικρό.
  3. Το μέγεθος του ανιόντος είναι μεγάλο
  4. Το κατιόν να μην έχει ηλεκτρονιακή διαμόρφωση ευγενών αερίων

## 2. Θεωρητικό μέρος **Ιοντικά στερεά**

Πως αυξάνεται η διαλυτότητα;

NaF

NaCl

RbCl

AgCl

40,4 gr/100 ml

360 gr/100 ml

91 gr/100 ml

0,002 gr/100 ml

Rb<sup>+</sup> (303 pm) Cl<sup>-</sup> (175 pm)

Ag<sup>+</sup> (172) Cl<sup>-</sup> (175 pm)

Το Rb<sup>+</sup> και ο Ag<sup>+</sup> διαθέτουν το ίδιο φορτίο ωστόσο η πυκνότητα φορτίου δεν είναι η ίδια, διότι τα τροχιακά στον Ag<sup>+</sup> αλλάζουν και **είναι πλέον d τροχιακά.**

Ο κανόνας έχει να κάνει με τη **χαμηλή διεισδυτικότητα των d ηλεκτρονίων**. Οπότε, τα **κατιόντα με d ηλεκτρόνια στη στιβάδα σθένους των προκαλούν μεγαλύτερη πολωσιμότητα** σε ανιόν από ότι τα κατιόντα με δομή ευγενούς αερίου.

Έτσι ο AgCl είναι πολύ λιγότερο διαλυτό στο νερό...

Αυτό οφείλεται στην κατά ένα μέρος ομοιοπολική φύση του δεσμού ανάμεσα στον Ag και το Cl

Διαφορά ηλεκτραρνητικότητας:

Rb vs Cl  $0,82-3,16 = -2,34$  Ag vs Cl  $1,93-3,16 = -1,23$



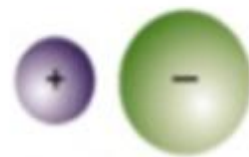
## 2. Θεωρητικό μέρος **Ιοντικά στερεά**

$\text{Na}^+$  227 pm  $\text{Ag}^+$  172 pm

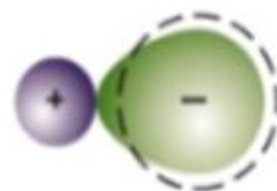
### Ενέργεια Πλέγματος

NaF	4,6 gr / 100 ml	AgF	179,1 gr / 100 ml
NaCl	36,0 gr / 100 ml	AgCl	0,52 mgr / 100 ml
NaBr	94,3 gr / 100 ml	AgBr	0,140 mgr / 1000 ml
NaI	184,2 gr / 100 ml	AgI	$3 \times 10^{-5}$ mgr / 100 ml

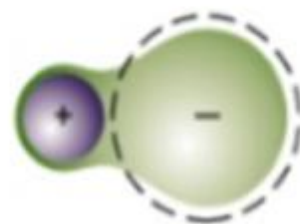
### Ομοιοπολικός χαρακτήρας



Purely ionic pair



Ionic bond with partial covalent character



Substantial covalent bonding

### Ομοιοπολικός χαρακτήρας σε έναν ιοντικό δεσμό!!

Παρατηρείται όταν 2 αντίθετα φορτισμένα ιόντα προσεγγίζουν το ένα το άλλο το θετικό ιόν έλκει τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας του ανιόντος ενώ παράλληλα απωθεί τον θετικά του φορτισμένο πυρήνα.

**Αυτό οδηγεί σε παραμόρφωση του ηλεκτρονιακού νέφους του ανιόντος (polarization).**

Αν η πόλωση γίνεται σε μικρό βαθμό έχουμε κυρίως ιοντικό δεσμό, ενώ όσο αυξάνεται αυξάνει και ο ομοιοπολικός χαρακτήρας του δεσμού

## 2. Θεωρητικό μέρος **Ιοντικά στερεά**

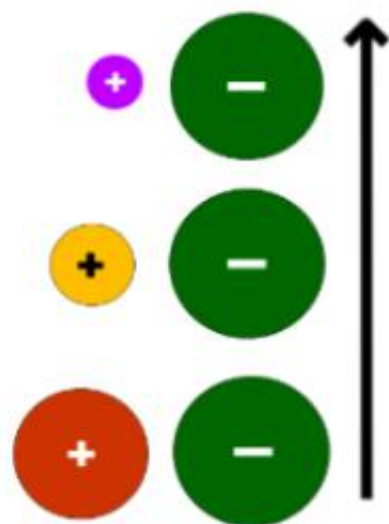
## Κανόνες Fajans

Το αν μια ιοντική χημική ένωση μπορεί να έχει μερικό ομοιοπολικό χαρακτήρα εξαρτάται από:

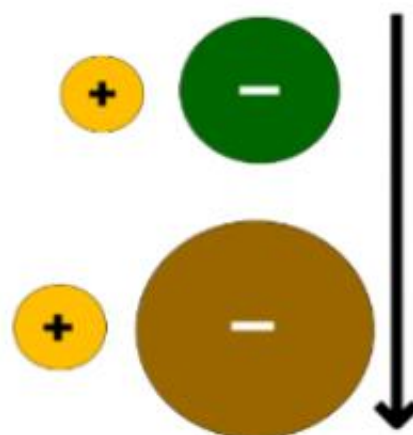
1. Ικανότητα του κατιόντος να πολώσει το ανιόν (polarising power). Αυξημένη πυκνότητα φορτίου του κατιόντος (μικρή ακτίνα-μεγάλο φορτίο)

2. Πολωσιμότητα του ανιόντος: όσο πιο μεγάλο σε μέγεθος και όσο πιο μεγάλο φορτίο έχει τόσο πιο πολώσιμο

3. Μεταξύ κατιόντων με ίδια ακτίνα περισσότερο πολώνουν τα στοιχεία μετάπτωσης



Αύξηση  
ομοιοπολικού  
χαρακτήρα, από  
κάτω προς τα  
πάνω



Αύξηση  
ομοιοπολικού  
χαρακτήρα από  
πάνω προς τα κάτω

## 4. Ασκήσεις για αναφορά

Για όλους

1. Εξηγείστε γιατί η διαλυτότητα στο νερό του  $\text{MgSO}_4$  είναι μεγαλύτερη από αυτή του  $\text{BaSO}_4$ , ενώ η διαλυτότητα του  $\text{Mg(OH)}_2$  είναι μικρότερη από αυτή του  $\text{Ba(OH)}_2$ .
2. Η διαλυτότητα του  $\text{NaOH}$  σε διαλύτη αιθανόλη είναι μικρότερη από αυτήν του  $\text{KOH}$ . Εξηγείστε!