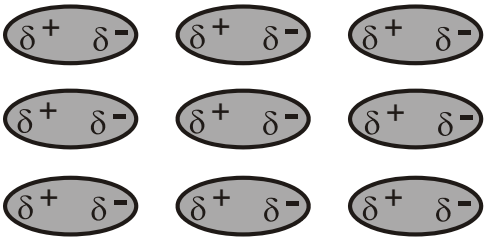
نیروی واندروالس و لاندن:

اتمها در مولکول به وسیله پیوندهای کوالانسی به هم نگه داشته می‌شوند. مولکولها از حالتهای مایع و جامد توسط چه نیروهایی به سوی یکدیگر جذب می‌شوند؟ نیروهای جاذبه که مولکولها را با هم نگه می‌دارد، چند نوع است. مجموعه این نیروها را نیروهای جاذبه بین مولکولی می‌نامیم. دو نوع نیروی جاذبه بین مولکولی در اینجا توصیف شده است.

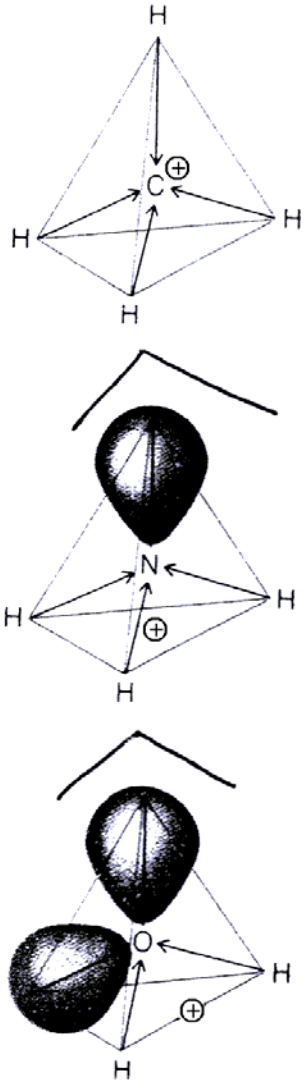
نیروهای دوقطبی- دوقطبی بین مولکولهای قطبی دیده می‌شوند. این‌گونه مولکولها دارای دوقطبیهایی هستند و تمایل دارند در راستای میدان الکتریکی قرار گیرند. جاذبه قطب منفی یک مولکول به سوی قطب مثبت مولکول دیگر اساس این نوع تأثیر متقابل بین مولکولها را تشکیل می‌دهد. در بلور یک ماده مولکولی قطبی، مولکولها به نحوی جهت‌گیری می‌کنند که نمایانگر نیروهای دوقطبی- دوقطبی باشند (شکل ۱).



شکل (۱). جهت‌گیری مولکولهای قطبی در یک بلور

مقادیر الکترونگاتیوی را می‌توان برای پیشگویی میزان قطبیت مولکولهای دو اتمی و نیز، وضعیت قطبهای مثبت و منفی به کار برد. اما پیشگویی قطبیت مولکولهایی که بیش از دو اتم دارند، بایستی مبتنی بر شناخت شکل هندسی و آرایش زوج الکترونهای ناپیوندی باشد. مولکولهای H_2O, NH_3, CH_4 را که در شکل (۲) نشان داده شده است، در نظر می‌گیریم.

شبکه رشد - شبکه ملی مدارس ایران
Olympiad.roshd.ir
www.ShimiPedia.ir



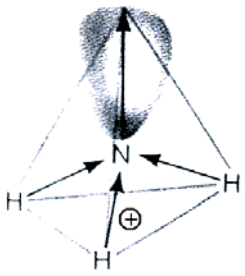
شکل (۲). تحلیل قطبیت مولکولهای متان (CH_4)، آمونیاک (NH_3) و آب (H_2O). (جهت پیکانها به سمت انتهای منفی دوقطبیها، که گشتاور دوقطبی مولکول را تشکیل می‌دهد، متوجه است.)

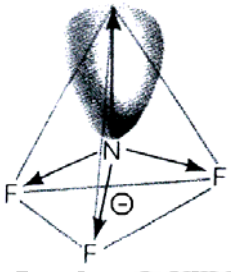
گشتاور دوقطبی یک مولکول، برایند دوقطبیهای پیوند و زوج الکترونهای ناپیوندی مولکول است. در هر یک از مولکولهای مورد بررسی، اتم مرکزی الکترونگاتیوتر از اتمهای هیدروژن است که با آن پیوند یافته‌اند. بنابراین، انتهای منفی هر دوقطبی پیوند، به سوی اتم مرکزی متوجه است. در مورد CH_4، آرایش چهاروجهی چهار پیوند قطبی $C-H$، مولکولی را به وجود می‌آورد که قطبی نیست؛ یعنی CH_4 گشتاور دوقطبی ندارد. مرکز بار مثبت این مولکول (که با توجه به تمام چهار پیوند به دست می‌آید) در مرکز اتم C قرار دارد و منطبق بر مرکز بار منفی مولکول است.

Olympiad.roshd.ir
www.ShimiPedia.ir
شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران

از سوی دیگر، مولکول هرمی مثلثی NH_3 قطبی است (با گشتاور دوقطبی برابر D ۱/۴۹). سه پیوند قطبی و زوج الکترون ناپیوندی چنان آرایش یافته‌اند که مولکول دارای دوقطبی است. انتهای منفی این دوقطبی به سمت رأس و انتهای مثبت آن به سمت قاعده هرمی مثلثی متوجه است. همچنین، مولکول زاویه‌ای H_2O قطبی است (با گشتاور دوقطبی برابر D ۱/۸۵). پیوندهای قطبی و زوج الکترونهای ناپیوندی در ایجاد یک دوقطبی سهیمند؛ انتهای منفی این دوقطبی به سمت اتم O و انتهای مثبت آن به سمت نقطه‌ای بین دو اتم H متوجه است.

تأثیری که زوج الکترون ناپیوندی روی گشتاور دوقطبی یک مولکول دارد، در مورد NF_3 مشاهده می‌شود. مولکول NF_3 ساختاری مشابه NH_3 دارد (شکل ۳)؛ اما جهت قطبیت پیوندهای این مولکول، عکس جهت قطبیت پیوندهای NH_3 است، زیرا F الکترونگاتیوتر از N است. گشتاور دوقطبی نیتروژن تری‌فلوئورید D ۰/۲۴ است. این مقدار، با توجه به خصلت بسیار قطبی پیوندهای $N-F$، به نحو شگفت‌آوری کم است. برایند دوقطبیهای پیوند $N-F$، دوقطبی‌ای را برای مولکول به وجود می‌آورد که انتهای منفی آن متوجه قاعده هرم است ولی تأثیر زوج الکترونهای ناپیوندی در جهت عکس عمل می‌کند و قطبیت کل مولکول را کاهش می‌دهد.





شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران
www.ShimiPedia.ir

شکل (۳). مقایسه قطبیت آمونیاک (NH_3) با نیتروژن تری‌فلوئورید (NF_3). (جهت پیکانها به سمت انتهای منفی دوقطبیها، که گشتاور دوقطبی مولکولها را تشکیل می‌دهد، متوجه است.)

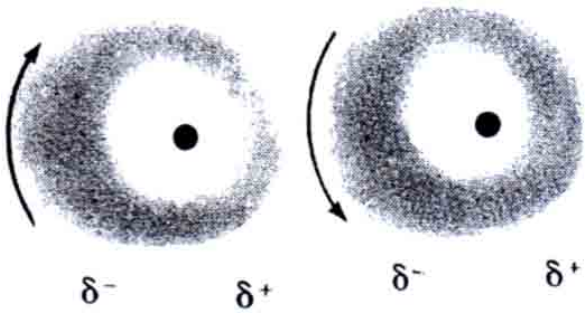
مولکولهای ناقطبی در حالتهای مایع و جامد توسط چه نیروهای بین مولکولی یکدیگر را جذب می‌کنند؟ چنین مولکولهایی دوقطبی دائمی ندارند ولی با وجود این، تمام مواد ناقطبی را می‌توان مایع کرد. از این‌رو، علاوه بر نیروهای دوقطبی- دوقطبی، باید نوع دیگری از نیروهای بین مولکولی وجود داشته باشد.

وجود نیروهای لاندن (نیروهای پاشیدگی) به طور مستقیم پذیرفته شده است (یوهانس واندروالس در ۱۸۷۳ نیروهای جاذبه بین مولکولی موجود بین مولکولهای گاز را مسلم دانست. توضیحی برای منشأ این نیروهای بین مولکولی توسط فریتس لاندن (*Fritz London*) در ۱۹۳۰ ارائه شد. گرچه عدم هماهنگی در کاربرد این اصطلاحات وجود دارد ولی به طور متداول، این نیروهای خاص را نیروهای لاندن و نیروهای بین مولکولی به صورت عام را نیروهای واندروالسی می‌نامند.). تصور می‌رود که این نیروها ناشی از حرکت الکترونها باشد. در یک لحظه، ابر الکترونی یک مولکول چنان تغییر شکل می‌دهد که دوقطبی لحظه‌ای به وجود می‌آورد. این پدیده سبب می‌شود که قسمتی از مولکول به مقدار کم منفی‌تر از قسمتهای دیگر باشد. در لحظه بعد، به علت حرکت الکترونها، جای قطبهای منفی و مثبت دوقطبی عوض می‌شود. اثر این دوقطبیهای لحظه‌ای، در طول زمان کوتاه (طول زمانی بسیار کوتاه، زیرا الکترونها با سرعت زیاد حرکت می‌کنند) یکدیگر را حذف می‌کنند به نحوی که مولکول ناقطبی فاقد گشتاور دوقطبی دائمی می‌شود.

ولی دوقطبیهای لحظه‌ای متغیر یک مولکول، دوقطبیهای نظیر خود را در مولکولهای مجاور القا می‌کنند (مانند دوقطبیهای دائمی ردیف می‌شوند) و حرکت الکترونهای مولکولهای مجاور، همزمان می‌شود (شکل۴). نیروهای جاذبه بین این دوقطبیهای لحظه‌ای، نیروی لاندن را تشکیل می‌دهد. قویترین نیروهای لاندن، بین مولکولهای بزرگ و کمپلکس حادث می‌شود که ابر الکترونی وسیع دارند و به سهولت تغییر شکل داده یا قطبی

شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران
Olympiad.roshd.ir
www.ShimiPedia.ir

می‌شوند.



شکل (۴). دوقطبیهای لحظه‌ای

چون تمام مولکولها الکترون دارند، نیروهای لاندن بین مولکولهـای قطبـی نیـز وجـود دارد. ولـی در مـورد ترکیبات مولکولی ناقطبی، نیروهای لاندن تنها نیروهای بین مولکولی موجود است. مقادیر فهرست شده در جـدول زیر نمایانگر این واقعیت است که نیروهای لاندن، نیروی بین مولکولی اصلی برای بیشتر ترکیبـات مولکـولی اسـت. مقادیر انرژی دوقطبی- دوقطبی داده شده در این جدول برای H_2O و NH_3 و (به مقدار کمتر) برای HCl بـه پیوند هیدروژنی، که نوع خاص از برهم‌کنش دوقطبی- دوقطبی است، مربوط است.

مقادیر گشتاور دوقطبی مولکولهای فهرست شده در جدول به ترتیبی که داده شده است، افزایش می‌یابند و انرژیهای دوقطبی- دوقطبی به همان ترتیب، زیاد می‌شوند. ولی انرژی لاندن به اندازه مولکول بستگی دارد. HI که بزرگترین مولکول در جدول است، قویترین نیروی لاندن را دارد: مولکـولی HCl قطبـی‌تـر از مولکـول HI اسـت. الکترونگاتیوی Cl و I به ترتیب، ۳/۲ و ۲/۷ است. انرژی دوقطبی- دوقطبی HCl بالاتر از HI است. ولی انـرژی لاندن برای HI به قدری بالاتر از HCl است که موجب می‌شود مولکولهای HI بـا شـدتی بیـشتر از مولکولهـای HCl همدیگر را جذب کنند. نقطه جوش HI برابر K ۲۳۸ است کـه بـالاتر از نقطـه جـوش HCl (K ۱۸۸) می‌باشد.

Olympiad.roshd.ir
www.ShimiPedia.ir
شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران

جدول انرژیهای جاذبه بین مولکولی در بعضی از بلورهای مولکولی ساده

مولکول	گشتاور دوقطبی (D)	انرژیهای جاذبه (kJ/mol) دوقطبی- دوقطبی (K)	لاندن	نقطه ذوب (K)	نقطه جوش (K)
CO	۰/۱۲	۰/۰۰۰۴		۸/۷۴	۷۴
۸۲					
HI	۰/۳۸	۰/۰۲۵		۲۷/۹	۲۲۲
۲۳۸					
HBr	۰/۷۸	۰/۶۹		۲۱/۹	۱۸۵
۲۰					
HCl	۱/۰۳	۳/۳۱ *		۱۶/۸	۱۵۸
۱۸۸					
NH_3	۱/۴۹	۱۳/۳*		۱۴/۷	۱۹۵
۲۴۰					
H_2O	۱/۸۴	۳۶/۴*		۹/۰	۲۷۳
۳۷۳					

* ناشی از پیوند هیدروژنی

شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران
Olympiad.roshd.ir
www.ShimiPedia.ir