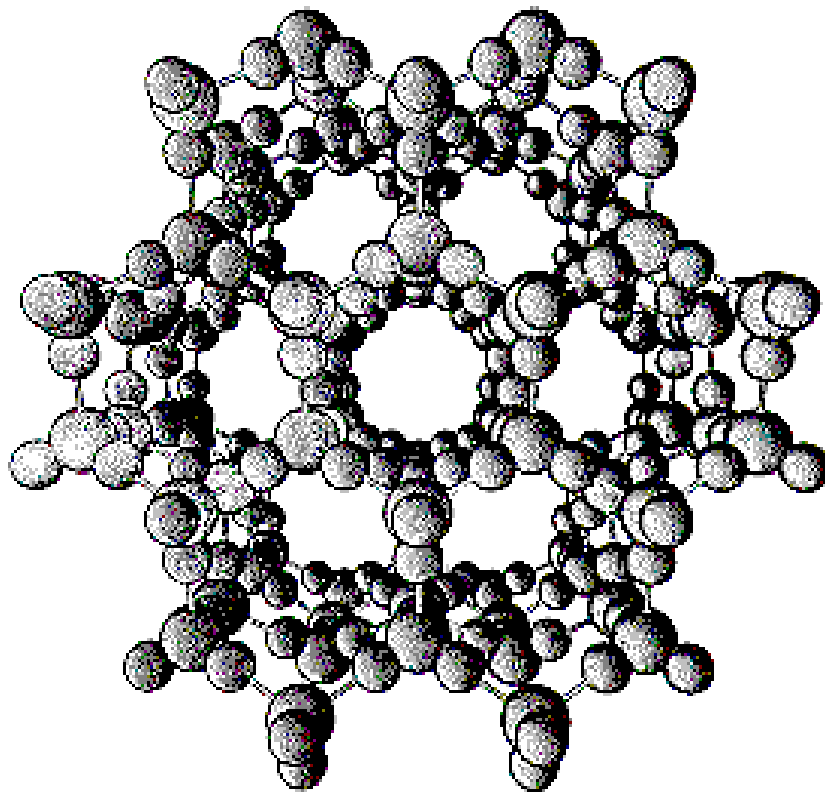


ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΣΤΗ ΘΕΩΡΙΑ ΓΕΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ



Βασιλεία Ι. Σινάνογλου

Δρ Χημικός, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια

ΑΘΗΝΑ 2019

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	<u>Σελίδα</u>
Περιεχόμενα	3
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ^ο	10
ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΓΕΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ	10
1.1 Εισαγωγικές έννοιες	10
1.1.1 Ορισμοί - Μεγέθη	10
1.1.2. Βασικές μονάδες SI	10
1.1.3. Παράγωγες μονάδες SI	11
1.2 Μορφές ύλης - Φυσικές καταστάσεις της ύλης	11
1.3 Μεταβολές – Ιδιότητες	12
1.4 Ατομική θεωρία	12
1.5 Δομή Ατόμου	13
1.6 Μόριο – Μοριακοί τύποι	14
1.7 Ατομικό Βάρος ή Σχετική Ατομική Μάζα	14
1.8 Μοριακό Βάρος ή Σχετική Μοριακή Μάζα – Τυπικό Βάρος	15
1.9 Χημικές μονάδες μάζας – mole ατόμων και mole μορίων	16
1.10 Διαλύματα – Διαλυτότητα	16
1.11 Φυσικές και χημικές εκφράσεις περιεκτικότητας διαλυμάτων	18
1.12 Αραίωση διαλυμάτων – Ανάμιξη διαλυμάτων με ίδια διαλυμένη ουσία	20
1.13 Κατάταξη και ονοματολογία ανοργάνων ενώσεων	22
1.14 Νόμοι αερίων – Καταστατική εξίσωση ιδανικών αερίων	26
1.14.1 Νόμος Boyle	26

1.14.2	Νόμος Charles	26
1.14.3	Συνδυαστικός νόμος αερίων	26
1.14.4	Νόμος Avogadro	26
1.14.5	Νόμος ιδανικών αερίων	26
1.14.6	Νόμος μερικών πιέσεων Dalton	27
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ^ο	30
	ΑΤΟΜΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ – ΑΡΧΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣΗΣ – ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ – ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΙΟΝΤΙΣΜΟΥ – ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΣΥΓΓΕΝΕΙΑ	30
2.1	Ατομική Θεωρία	30
2.1.1	Δομή Ατόμου	30
2.1.2	Ατομικό πρότυπο Bohr	31
2.1.3	Κβαντομηχανική προσέγγιση	32
2.2	Κβαντικοί αριθμοί	33
2.2.1	Κύριος κβαντικός αριθμός (n)	34
2.2.2	Δευτερεύων κβαντικός αριθμός (l) ή τροχιακός κβαντικός αριθμός ή κβαντικός αριθμός της στροφορμής ή αξιμουθιακός κβαντικός αριθμός	34
2.2.3	Μαγνητικός κβαντικός αριθμός (m_l)	35
2.2.4	Μαγνητικός κβαντικός αριθμός του spin (m_s)	35
2.2.5	Συμπεράσματα	36
2.2.6	Συμβολισμός και απεικόνιση των s και p τροχιακών	36
2.3	Αρχές ηλεκτρονικής δόμησης	38
2.3.1	Γενικά	38
2.3.2	Αρχή ελάχιστης ενέργειας (A.E.E.)	38
2.3.3	Κανόνας Hund	39
2.3.4	Απαγορευτική αρχή του Pauli	40
2.4.	Περιοδικός Πίνακας	40
2.4.1	Γενικά	40

2.4.2	Τομείς Περιοδικού Πίνακα	41
2.4.3	Παρατηρήσεις - Επισημάνσεις	42
2.5	Ατομική ακτίνα – Ενέργεια ιοντισμού (E _i) – Ηλεκτρονική συγγένεια	43
4.5.1	Ατομική ακτίνα	43
2.5.2	Ενέργεια ιοντισμού (E _i)	44
2.5.3	Ηλεκτρονική συγγένεια	44
2.6	Εφαρμογές	44
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ^ο	50
	ΧΗΜΙΚΟΙ ΔΕΣΜΟΙ – ΜΟΡΙΑΚΑ ΤΡΟΧΙΑΚΑ –	53
	ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΙ ΤΥΠΟΙ ΚΑΤΑ LEWIS –	
	ΑΡΙΘΜΟΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ	
3.1	Γενικά	53
3.2	Ενδομοριακοί δεσμοί	53
3.2.1	Ιοντικός ή ετεροπολικός δεσμός	53
3.2.2	Μοριακός ή ομοιοπολικός δεσμός	52
3.3	Διαμοριακοί δεσμοί	54
3.3.1	Δυνάμεις Van der Waals	54
3.3.2	Δεσμός υδρογόνου	57
3.4.	Μοριακά Τροχιακά	58
3.4.1	Γενικά	58
3.4.2	Είδη μοριακών δεσμών	59
3.4.3	Φαινόμενο υβριδισμού	61
3.4.4	Υβριδισμός ατόμου άνθρακα στις οργανικές ενώσεις	64
3.5	Ηλεκτρονικοί τύποι κατά Lewis	67
3.5.1	Ηλεκτρονικοί τύποι ατόμων κατά Lewis	67
3.5.2.	Ηλεκτρονικοί τύποι πολυατομικών μορίων κατά Lewis	67
3.6	Αριθμός οξείδωσης (Α.Ο.)	69

	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ^ο	72
	ΜΕΛΕΤΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ –	
	ΘΕΡΜΟΧΗΜΕΙΑ –ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ	
4.1	Γενικά περί των χημικών αντιδράσεων	72
4.2	Χημικές εξισώσεις	73
4.3	Θερμοχημεία	75
4.3.1	Γενικά	75
4.3.2	Γραφή θερμοχημικών εξισώσεων	76
4.3.3	Μέτρηση θερμότητας αντίδρασης Θερμιδομετρία	76
4.3.4	Νόμοι θερμοχημείας	78
4.3.5	Εφαρμογές θερμοχημείας	78
4.4	Χημική κινητική	81
4.4.1	Γενικά – Θεωρία συγκρούσεων	81
4.4.2	Υπολογισμός ταχύτητας αντίδρασης	81
4.4.3	Παράγοντες που επιδρούν στην ταχύτητα αντίδρασης	82
4.4.4	Νόμος ταχύτητας αντίδρασης	83
4.4.5	Κατάλυση	86
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ^ο	89
	ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ	89
5.1.	Περιγραφή φαινομένου χημικής ισορροπίας	89
5.2	Συνθήκες χημικής ισορροπίας	89
5.3	Νόμος χημικής ισορροπίας	91
5.4	Σχέση μεταξύ των σταθερών K_p και K_c	92
5.5	Παράγοντες που επηρεάζουν τη θέση της χημικής ισορροπίας - Αρχή Le Chatelier	92
5.6	Εφαρμογές χημικής ισορροπίας	93
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ^ο	98
	ΟΞΕΑ ΚΑΙ ΒΑΣΕΙΣ – ΙΣΟΡΡΟΠΙΕΣ ΟΞΕΩΝ ΚΑΙ	98

ΒΑΣΕΩΝ – ΙΣΟΡΡΟΠΙΕΣ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ

6.1.	Θεωρίες οξέων και βάσεων κατά Arrhenius, Bronsted-Lowry και Lewis. Ισχύς ηλεκτρολυτών. Αυτοϊοντισμός του νερού (pH-pOH)	98
6.1.1	Θεωρία Arrhenius	98
6.1.2	Θεωρία Bronsted-Lowry	99
6.1.3	Θεωρία Lewis	100
6.1.4	Ισχύς οξέων και βάσεων	100
6.1.5	Αυτοϊοντισμός του νερού – Ενεργός οξύτητα (pH)	102
6.2	Μελέτη υδατικών διαλυμάτων οξέων, βάσεων και αλάτων	103
6.2.1	Μελέτη διαλυμάτων ισχυρών οξέων και βάσεων	103
6.2.2	Μελέτη διαλυμάτων ασθενών μονοπρωτικών οξέων και βάσεων	105
6.2.3	Μελέτη διαλυμάτων ασθενών πολυπρωτικών οξέων και βάσεων	108
6.2.4	Συγκριτική μελέτη ισχύος συζυγών οξέων και βάσεων	109
6.2.5	Μελέτη διαλυμάτων κανονικών αλάτων	109
6.2.6	Επίδραση κοινού ιόντος	112
6.2.7	Ρυθμιστικά διαλύματα	115
6.2.8	Οξεοβασικοί δείκτες	120
6.2.9	Ογκομέτρηση οξέος και βάσης	121
6.3	Ισορροπίες διαλυτότητας	124
6.3.1	Γινόμενο διαλυτότητας	124
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ^ο	131
	ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ	131
7.1	Ηλεκτρονική ερμηνεία της οξειδοαναγωγής	131
7.1.1	Ορισμοί	131

7.1.2	Κλίμακα τιμών αριθμού οξείδωσης (A.O.)	131
7.1.3.	Πίνακας οξειδωτικών και αναγωγικών μέσων	133
7.2	Κατηγορίες οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων	135
7.2.1	Αντιδράσεις απλής αντικαταστάσεως	135
7.2.2	Αντιδράσεις συνθέσεως	136
7.2.3	Αντιδράσεις διασπάσεως	136
7.2.4	Αντιδράσεις καύσης	136
7.2.5	Αντιδράσεις πολύπλοκης μορφής	137
7.2.6	Εφαρμογές αντιδράσεων πολύπλοκης μορφής	138
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 ^ο	146
	ΑΘΡΟΙΣΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	146
8.1	Γενικά	146
8.2	Ελάττωση της τάσεως ατμών – Νόμος Raoult	146
8.3	Ανύψωση του σημείου ζέσεως και ταπείνωση του σημείου πήξεως	147
8.4	Ώσμωση – Ωσμωτική πίεση	149
8.4.1	Βιολογική σημασία της ώσμωσης	150
8.5	Εφαρμογή αθροιστικών ιδιοτήτων σε διαλύματα ηλεκτρολυτών	150
8.6	Κολλοειδή διαλύματα	150
8.6.1	Ιδιότητες κολλοειδών διαλυμάτων	151
8.6.2	Εφαρμογές κολλοειδών διαλυμάτων	151
8.7	Εφαρμογές στις αθροιστικές ιδιότητες	152
	Βιβλιογραφία	160

*Χημεία μια επιστήμη θρυλική, μαγευτική, θαυμαστή
Μια επιστήμη σταθμός για την διερεύνηση της φύσης
Μια επιστήμη δημιουργίας που κινητοποιεί δεξιότητες
Μια επιστήμη έμπνευσης, λογικής, ωριμότητας φαντασίας και εμπειρίας
Η επιστήμη της τέχνης, της κουλτούρας και του πάθους.*

Αφιερωμένο με ιδιαίτερη αγάπη
στους γονείς μου
Γιάννη και Μαίρη Σινάνογλου

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΓΕΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

1.1 Εισαγωγικές έννοιες

1.1.1 Ορισμοί - Μεγέθη

Ως ύλη ορίζεται η οντότητα της οποίας τα χαρακτηριστικά γνωρίσματα είναι η αδράνεια, η κατοχή χώρου και η βαρυντική αλληλεπίδραση, γίνεται δε αντιληπτή με τις αισθήσεις μας.

Μάζα σώματος ορίζεται η ποσότητα της ύλης που υπάρχει σε ένα σώμα.

Βάρος σώματος ορίζεται η βαρυντική δύναμη που ασκείται σε ένα σώμα.

Όγκος ορίζεται ο χώρος που καταλαμβάνει ένα σώμα και ο οποίος περιγράφεται από τρεις διαστάσεις το ύψος, το πλάτος και το μήκος.

Ως πυκνότητα σώματος ορίζεται το παράγωγο μέγεθος, το οποίο εκφράζει τη μάζα ανά μονάδα όγκου. Η πυκνότητα αποτελεί σημαντική χαρακτηριστική ιδιότητα των ουσιών.

1.1.2. Βασικές μονάδες SI

α) Μονάδες μήκους (s)

Η βασική μονάδα μήκους στο SI είναι το μέτρο (m). Για μικρότερα μήκη χρησιμοποιούμε τις μονάδες dm (δεκατόμετρο), cm (εκατοστόμετρο), mm (χιλιοστόμετρο), μm (μικρόμετρο), nm (νανόμετρο) και pm (πικόμετρο) ενώ για μεγαλύτερα το km (χιλιόμετρο). Η μαθηματική σχέση που συνδέει τα παραπάνω μεγέθη είναι:

$$1\text{m} = 10\text{ dm} = 10^2\text{ cm} = 10^3\text{ mm} = 10^6\text{ }\mu\text{m} = 10^9\text{ nm} = 10^{12}\text{ pm}$$

$$\text{Επίσης } 1\text{m} = 10^{-3}\text{ km}$$

Μια σημαντική μονάδα μήκους για την μέριση της διαμέτρου υποατομικών σωματιδίων, κλπ. είναι το angstrom (\AA) ($1\text{m} = 10^{10}\text{ \AA}$), το οποίο όμως δεν ανήκει στο SI.

β) Μονάδες μάζας (m)

Η βασική μονάδα μάζας στο SI είναι το χιλιόγραμμα (kg). Για μικρότερες μάζες χρησιμοποιούμε κυρίως τις μονάδες: g (γραμμάριο), mg (χιλιοστογραμμάριο), μg (μικρογραμμάριο) και ng (νανογραμμάριο). Η μαθηματική σχέση που συνδέει τα παραπάνω μεγέθη είναι:

$$1\text{ kg} = 10^3\text{ g} = 10^6\text{ mg} = 10^9\text{ }\mu\text{g} = 10^{12}\text{ ng}$$

γ) Μονάδες χρόνου (t)

Η βασική μονάδα χρόνου στο SI είναι το δευτερόλεπτο (s). Για μεγαλύτερες χρονικές περιόδους μπορεί να επιλεγούν οι μονάδες: λεπτό (min) και ώρα (h), οι οποίες όμως δεν ανήκουν στο SI.

δ) Μονάδες θερμοκρασίας (T ή θ)

Η βασική μονάδα θερμοκρασίας στο SI είναι το κελβιν (K). Το κελβιν είναι μονάδα στην απόλυτη κλίμακα θερμοκρασίας (T). Γενικότερα όμως χρησιμοποιείται η θερμοκρασιακή κλίμακα κελσίου (θ) με μονάδα το βαθμό κελσίου (°C). Οι μονάδες των παραπάνω δύο κλιμάκων είναι ισομεγέθεις και η σχέση που συνδέει τις δύο κλιμάκες είναι: $K = ^\circ C + 273$.

1.1.3. Παράγωγες μονάδες SI

α) Μονάδες όγκου (V)

Η βασική μονάδα όγκου στο SI είναι το κυβικό μέτρο (m^3). Για μικρότερους όγκους χρησιμοποιούμε τις μονάδες dm^3 (κυβικό δεκατόμετρο) και cm^3 (κυβικό εκατοστόμετρο). Στη χημεία χρησιμοποιείται συνηθέστερα η μονάδα λίτρο (L), η οποία αντιστοιχεί στο κυβικό δεκατόμετρο και οι υποδιαιρέσεις του χιλιοστόλιτρο (mL) και μικρόλιτρο (μL). Η μαθηματική σχέση που συνδέει τα παραπάνω μεγέθη είναι:

$$1 L = 10^3 mL = 10^6 \mu L \text{ και } 1 L = 10^{-3} m^3.$$

β) Μονάδες πυκνότητας (d)

Για την πυκνότητα (d) ισχύει η σχέση: $d = m/V$. Η βασική μονάδα πυκνότητας στο SI είναι τα kg/m^3 .

Στη χημεία χρησιμοποιούνται συνηθέστερα οι μονάδες: g/cm^3 για πυκνότητα στερεών, g/mL για πυκνότητα υγρών και g/L για πυκνότητα αερίων.

1.2. Μορφές ύλης - Φυσικές καταστάσεις της ύλης

Η ύλη διακρίνεται σε ουσίες και μίγματα.

Ως ουσία ορίζεται το είδος της ύλης, το οποίο δε μπορεί να διαχωρισθεί σε άλλα είδη ύλης με οποιαδήποτε φυσική μέθοδο. Οι ουσίες διακρίνονται σε στοιχεία ή απλά σώματα και σε χημικές ενώσεις.

Ως στοιχείο ορίζεται κάθε ουσία η οποία δε μπορεί να διασπασθεί σε απλούστερες ουσίες με χημική αντίδραση.

Ως χημική ένωση ορίζεται κάθε ουσία η οποία αποτελείται από δύο ή περισσότερα στοιχεία χημικά ενωμένα μεταξύ τους.

Ως μίγμα ορίζεται το είδος της ύλης, το οποίο μπορεί να διαχωρισθεί με φυσική μέθοδο σε δύο ή περισσότερες ουσίες. Τα μίγματα διακρίνονται σε ομογενή μίγματα ή διαλύματα, τα οποία χαρακτηρίζονται από ενιαία σύσταση και ίδιες ιδιότητες σε όλη τη μάζα τους και σε ετερογενή μίγματα, τα οποία δεν διαθέτουν ενιαία σύσταση και τα συστατικά τους είναι διακριτά.

Οι φυσικές καταστάσεις της ύλης οι οποίες θα μας απασχολήσουν είναι η στερεά, η υγρή και η αέρια.

Τα στερεά σώματα χαρακτηρίζονται από ακαμψία, είναι σχετικώς ασυμπίεστα, καταλαμβάνουν συγκεκριμένο όγκο και διαθέτουν καθορισμένο σχήμα.

Τα υγρά σώματα είναι ρευστά, σχετικώς ασυμπίεστα, καταλαμβάνουν συγκεκριμένο όγκο αλλά δε διατηρούν καθορισμένο σχήμα.

Τα αέρια σώματα είναι ρευστά, συμπιεστά, με μεταβλητό σχήμα και τα οποία καταλαμβάνουν όλο τον όγκο του χώρου όπου περιέχονται.

1.3. Μεταβολές – Ιδιότητες

Οι μεταβολές που μπορεί να υποστεί η ύλη διακρίνονται σε φυσικές και σε χημικές.

Ως φυσική μεταβολή ή φυσικό φαινόμενο ορίζεται η μεταβολή της φυσικής καταστάσεως ή της μορφής της ύλης χωρίς όμως να επηρεάζεται η χημική της ταυτότητα. Παραδείγματα φυσικών μεταβολών είναι η εξάτμιση του νερού, το λιώσιμο του πάγου, το τσαλάκωμα ενός χαρτιού, η τήξη ενός μετάλλου, κλπ.

Ως χημική μεταβολή ή χημικό φαινόμενο ορίζεται η μεταβολή της χημικής ταυτότητας της ύλης και η οποία συμβαίνει όταν μία ή περισσότερες ουσίες μετατρέπονται σε νέες ουσίες μέσω χημικής αντιδράσεως. Παραδείγματα χημικών μεταβολών είναι η φωτοσύνθεση, το σάπισμα ενός φρούτου, το ζύνισμα του γάλακτος, η οξείδωση των βιταμινών, κλπ.

Ο χαρακτηρισμός, η αναγνώριση όπως και η δυνατότητα διακρίσεως της ειδών της ύλης επιτυγχάνεται με την μελέτη των φυσικών και των χημικών της ιδιοτήτων.

Ως φυσική ιδιότητα ορίζεται κάθε ιδιότητα που σχετίζεται με τη φυσική κατάσταση, τη μορφή και τα χαρακτηριστικά γνωρίσματα της ύλης και την οποία μπορούμε να την παρατηρήσουμε ή να την μετρήσουμε χωρίς να υποστεί η ύλη οποιαδήποτε χημική μεταβολή. Παραδείγματα φυσικών ιδιοτήτων είναι το σημείο ζέσεως, το σημείο πήξεως, ορισμένα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά (χρώμα, υφή), το ιξώδες, κλπ.

Ως χημική ιδιότητα ορίζεται κάθε ιδιότητα που σχετίζεται με την ικανότητα της ύλης να μεταβάλει τη χημική της ταυτότητα και την οποία μπορούμε να την παρατηρήσουμε κατά την εξέλιξη ενός χημικού φαινομένου. Παραδείγματα χημικών ιδιοτήτων είναι η οξείδωση, η καύση, οι μεταβολικές αντιδράσεις, η χημική αλλοίωση των τροφίμων, κλπ.

1.4. Ατομική θεωρία

Άτομο είναι το ιδιαίτερος μικρό σωματίδιο της ύλης, το οποίο δια τηρεί τη χημική του ταυτότητα αμετάβλητη κατά τη συμμετοχή του σε χημικές μεταβολές.

Κάθε στοιχείο αποτελείται από ένα μόνο είδος ατόμου. Για το συμβολισμό ενός στοιχείου και του αντίστοιχου ατόμου του, χρησιμοποιούνται τα ατομικά σύμβολα, τα οποία προκύπτουν από την επιλογή του πρώτου ή και δευτέρου γράμματος της λατινικής ονομασίας του στοιχείου. Το δεύτερο γράμμα επιλέγεται μόνο σε περιπτώσεις στοιχείων τα οποία διαθέτουν ίδιο αρχικό γράμμα στην λατινική τους ονομασία. Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 1.4) αναφέρονται ορισμένα από τα συνηθέστερα απαντώμενα ατομικά σύμβολα.

Πίνακας 1.4: Ατομικά σύμβολα σημαντικότερων στοιχείων

Όνομα στοιχείου	Ατομικό σύμβολο	Όνομα στοιχείου	Ατομικό σύμβολο
Κάλιο	K	Υδρογόνο	H
Νάτριο	Na	Οξυγόνο	O
Ασβέστιο	Ca	Άζωτο	N
Μαγνήσιο	Mg	Άνθρακας	C
Αργίλιο	Al	Βόριο	B
Βάριο	Ba	Φθόριο	F
Ψευδάργυρος	Zn	Χλώριο	Cl
Άργυρος	Ag	Βρώμιο	Br
Μόλυβδος	Pb	Ιώδιο	I
Μαγγάνιο	Mn	Θείο	S
Σίδηρος	Fe	Αρσενικό	As
Χρώμιο	Cr	Φωσφόρος	P
Χρυσός	Au	Πυρίτιο	Si
Χαλκός	Cu	Ήλιο	He
Υδράργυρος	Hg	Νέο	Ne
Νικέλιο	Ni	Αργό	Ar
Κοβάλτιο	Co	Κρυπτό	Kr
Κασσίτερος	Sn	Ξένο	Xe

1.5. Δομή Ατόμου

Τα υποατομικά σωματίδια από τα οποία συντίθεται το άτομο είναι τα νουκλεόνια (πρωτόνια και νετρόνια) και τα ηλεκτρόνια. Σε κάθε άτομο υπάρχει θετικό φορτίο συγκεντρωμένο σε μια πολύ μικρή περιοχή του, η οποία είναι συμπαγής και ονομάζεται πυρήνας. Τα πρωτόνια και τα νετρόνια βρίσκονται συγκεντρωμένα στον πυρήνα του ατόμου. Τα πρωτόνια είναι θετικά φορτισμένα σωματίδια με στοιχειώδες φορτίο +1 και μάζα που ισούται περίπου με μια ατομική μονάδα μάζας (amu). Κάθε άτομο διαθέτει τουλάχιστον ένα πρωτόνιο και τα στοιχεία διαφοροποιούνται μεταξύ τους ως προς τον αριθμό πρωτονίων που περιέχει ο πυρήνας τους. Τα νετρόνια είναι ουδέτερα σωματίδια και έχουν μάζα η οποία ελαφρώς υπερβαίνει τη μια ατομική μονάδα μάζας. Τα ηλεκτρόνια είναι πολύ μικρά σωματίδια, τα οποία κινούνται εκτός του πυρήνα, είναι αρνητικά φορτισμένα με στοιχειώδες φορτίο -1 και έχουν πάρα πολύ μικρή μάζα που είναι περίπου 1836 φορές μικρότερη από τη μάζα του πρωτονίου (Πίνακας 1.5). Τα άτομα είναι ηλεκτρικά ουδέτερα σωματίδια, δεδομένου ότι ο αριθμός των πρωτονίων τους και των ηλεκτρονίων τους είναι πάντα ίσος. Τα υποατομικά σωματίδια διαιρούνται περαιτέρω σε ακόμη πιο βασικά (στοιχειώδη) σωματίδια που αποκαλούνται κουάρκς (quarks).

Πίνακας 1.5: Χαρακτηριστικά υποατομικών σωματιδίων

Υποατομικά Σωματίδια	Σύμβολο	Μάζα (kg)	Φορτίο (C)
πρωτόνιο	P^+	$1,66 \cdot 10^{-27}$	$+1,6 \cdot 10^{-19}$
νετρόνιο	n^0	$1,67 \cdot 10^{-27}$	0
ηλεκτρόνιο	e^-	$9,11 \cdot 10^{-31}$	$-1,6 \cdot 10^{-19}$

Για την περιγραφή του ατόμου λαμβάνονται ο ατομικός και ο μαζικός αριθμός. Ο ατομικός αριθμός (Z) ισούται με τον αριθμό των πρωτονίων του πυρήνα και χαρακτηρίζει μοναδικά κάθε στοιχείο. Ο μαζικός αριθμός (A) ισούται με τον αριθμό των νουκλεονίων (άθροισμα πρωτονίων και νετρονίων του πυρήνα) και χαρακτηρίζει τα ισότοπα ενός στοιχείου. Ως ισότοπα χαρακτηρίζονται εκείνα τα άτομα ενός στοιχείου που ενώ έχουν τον ίδιο ατομικό αριθμό (επειδή ανήκουν στο ίδιο στοιχείο), έχουν διαφορετικό μαζικό αριθμό, δηλαδή διαθέτουν διαφορετικό αριθμό νετρονίων.

1.6. Μόριο – Μοριακοί τύποι

Μόριο είναι το ιδιαιτέρως μικρό σωματίδιο της ύλης, το οποίο μπορεί να απομονωθεί με φυσική μέθοδο και δομείται από δύο ή περισσότερα άτομα του ίδιου ή διαφορετικών στοιχείων, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με ελκτικές δυνάμεις.

Συγκεκριμένα τα μόρια των στοιχείων αποτελούνται από ίδια άτομα ενώ τα μόρια των χημικών ενώσεων από δύο τουλάχιστον διαφορετικά είδη ατόμων. Για τον συμβολισμό ενός μορίου στοιχείου ή χημικής ενώσεως λαμβάνουμε τον μοριακό τύπο, ο οποίος παρέχει το είδος και το πλήθος των ατόμων που δομούν το μόριο. Ο δείκτης της ατομικότητας ορίζει το πλήθος ατόμων ίδιου στοιχείου σε μόριο και τίθεται κάτω δεξιά του συμβόλου κάθε ατόμου.

Τα μόρια των στοιχείων διακρίνονται σε μονοατομικά, διατομικά τριατομικά και πολυατομικά. Παρακάτω ακολουθούν ενδεικτικά παραδείγματα.

Μονοατομικά μόρια (μόρια μετάλλων και ευγενών αερίων: K, Na Ca, Mg Zn, He, Ne, κλπ.

Διατομικά μόρια: O_2 , H_2 , Cl_2 , Br_2 , κλπ.

Τριατομικά μόρια: O_3

Όσον αφορά τα μόρια των χημικών ανοργάνων ενώσεων τα άτομα αναγράφονται από το ηλεκτροθετικότερο προς το ηλεκτραρνητικότερο ανεξαρτήτως του τρόπου συνδέσεώς τους στο μόριο. Παρακάτω ακολουθούν ενδεικτικά παραδείγματα.

H_2SO_4 , $Ca(NO_3)_2$, Na_3PO_4 , κλπ.

1.7 Ατομικό Βάρος ή Σχετική Ατομική Μάζα

Γνωρίζουμε ότι για τον υπολογισμό της ατομικής μάζας θα πρέπει να εφαρμόσουμε τη σχέση:

$$m (\text{ατόμου}) = m (\text{νουκλεονίων}) + m (\text{ηλεκτρονίων})$$

Επειδή όμως τα ηλεκτρόνια έχουν πρακτικώς αμελητέα μάζα σε σχέση με τα νουκλεόνια τελικώς ισχύει:

$$m (\text{ατόμου}) = m (\text{νουκλεονίων}) = A \cdot m (1\text{amu})$$

όπου A ο μαζικός αριθμός και

$m (1\text{amu})$ η ατομική μονάδα μάζας η οποία αντιστοιχεί ακριβώς στο 1/12 της μάζας του ισοτόπου ατόμου άνθρακα-12, δηλαδή $m (1\text{amu}) = 1,66054 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$.

Άρα η μέτρηση της ατομικής μάζας γίνεται με σύγκριση της μάζας του ατόμου ως προς την ατομική μονάδα μάζας. Το ατομικό βάρος ή η σχετική ατομική μάζα εκφράζουν πόσες φορές είναι μεγαλύτερη η μάζα ατόμου στοιχείου από το 1/12 της μάζας του ισοτόπου ατόμου άνθρακα-12. Επειδή όμως τα περισσότερα άτομα βρίσκονται στη φύση ως μίγματα ισοτόπων τους, για να προκύψει το ακριβές ατομικό βάρος πρέπει να προσθέσουμε τα αντίστοιχα γινόμενα της κάθε ισοτοπικής μάζας επί το ποσοστό του κάθε ισοτόπου στη φύση.

Εφαρμογή 1.7.1

Το πυρίτιο (Si) υφίσταται ως μίγμα τριών φυσικών ισοτόπων του για τα οποία δίνονται οι αντίστοιχες ισοτοπικές μάζες και αφθονίες στη φύση. Να προσδιορισθεί το ατομικό του βάρος.

Δίνονται:

Μαζικός Αριθμός	Ισοτοπική μάζα	Φυσική αφθονία
28	27,977amu	0,9221
29	28,976amu	0,0470
30	29,974amu	0,0309

Πολλαπλασιάζουμε την κάθε ισοτοπική μάζα με την αντίστοιχη φυσική της αφθονία και προσθέτουμε τα προκύπτοντα γινόμενα:

$$AB = 27,977\text{amu} \cdot 0,9221 + 28,976\text{amu} \cdot 0,0470 + 29,974\text{amu} \cdot 0,0309 = 27,986\text{amu}$$

1.8 Μοριακό Βάρος ή Σχετική Μοριακή Μάζα – Τυπικό Βάρος

Το μοριακό βάρος ή η σχετική μοριακή μάζα εκφράζουν πόσες φορές είναι μεγαλύτερη η μάζα μορίου ουσίας από το 1/12 της μάζας του ισοτόπου ατόμου άνθρακα-12. Το μοριακό βάρος στοιχείου ή μοριακής ένωσης προκύπτει από το άθροισμα των επιμέρους ατομικών βαρών των ατόμων του μορίου πολλαπλασιασμένων επί την ατομικότητα στο μοριακό τύπο.

Έτσι για τον υπολογισμό του MB του μορίου του H_2SO_4 έχουμε:

$$MB = AB(\text{H}) \cdot 2 + AB(\text{S}) \cdot 1 + AB(\text{O}) \cdot 4 = 98$$

Για τις ιοντικές ενώσεις, όπου δεν υφίσταται η έννοια του μορίου, εισάγεται το τυπικό βάρος το οποίο ισούται με το άθροισμα των ατομικών βαρών όλων των ατόμων που περιέχονται σε μία τυπική μονάδα της ιοντικής ένωσης.

Έτσι για τον υπολογισμό του TB της τυπικής μονάδας του CaCl_2 έχουμε:

$$TB = AB(\text{Ca}) \cdot 1 + AB(\text{Cl}) \cdot 2 = 111$$

1.9 Χημικές μονάδες μάζας – mole ατόμων και mole μορίων

Για τη μελέτη των χημικών αντιδράσεων όπου μετέχουν μόρια ουσιών είναι απαραίτητο να ορισθεί μία χημική μονάδα μάζας, η οποία να δίνει τη δυνατότητα συσχετισμού μακροσκοπικής ποσότητας μιας ουσίας με καθορισμένο μοριακό περιεχόμενο. Έτσι οδηγούμαστε στην παρακάτω συλλογιστική:

$$m(1 \text{ ατόμου}) = AB \cdot \text{amu} = AB \cdot m(1 \text{amu}) = AB \cdot 1,66054 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

Επιλέγοντας ένα οσοδήποτε μεγάλο πλήθος ατόμων (N_A) η παραπάνω σχέση λαμβάνει τη μορφή:

$$m(N_A \text{ ατόμων}) = N_A \cdot AB \cdot \text{amu} = N_A \cdot AB \cdot m(1 \text{amu}) = AB \cdot N_A \cdot 1,66054 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

Ο αριθμός N_A , ο οποίος εκφράζει οσοδήποτε μεγάλο πλήθος σωματιδίων, ονομάζεται αριθμός Avogadro και προκύπτει από την παραδοχή ότι $N_A \cdot 1,66054 \cdot 10^{-24} = 1$ προς απλούστευση των υπολογισμών. Από την επίλυση της προηγούμενης ισότητας προκύπτει ότι $N_A = 6,0221367 \cdot 10^{23}$ ή $6,02 \cdot 10^{23}$ σωματίδια.

Ορίζεται ως εκ τούτου ως 1 mole ατόμων ποσότητα από το στοιχείο, η οποία περιέχει $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ άτομα και έχει μάζα αριθμητικά ίση προς το AB του στοιχείου εκφρασμένη σε g.

Άρα 1 mole ατόμων οξυγόνου (O) περιέχει $6,02 \cdot 10^{23}$ άτομα οξυγόνου και έχει μάζα ίση προς 16 g.

Κατ' επέκταση ορίζεται ως 1 mole μορίων ποσότητα από το στοιχείο ή τη χημική ένωση, η οποία περιέχει $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ μόρια και έχει μάζα αριθμητικά ίση προς το MB της ουσίας εκφρασμένη σε g.

Άρα 1 mole μορίων οξυγόνου (O_2) περιέχει $6,02 \cdot 10^{23}$ μόρια οξυγόνου και έχει μάζα ίση προς 32 g.

Επίσης 1 mole μορίων θειϊκού οξέος (H_2SO_4) περιέχει $6,02 \cdot 10^{23}$ μόρια θειϊκού οξέος και έχει μάζα ίση προς 98 g.

1.10 Διαλύματα – Διαλυτότητα

Τα διαλύματα διακρίνονται σε αέρια, υγρά και στερεά. Περισσότερο θα μας απασχολήσουν τα υγρά και αέρια διαλύματα, διότι οι περισσότερες χημικές διεργασίες που μελετούνται, εξελίσσονται κυρίως στην υγρή ή και αέρια φάση.

Σε κάθε διάλυμα διακρίνονται δύο τύποι συστατικών, ο διαλύτης και η διαλυμένη ουσία.

Ως διαλύτη ορίζουμε το συστατικό το οποίο περιέχεται σε μεγαλύτερη αναλογία στο διάλυμα και το οποίο παραμένει διακριτό και διατηρεί τη φυσική του κατάσταση στο διάλυμα.

Ως διαλυμένη ουσία ορίζουμε το συστατικό το οποίο περιέχεται σε μικρότερη αναλογία στο διάλυμα και το οποίο δεν παραμένει απαραίτητως διακριτό στο διάλυμα (π.χ. το διαλυμένο αλάτι στο νερό δεν είναι διακριτό και μπορεί να αναγνωριστεί από την γεύση του αλατόνερου).

Διαλυτότητα συγκεκριμένης ουσίας σε ορισμένο διαλύτη ορίζεται η μέγιστη ποσότητα της ουσίας αυτής η οποία μπορεί να διαλυθεί σε συγκεκριμένη ποσότητα του επιλεγμένου διαλύτη και υπό καθορισμένες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσεως (μόνο για αέριες ενώσεις), ώστε να προκύψει κορεσμένο διάλυμα.. Η διαλυτότητα (S) έχει μονάδες g/100 g διαλύτη. Όταν μοριακή ή ιοντική ένωση προστεθεί σταδιακά σε διαλύτη τότε ορισμένη ποσότητα αυτής διαλύεται στο διαλύτη παράγοντας κορεσμένο διάλυμα και αποκαθίσταται δυναμική ισορροπία μεταξύ του αδιάλυτου στερεού και των διαλυμένων σωματιδίων του κορεσμένου διαλύματος. Η ισορροπία αποκαθίσταται μεταξύ του κορεσμένου διαλύματος και της επιφάνειας του αδιάλυτου στερεού που είναι σε επαφή με το διάλυμα και χαρακτηρίζεται ως ετερογενής.

Ακόρεστο ορίζεται το διάλυμα στο οποίο δεν έχει αποκατασταθεί ισορροπία συγκεκριμένης διαλυμένης ουσίας με αδιάλυτη ουσία οπότε υπάρχει η δυνατότητα διαλυτοποίησης επιπλέον ποσότητας της ουσίας σε αυτό ώστε να καταστεί κορεσμένο.

Εφαρμογή 1.10.1

Στους 25°C η διαλυτότητα του NaCl στο νερό ισούται προς 30g NaCl/100g H₂O. Επίσης η διαλυτότητα του NaCl στο νερό στους 15°C και 35°C ισούται προς 20g NaCl/100g H₂O και 40g NaCl/100g H₂O αντίστοιχως. Παρασκευάζεται υδατικό κορεσμένο διάλυμα NaCl μάζας 390g σε 25°C εις διπλούν. Το ένα διάλυμα ψύχεται στους 15°C και το άλλο θερμαίνεται στους 35°C. Να διαπιστωθεί τι θα συμβεί σε κάθε περίπτωση και να ελεγχθεί πως τα διαλύματα θα καταστούν κορεσμένα στις νέες θερμοκρασίες.

Στους 25°C ισχύει:

μάζα διαλυμένης ουσίας / μάζα διαλύματος = 30 / (30+100) = m/390 οπότε στα δύο κορεσμένα διαλύματα που παρασκευάστηκαν περιέχονται 90g NaCl διαλυμένα σε 300g διαλύτη.

Από τα δεδομένα γνωρίζουμε ότι με τη ψύξη ελαττώνεται η διαλυτότητα του NaCl στο νερό. Έτσι όταν το πρώτο διάλυμα ψυχθεί στους 15°C μέρος του διαλυμένου NaCl θα αποβληθεί ως κρυσταλλικό στερεό, το διάλυμα θα καταστεί κορεσμένο στις νέες συνθήκες και θα αποκατασταθεί δυναμική ισορροπία μεταξύ του αδιάλυτου στερεού και των διαλυμένων σωματιδίων του κορεσμένου διαλύματος. Για να υπολογίσουμε την ποσότητα του NaCl που θα αποβληθεί ως ίζημα έχουμε.

Στους 15°C ισχύει:

μάζα διαλυμένης ουσίας / μάζα διαλύτη = 20/100 = m/300 οπότε στο νέο κορεσμένο διάλυμα θα περιέχονται 60g NaCl διαλυμένα σε 300g διαλύτη. Από αυτό συμπεραίνουμε ότι 90-60=30g NaCl καταβυθίστηκαν.

Από τα δεδομένα γνωρίζουμε επίσης ότι με τη θέρμανση αυξάνεται η διαλυτότητα του NaCl στο νερό. Έτσι όταν το δεύτερο διάλυμα θερμανθεί στους 35°C θα

καταστεί ακόρεστο στις νέες συνθήκες, εφ' όσον ο διαλύτης έχει τη δυνατότητα διαλυτοποίησης επιπλέον ποσότητας NaCl. Για να υπολογίσουμε την ποσότητα του NaCl που θα απαιτηθεί να προστεθεί επιπλέον ώστε να αποκατασταθεί ο κορεσμός του διαλύματος έχουμε.

Στους 35°C ισχύει:

μάζα διαλυμένης ουσίας / μάζα διαλύτη = 40/100 = m/300 οπότε στο νέο κορεσμένο διάλυμα θα πρέπει συνολικώς να περιέχονται 120g NaCl διαλυμένα σε 300g διαλύτη. Από αυτό συμπεραίνουμε ότι πρέπει επιπλέον να προστεθούν 120-90=30g NaCl.

1.11 Φυσικές και χημικές εκφράσεις περιεκτικότητας διαλυμάτων

Η περιεκτικότητα ή η συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας εκφράζει την ποσότητα της ουσίας η οποία έχει διαλυθεί σε ορισμένη ποσότητα διαλύτη ή διαλύματος. Οι εκφράσεις διακρίνονται σε φυσικές εκφράσεις που αναφέρονται συνηθέστερα ως περιεκτικότητες όπου η ποσότητα της διαλυμένης ουσίας παρέχεται σε φυσικές μονάδες και σε χημικές εκφράσεις ή συγκεντρώσεις όπου η ποσότητα της διαλυμένης ουσίας παρέχεται σε χημικές μονάδες.

Οι σημαντικότερες εκφράσεις περιεκτικότητας και συγκεντρώσεως αναφέρονται στη συνέχεια.

α) Εκατοστιαία κατά μάζα περιεκτικότητα διαλυμένης ουσίας (%w/w): εκφράζει τα g της διαλυμένης ουσίας ανά 100g διαλύματος και προκύπτει από τη σχέση:

$$(\% w/w) = (\text{μάζα διαλυμένης ουσίας} / \text{μάζα διαλύματος}) \times 100\%$$

Έτσι αν δίνεται υδατικό διάλυμα KOH 5% w/w περιέχει σε 100g διαλύματος 5g KOH και παρασκευάζεται με προσθήκη 5g KOH σε 95g νερού.

β) Εκατοστιαία κατ' όγκο περιεκτικότητα διαλυμένης ουσίας (%w/v): εκφράζει τα g της διαλυμένης ουσίας ανά 100mL διαλύματος και προκύπτει από τη σχέση:

$$(\% w/v) = (\text{μάζα διαλυμένης ουσίας} / \text{όγκος διαλύματος}) \times 100\%$$

Έτσι αν δίνεται υδατικό διάλυμα NaOH 3% w/v περιέχει σε 100mL διαλύματος 3g NaOH και παρασκευάζεται με τη διάλυση 3g NaOH σε νερό και τελική αραιώση σε ογκομετρική φιάλη στα 100,00mL.

γ) Μέρη στο εκατομμύριο κατά μάζα (ppm): εκφράζει τα mg της διαλυμένης ουσίας ανά 1kg διαλύματος και προκύπτει από τη σχέση:

$$(\text{ppm}) = \text{μάζα διαλυμένης ουσίας σε mg} / \text{μάζα διαλύματος σε kg}$$

Ισοδύναμες εκφράσεις μονάδων είναι: mg/kg ή μg/g ή ng/mg

Έτσι αν δίνεται υδατικό διάλυμα βιταμίνης C 200 ppm περιέχει σε 1kg διαλύματος 200mg βιταμίνης C.

Για πολύ αραιά υδατικά διαλύματα όπου πρακτικά η πυκνότητα του διαλύματος ισούται με 1g/mL μπορούμε να ορίσουμε και τα μέρη στο εκατομμύριο κατ' όγκο

τα οποία εκφράζουν τα mg της διαλυμένης ουσίας ανά 1L διαλύματος και προκύπτει από τη σχέση:

(ppm) = μάζα διαλυμένης ουσίας σε mg / όγκος διαλύματος σε L

Ισοδύναμες εκφράσεις μονάδων είναι: mg/L ή μg/mL ή ng/μL

Έτσι αν δίνεται υδατικό διάλυμα σαλικυλικού οξέος 150 ppm περιέχει σε 1L διαλύματος 150mg σαλικυλικού οξέος.

δ) Μέρη στο δισεκατομμύριο κατά μάζα (ppb): εκφράζει τα μg της διαλυμένης ουσίας ανά 1kg διαλύματος και προκύπτει από τη σχέση:

(ppb) = μάζα διαλυμένης ουσίας σε μg / μάζα διαλύματος σε kg

Ισοδύναμες εκφράσεις μονάδων είναι: μg/kg ή ng/g ή pg/mg

Έτσι αν δίνεται υδατικό διάλυμα βιταμίνης C 200 ppb περιέχει σε 1kg διαλύματος 200μg βιταμίνης C.

Για πολύ αραιά υδατικά διαλύματα όπου πρακτικά η πυκνότητα του διαλύματος ισούται με 1g/mL μπορούμε να ορίσουμε και τα μέρη στο δισεκατομμύριο κατ' όγκο τα οποία εκφράζουν τα μg της διαλυμένης ουσίας ανά 1L διαλύματος και προκύπτει από τη σχέση:

(ppb) = μάζα διαλυμένης ουσίας σε μg / όγκος διαλύματος σε L

Ισοδύναμες εκφράσεις μονάδων είναι: μg/L ή ng/mL ή pg/μL

Έτσι αν δίνεται υδατικό διάλυμα σαλικυλικού οξέος 150 ppb περιέχει σε 1L διαλύματος 150μg σαλικυλικού οξέος.

ε) Molarity (M) ή γραμμομοριακή συγκέντρωση (mol/L): εκφράζει τα moles της διαλυμένης ουσίας ανά 1L διαλύματος.

Έτσι αν δίνεται υδατικό διάλυμα θειϊκού οξέος 3M περιέχει σε 1L διαλύματος 3 mol θειϊκού οξέος.

ζ) molality (m) ή γραμμομοριακή συγκέντρωση κατά βάρος (mol/kg): εκφράζει τα moles της διαλυμένης ουσίας ανά 1kg διαλύτη.

Έτσι αν δίνεται υδατικό διάλυμα γλυκόζης 2,5m περιέχει σε 1kg διαλύτη 2,5 mol γλυκόζης.

η) Γραμμομοριακό κλάσμα ουσίας A σε διάλυμα (X_a) ορίζεται το κλάσμα των moles της ουσίας A προς τα συνολικά moles του διαλύματος (σύνολο moles διαλυμένων ουσιών και διαλύτη).

Εφαρμογή στις μετατροπές μονάδων 1.11.1

Δίνεται υδατικό διάλυμα H_2SO_4 με εκατοστιαία κατ' όγκο περιεκτικότητα 9,8% w/v και πυκνότητα $d=1,1g/mL$. Να υπολογισθούν:

α) η εκατοστιαία κατά βάρος περιεκτικότητα,

β) η Molarity,

γ) η molality και

δ) το γραμμομοριακό κλάσμα του H_2SO_4 στο διάλυμα

$$MB(H_2SO_4) = 98 \text{ και } MB(H_2O) = 18.$$

α) Για τη μετατροπή της εκατοστιαία κατ' όγκο περιεκτικότητας σε κατά βάρος πρέπει να μετατραπεί η έκφραση του διαλύματος από μονάδες όγκου σε μονάδες μάζας. Η μετατροπή αυτή επιτυγχάνεται με τη χρήση της πυκνότητας, δηλαδή $m = d \cdot V$. Οπότε ισχύει:

Σε 100mL διαλύματος περιέχονται 9,8g H_2SO_4

Σε ισοδύναμα $d \cdot V = 1,1g/mL \cdot 100mL = 110g$ διαλύματος περιέχονται 9,8g H_2SO_4

Άρα ισχύει: $\%w/w = (9,8g H_2SO_4/110g \text{ διαλύματος}) \times 100\% = 8,9\%w/w$

β) Για τη μετατροπή της εκατοστιαία κατ' όγκο περιεκτικότητας σε Molarity πρέπει να μετατραπεί η έκφραση της διαλυμένης ουσίας από φυσικές μονάδες μάζας σε mol. Η μετατροπή αυτή επιτυγχάνεται με τη χρήση του MB, δηλαδή $n = m/MB$. Οπότε ισχύει:

Σε 100mL διαλύματος περιέχονται 9,8g H_2SO_4

Σε 1000mL=1L διαλύματος περιέχονται 98g H_2SO_4

Σε 1L διαλύματος περιέχονται ισοδύναμα $n = 98/98 \text{ mol} = 1 \text{ mol } H_2SO_4$.

Άρα $c = 1M (1mol/L)$

γ) Για τον υπολογισμό της molality που είναι κατά βάρος συγκέντρωση μας εξυπηρετεί να λάβουμε την εκατοστιαία κατά βάρος περιεκτικότητα. Αφ' ενός πρέπει να μετατραπεί η έκφραση της διαλυμένης ουσίας από φυσικές μονάδες μάζας σε mol και αφ' ετέρου πρέπει να υπολογισθεί η μάζα του διαλύτη. Οπότε ισχύει:

Σε 100g διαλύματος περιέχονται 8,9g H_2SO_4

Για τη μάζα του διαλύτη ισχύει: $m(\text{διαλύτη}) = m(\text{διαλύματος}) - m(\text{διαλυμένης ουσίας}) = 100 - 8,9 = 91,1g$.

Οπότε ισοδύναμα σε 91,1g διαλύτη περιέχονται ισοδύναμα $n = 8,9/98 \text{ mol} = 0,09 \text{ mol } H_2SO_4$

Άρα ισχύει: $\text{molality} = (\text{mol διαλυμένης ουσίας}/\text{μάζα διαλύτη σε g}) \times 1000 = 0,99m (\text{mol/kg})$.

δ) Για τον υπολογισμό του γραμμομοριακού κλάσματος εξυπηρετεί να λάβουμε τα ποσοτικά δεδομένα για τον διαλύτη και τη διαλυμένη ουσία από τη molality. Οπότε ισχύει:

Σε 91,1g διαλύτη περιέχονται 0,09mol H_2SO_4

Σε ισοδύναμα $n = 91,1/18 \text{ mol} = 5,06 \text{ mol}$ διαλύτη περιέχονται 0,09mol H_2SO_4

Άρα ισχύει:

$$X(H_2SO_4) = n(H_2SO_4)/[n(H_2SO_4) + n(H_2O)] = 0,09/(0,09+5,06) = 0,017.$$

1.12 Αραίωση διαλυμάτων – Ανάμιξη διαλυμάτων με ίδια διαλυμένη ουσία

Κατά την αραίωση ενός διαλύματος, η οποία επιτυγχάνεται με προσθήκη επιπλέον ποσότητας διαλύτη, η περιεκτικότητα ή η συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας όπως

και ο όγκος ή η μάζα του διαλύματος μεταβάλλονται χωρίς όμως να μεταβάλλεται η ποσότητα της διαλυμένης ουσίας. Με βάση τα παραπάνω έχουμε την δυνατότητα να μελετήσουμε το αποτέλεσμα της αραιώσης και να προσδιορίσουμε την περιεκτικότητα ή τη συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας στο αραιωμένο διάλυμα.

Γενικώς ισχύει: $m_\alpha = m_\tau$ (για χρήση φυσικών μονάδων) και
 $n_\alpha = n_\tau$ (για χρήση χημικών μονάδων)

όπου m_α , m_τ ποσότητα διαλυμένης ουσίας πριν και μετά την αραιώση και
 n_α , n_τ moles διαλυμένης ουσίας πριν και μετά την αραιώση.

Το γινόμενο της molarity επί τον όγκο το διαλύματος (σε λίτρα) παρέχει τα moles της διαλυμένης ουσίας, οπότε ισχύει:

$$n_\alpha = n_\tau \text{ και } M_\alpha V_\alpha = M_\tau V_\tau \text{ ή } c_\alpha V_\alpha = c_\tau V_\tau$$

Κατ' επέκταση το γινόμενο της εκατοστιαίας κατ' όγκο περιεκτικότητας της διαλυμένης ουσίας (%w/v) επί τον όγκο το διαλύματος (σε χιλιοστόλιτρα) παρέχει τη μάζα της διαλυμένης ουσίας, οπότε ισχύει:

$$m_\alpha = m_\tau \text{ και } (\%w/v)_\alpha V_\alpha = (\%w/v)_\tau V_\tau$$

Γενικώς μπορούμε να επιλέξουμε οποιεσδήποτε μονάδες όγκου αρκεί V_α και V_τ να εκφράζονται στις ίδιες μονάδες.

Κατά την ανάμιξη διαλυμάτων με ίδια διαλυμένη ουσία η περιεκτικότητα ή η συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας στο τελικό διάλυμα όπως και ο όγκος ή η μάζα του τελικού διαλύματος μεταβάλλονται η δε συνολική ποσότητα της διαλυμένης ουσίας στο τελικό διάλυμα ισούται με το άθροισμα των ποσοτήτων αυτής στα αναμιγνύμενα διαλύματα. Με βάση τα παραπάνω έχουμε την δυνατότητα να μελετήσουμε το αποτέλεσμα της ανάμιξης και να προσδιορίσουμε την περιεκτικότητα ή τη συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας στο τελικό διάλυμα.

Γενικώς ισχύει: $m_1 + m_2 = m_\tau$ (για χρήση φυσικών μονάδων) και
 $n_1 + n_2 = n_\tau$ (για χρήση χημικών μονάδων)

όπου m_1 , m_2 ποσότητα διαλυμένης ουσίας στα αναμιγνύμενα διαλύματα και m_τ ποσότητα διαλυμένης ουσίας στο τελικό διάλυμα και

n_1 , n_2 moles διαλυμένης ουσίας στα αναμιγνύμενα διαλύματα και n_τ moles διαλυμένης ουσίας στο τελικό διάλυμα.

Αναλύοντας τις παραπάνω εκφράσεις προκύπτει:

$$n_1 + n_2 = n_\tau \text{ και } M_1 V_1 + M_2 V_2 = M_\tau V_\tau \text{ ή } c_1 V_1 + c_2 V_2 = c_\tau V_\tau \text{ και αντιστοίχως}$$

$$m_1 + m_2 = m_\tau \text{ και } (\%w/v)_1 V_1 + (\%w/v)_2 V_2 = (\%w/v)_\tau V_\tau$$

$$\text{όπου } V_\tau = (V_1 + V_2).$$

Εφαρμογή 1.12.1

Διαθέτουμε υδατικό διάλυμα H_2SO_4 35% w/w με πυκνότητα $d = 1,12g/mL$. Πόσα mL από το διάλυμα αυτό απαιτούνται για την παρασκευή με αραιώση 100,00mL διαλύματος H_2SO_4 2M.

Δίνεται $MB(H_2SO_4) = 98$

Για τη μετατροπή της εκατοστιαία κατά βάρος περιεκτικότητας σε Molarity πρέπει να μετατραπεί η έκφραση του διαλύματος από μονάδες μάζας σε μονάδες όγκου και η έκφραση της διαλυμένης ουσίας από φυσικές μονάδες μάζας σε mol. Οι μετατροπές αυτές επιτυγχάνονται με τη χρήση της πυκνότητας, δηλαδή $V = m/d$ και τη χρήση του MB, δηλαδή $n = m/MB$ αντιστοίχως. Οπότε ισχύει:

Σε 100g διαλύματος περιέχονται 35g H_2SO_4

Σε 100g/1,12g/mL διαλύματος περιέχονται 35g H_2SO_4

Σε 100/1,12mL διαλύματος περιέχονται 35g H_2SO_4

Σε $100 \cdot 10^{-3}/1,12 \cdot L$ διαλύματος περιέχονται $35/98$ mol H_2SO_4

Άρα ισχύει: $c_a = (35/98 \text{ mol}) / (100 \cdot 10^{-3} / 1,12 \cdot L) = 4M$ (4mol/L)

Από τον τύπο της αραιώσης έχουμε:

$n_a = n_t$ και $c_a V_a = c_t V_t$ οπότε με αντικατάσταση $4M \cdot V_a = 2M \cdot 100,00mL$ και τελικώς προκύπτει ότι $V_a = 50,00mL$ από το αρχικό διάλυμα απαιτούνται.

Εφαρμογή 1.12.2

Διαθέτουμε δύο υδατικά διαλύματα HCl 3M και 8M αντιστοίχως. Με ποια αναλογία όγκων θα πρέπει να τα αναμείξουμε ώστε να προκύψει υδατικό διάλυμα HCl 5M.

Πάντα κατά την ανάμιξη διαλυμάτων με ίδια διαλυμένη ουσία η περιεκτικότητα ή η συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας στο τελικό διάλυμα κυμαίνεται αριθμητικώς στο ανοιχτό διάστημα $c_1 < c_t < c_2$.

Εφαρμόζοντας τον τύπο της ανάμιξης έχουμε:

$n_1 + n_2 = n_t$ και $c_1 V_1 + c_2 V_2 = c_t V_t$ οπότε με αντικατάσταση έχουμε

$3M \cdot V_1 + 8M \cdot V_2 = 5M \cdot V_t$ και $3M \cdot V_1 + 8M \cdot V_2 = 5M \cdot (V_1 + V_2)$

Από την επίλυση προκύπτει ότι $3V_2 = 2V_1$ άρα $V_1/V_2 = 3/2$

1.13 Κατάταξη και ονοματολογία ανοργάνων ενώσεων

Οι ανόργανες ενώσεις διακρίνονται σε οξέα, βάσεις, οξείδια και άλατα. Για την ονοματολογία ανόργανης ένωσης με γενικό μοριακό τύπο $M_x A_y$ υπάρχουν δύο εναλλακτικές εκδοχές. Η παλαιότερη ονοματολογία η οποία διατηρείται ακόμα στην Ελλάδα σύμφωνα με την οποία αναφέρεται πρώτα το όνομα του A (του δευτέρου τμήματος της ένωσης) και στην συνέχεια το όνομα του M (του πρώτου τμήματος της ένωσης). Η πρόσφατη κατά IUPAC σύμφωνα με την οποία αναφέρονται τα ονόματα των M και A με τη σειρά που αναγράφονται στον μοριακό τύπο. Το παρόν εγχειρίδιο θα διατηρήσει το παλαιότερο σύστημα ονοματολογίας (κοινή ονομασία), αναφέροντας όμως και τα δύο συστήματα.

Οι κανόνες ονοματολογίας οι οποίοι εφαρμόζονται θα αναφέρονται ειδικώς σε κάθε κατηγορία ανοργάνων ενώσεων.

Ονοματολογία οξέων

Γενικός μοριακός τύπος των ανοργάνων οξέων είναι: H_xA όπου x είναι ο αριθμός οξειδώσεως του A (αν είναι αμέταλλο) ή το φορτίο του (αν πρόκειται για πολυατομικό ιόν).

Τα ανόργανα οξέα διακρίνονται σε μη οξυγονούχα (A αμέταλλο ή μη οξυγονούχο πολυατομικό ιόν) και σε οξυγονούχα (A οξυγονούχο πολυατομικό ιόν).

1) Μη οξυγονούχα οξέα:

α) Κοινή ονομασία: υδρο + όνομα A

β) Κατά IUPAC: υδρογόνο + όνομα A με κατάληξη -ιδιο

Για την αναφορά σε υδατικά διαλύματα μη οξυγονούχων οξέων προσθέτουμε στην κοινή ονομασία την κατάληξη -ικό οξύ.

Στη συνέχεια παρατείνεται πίνακας με παραδείγματα:

Μοριακός τύπος οξέος	Κοινή ονομασία	Κατά IUPAC ονομασία	Υδατικό διάλυμα οξέος
HF	υδροφθόριο	υδρογόνο φθορίδιο	υδροφθορικό οξύ
HCl	υδροχλώριο	υδρογόνο χλωρίδιο	υδροχλωρικό οξύ
HBr	υδροβρώμιο	υδρογόνο βρωρίδιο	υδροβρωμικό οξύ
HI	υδροϊώδιο	υδρογόνο ιωδίδιο	υδροιωδικό οξύ
H ₂ S	υδρόθειο	υδρογόνο σουλφίδιο	υδροθειικό οξύ
HCN	υδροκυάνιο	υδρογόνο κυανίδιο	υδροκυανικό οξύ

2) Οξυγονούχα οξέα:

Κοινή ονομασία: όνομα πολυατομικού ιόντος A + οξύ

Στη συνέχεια παρατείνεται πίνακας με παραδείγματα:

Μοριακός τύπος οξέος	Κοινή ονομασία	Μοριακός τύπος οξέος	Κοινή ονομασία
H ₂ SO ₃	θειώδες οξύ	H ₃ PO ₄	φωσφορικό οξύ
H ₂ SO ₄	θειικό οξύ	HClO	υποχλωριώδες οξύ
HNO ₂	νιτρώδες οξύ	HClO ₂	χλωριώδες οξύ
HNO ₃	νιτρικό οξύ	HClO ₃	χλωρικό οξύ
H ₂ CO ₃	ανθρακικό οξύ	HClO ₄	υπερχλωρικό οξύ

Ονοματολογία βάσεων

Γενικός μοριακός τύπος των ανοργάνων βάσεων είναι: $B(OH)_y$ όπου y είναι ο αριθμός οξειδώσεως του B (αν είναι μέταλλο) ή το φορτίο του (αν πρόκειται για πολυατομικό ιόν).

α) Κοινή ονομασία: υδροξείδιο + όνομα B

β) Κατά IUPAC: όνομα B + υδροξείδιο

Αν το μέταλλο B διαθέτει περισσότερους αριθμούς οξειδώσεως τότε μετά το όνομα του μετάλλου B τίθεται σε παρένθεση ο Α.Ο. με λατινικό αριθμό.

Στη συνέχεια παρατείνεται πίνακας με παραδείγματα:

Μοριακός τύπος βάσης	Κοινή ονομασία	Κατά IUPAC ονομασία	Εμπειρική ονομασία
NaOH	υδροξείδιο του νατρίου	νάτριο υδροξείδιο	καυστική σόδα
KOH	υδροξείδιο του καλίου	κάλιο υδροξείδιο	καυστική ποτάσα
Ca(OH) ₂	υδροξείδιο του ασβεστίου	ασβέστιο υδροξείδιο	ασβεστόνερο
Fe(OH) ₂	υδροξείδιο του σιδήρου(II)	σίδηρος (II) υδροξείδιο	-
Fe(OH) ₃	υδροξείδιο του σιδήρου(III)	σίδηρος (III) υδροξείδιο	-

Ονοματολογία οξειδίων

Γενικός μοριακός τύπος των οξειδίων είναι: Σ_2O_x όπου x είναι ο αριθμός οξειδώσεως του Σ .

Τα οξείδια διακρίνονται σε οξείδια μετάλλων και οξείδια αμετάλλων.

α) Κοινή ονομασία: οξείδιο + όνομα Σ

β) Κατά IUPAC: όνομα Σ + οξείδιο

Αν το στοιχείο Σ διαθέτει περισσότερους αριθμούς οξειδώσεως οπότε σχηματίζει περισσότερα του ενός διαφορετικά οξείδια τότε σε κάθε οξείδιο δηλώνεται το πλήθος των ατόμων οξυγόνου με αριθμητικό πρόθεμα (υπο-, μονο-, δι-, τρι-, κλπ.) η μετά το όνομα του Σ μόνο αν πρόκειται για μέταλλο) τίθεται σε παρένθεση ο Α.Ο. με λατινικό αριθμό.

Στη συνέχεια παρατείνεται πίνακας με παραδείγματα:

Μοριακός τύπος οξειδίου	Κοινή ονομασία	Κατά IUPAC ονομασία
Na ₂ O	οξείδιο του νατρίου	νάτριο οξείδιο
CaO	οξείδιο του ασβεστίου	ασβέστιο οξείδιο
FeO	οξείδιο του σιδήρου(II)	σίδηρο (II) οξείδιο
Fe ₂ O ₃	οξείδιο του σιδήρου(III)	σίδηρο (III) οξείδιο
N ₂ O	υποξείδιο του αζώτου	άζωτο υποξείδιο
NO	μονοξείδιο του αζώτου	άζωτο μονοξείδιο
N ₂ O ₃	τριοξείδιο του αζώτου	άζωτο τριοξείδιο
NO ₂	διοξείδιο του αζώτου	άζωτο διοξείδιο
N ₂ O ₅	πεντοξείδιο του αζώτου	άζωτο πεντοξείδιο
CO ₂	διοξείδιο του άνθρακα	άνθρακα διοξείδιο
SO ₃	τριοξείδιο του θείου	θείο τριοξείδιο

Ονοματολογία αλάτων

Γενικός μοριακός τύπος των αλάτων είναι: M_xA_y όπου x είναι ο αριθμός οξειδώσεως του A (αν είναι αμέταλλο) ή το φορτίο του (αν πρόκειται για πολυατομικό ιόν) και y είναι ο αριθμός οξειδώσεως του M (αν είναι μέταλλο) ή το φορτίο του (αν πρόκειται για πολυατομικό ιόν).

Τα άλατα διακρίνονται σε μη οξυγονούχα (A αμέταλλο ή μη οξυγονούχο πολυατομικό ιόν) και σε οξυγονούχα (A οξυγονούχο πολυατομικό ιόν).

1) Μη οξυγονούχα άλατα:

α) Κοινή ονομασία: όνομα A με κατάληξη -ούχο + όνομα M

β) Κατά IUPAC: όνομα M + όνομα A με κατάληξη -ιδιο

Αν το μέταλλο M διαθέτει περισσότερους αριθμούς οξειδώσεως τότε μετά το όνομα του μετάλλου B τίθεται σε παρένθεση ο Α.Ο. με λατινικό αριθμό.

Στη συνέχεια παρατείνεται πίνακας με παραδείγματα:

Μοριακός τύπος άλατος	Κοινή ονομασία	Κατά IUPAC ονομασία
NaCl	χλωριούχο νάτριο	νάτριο χλωρίδιο
CaI ₂	ιωδιούχο ασβέστιο	ασβέστιο ιωδίδιο
FeS	θειούχος σίδηρος (II)	σίδηρο (II) σουλφίδιο ή σίδηρο δισουλφίδιο
Fe ₂ S ₃	θειούχος σίδηρος (III)	σίδηρο (III) σουλφίδιο ή σίδηρο τρिसουλφίδιο
KCN	κυανιούχο κάλιο	κάλιο κυανίδιο
(NH ₄) ₂ S	θειούχο αμμώνιο	αμμώνιο σουλφίδιο
NH ₄ Br	βρωμιούχο αμμώνιο	αμμώνιο βρωμίδιο
CuCl	χλωριούχος χαλκός (I) ή χλωριούχος υποχαλκός	χαλκό (I) χλωρίδιο

2) Οξυγονούχα άλατα:

α) Κοινή ονομασία: όνομα πολυατομικού ιόντος A + όνομα M

β) Κατά IUPAC: όνομα M + όνομα A

Στη συνέχεια παρατείνεται πίνακας με παραδείγματα:

Μοριακός τύπος άλατος	Κοινή ονομασία	Κατά IUPAC ονομασία
Na ₂ SO ₃	θειώδες νάτριο	νάτριο θειώδες
CaSO ₄	θειϊκό ασβέστιο	ασβέστιο θειϊκό
KNO ₂	νιτρώδες κάλιο	κάλιο νιτρώδες
NH ₄ NO ₃	νιτρικό αμμώνιο	αμμώνιο νιτρικό
MgCO ₃	ανθρακικό μαγνήσιο	μαγνήσιο ανθρακικό
(NH ₄) ₃ PO ₄	φωσφορικό αμμώνιο	αμμώνιο φωσφορικό
Fe(ClO ₄) ₃	υπερχλωρικός σίδηρος (III)	σίδηρος (III) υπερχλωρικός

NaH_2PO_4	δισόξινο φωσφορικό νάτριο	νάτριο δισόξινο φωσφορικό
K_2HPO_4	όξινο φωσφορικό κάλιο	κάλιο όξινο φωσφορικό

1.14 Νόμοι αερίων – Καταστατική εξίσωση ιδανικών αερίων

1.14.1.Νόμος Boyle

Σύμφωνα με τον πειραματικό νόμο συσχετισμού πίεσεως και όγκου αερίου και λαμβάνοντας ως δεδομένη τη συμπιεστότητα των αερίων, όταν μεταβάλλεται ο διαθέσιμος όγκος που καταλαμβάνει ένα αέριο καθορισμένης ποσότητας και υπό σταθερή θερμοκρασία μεταβάλλεται η πίεση που ασκεί το αέριο αντιστρόφως ανάλογα. Δηλαδή ισχύει:

PV =σταθερό για καθορισμένη ποσότητα αερίου και υπό σταθερή θερμοκρασία

1.14.2.Νόμος Charles

Σύμφωνα με τον πειραματικό νόμο συσχετισμού θερμοκρασίας και όγκου αερίου, όταν μεταβάλλεται η απόλυτη θερμοκρασία αερίου καθορισμένης ποσότητας και υπό σταθερή πίεση ο όγκος που καταλαμβάνει το αέριο μεταβάλλεται αναλόγως. Δηλαδή ισχύει:

V/T =σταθερό για καθορισμένη ποσότητα αερίου και υπό σταθερή πίεση

1.14.3.Συνδυαστικός νόμος αερίων

Σύμφωνα με τον πειραματικό νόμο συσχετισμού όγκου, θερμοκρασίας και πίεσεως αερίου, ο όγκος που καταλαμβάνει ένα αέριο καθορισμένης ποσότητας είναι ανάλογος προς το κλάσμα της απόλυτης θερμοκρασίας του προς την πίεση που ασκεί.. Δηλαδή ισχύει:

PV/T =σταθερό για καθορισμένη ποσότητα αερίου

1.14.4.Νόμος Avogadro

Ο όγκος που καταλαμβάνει ένα αέριο υπό σταθερή πίεση και απόλυτη θερμοκρασία είναι ανάλογος προς τον αριθμό των μορίων του αερίου και κατ' επέκταση με την γραμμομοριακή ποσότητα (mol) του αερίου. Με βάση τα παραπάνω ο νόμος συσχετισμού όγκου και ποσότητας αερίου ορίζει ότι ίσοι όγκοι αερίων υπό σταθερή πίεση και απόλυτη θερμοκρασία αντιστοιχούν σε ίδια γραμμομοριακή ποσότητα αερίων.

Πιο συγκεκριμένα ορίζεται ως γραμμομοριακός όγκος αερίου V_m ο όγκος που καταλαμβάνει 1 mol οποιουδήποτε αερίου ($6,023 \cdot 10^{23}$ μόρια του αερίου) υπό σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσεως. Ειδικότερα αν έχουμε πρότυπες συνθήκες θερμοκρασίας (0°C) και πίεσεως (1atm) (STP) ο γραμμομοριακός όγκος V_m του αερίου ισούται με 22,4L/mol.

1.14.5.Νόμος ιδανικών αερίων

Από τον πειραματικό νόμο συσχετισμού όγκου, θερμοκρασίας και πίεσεως αερίου, PV/T =σταθερό προκύπτει ότι:

$V = \text{σταθερά} \cdot T/P$ για καθορισμένη ποσότητα αερίου

Η σταθερά, η οποία συμβολίζεται με R , εξαρτάται μόνο από την ποσότητα του αερίου και για τον υπολογισμό της θέτουμε όπου T και P πρότυπες συνθήκες (STP) και όπου V τον αντίστοιχο γραμμομοριακό όγκο V_m του αερίου, οπότε έχουμε:

$$V_m = R \cdot T/P \text{ και } R = V_m \cdot P/T = 22,4\text{L/mol} \cdot 1\text{atm} / 273\text{K} = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L/mol} \cdot \text{K}$$

Η σταθερά R ονομάζεται σταθερά ιδανικών αερίων.

Αν εφαρμόσουμε τον παραπάνω πειραματικό νόμο για τυχαία ποσότητα αερίου (n moles) τότε προκύπτει η εξίσωση του νόμου των ιδανικών αερίων η οποία χαρακτηρίζεται ως καταστατική εξίσωση:

$$V_m = R \cdot T/P \text{ οπότε για } n \text{ moles αερίου έχουμε}$$

$$n \cdot V_m = n \cdot R \cdot T/P \text{ και}$$

$$V = n \cdot R \cdot T/P \text{ οπότε τελικώς}$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Με την εφαρμογή της καταστατικής εξίσωσης μπορούμε να υπολογίσουμε πέρα από τα παραπάνω μεγέθη, την μάζα αερίου, το μοριακό βάρος καθαρής πτητικής ή αέριας ουσίας όπως και την πυκνότητα αερίου.

1.14.6.Νόμος μερικών πιέσεων Dalton

Σύμφωνα με τα πειραματικά ευρήματα του Dalton όταν διαθέτουμε μίγμα αερίων σε δοχείο σταθερού όγκου κάθε αέριο ασκεί πίεση ίση προς εκείνη που θα ασκούσε αν καταλάμβανε μόνο του τον όγκο του δοχείου. Έτσι κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η πίεση που ασκεί ένα αέριο σε μίγμα αερίων είναι ανεξάρτητη από την παρουσία άλλων αερίων και εξαρτάται μόνο από την ποσότητα του αερίου υπό σταθερή θερμοκρασία και όγκο δοχείου. Η πίεση αυτή ορίζεται ως μερική πίεση αερίου. Ο νόμος μερικών πιέσεων Dalton ορίζει ότι το άθροισμα των μερικών πιέσεων των συστατικών αερίων μίγματος αυτών ισούται προς την ολική πίεση του μίγματος των αερίων. Δηλαδή ισχύει:

$$P_{ολ} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$$

Επίσης εφαρμόζοντας την καταστατική εξίσωση για κάθε αέριο ξεχωριστά όπως και για το συνολικό μίγμα των αερίων προκύπτει:

$$P_1 \cdot V = n_1 \cdot R \cdot T$$

$$P_2 \cdot V = n_2 \cdot R \cdot T$$

$$P_3 \cdot V = n_3 \cdot R \cdot T \text{ κλπ.}$$

Ή γενικότερα $(P_1 + P_2 + P_3 + \dots) \cdot V = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) \cdot R \cdot T$ και τελικώς

$$P_{ολ} \cdot V = n_{ολ} \cdot R \cdot T$$

Όπου $V, T =$ σταθερά

Από την διαίρεση κατά μέλη των παραπάνω σχέσεων προκύπτει ότι:

$$P_1 / P_2 = n_1 / n_2 \text{ ή } P_1 / P_{ολ} = n_1 / n_{ολ}$$

Άρα προκύπτει το συμπέρασμα ότι η αναλογία moles αερίων ισούται με την αναλογία των μερικών τους πιέσεων υπό σταθερή θερμοκρασία και όγκο δοχείου.

Εφαρμογή 1.14.7

Να υπολογισθεί το μοριακό βάρος υγρής ουσίας αν γνωρίζουμε ότι 1,28g ατμών της ουσίας σε δοχείο 250mL και σε θερμοκρασία 121°C, ασκούν πίεση 786 mmHg.

Εφαρμόζουμε την καταστατική εξίσωση και έχουμε:

$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$ και επειδή ζητείται το MB της ουσίας θέτουμε όπου $n = m/MB$, οπότε έχουμε:

$$P \cdot V = (m/MB) \cdot R \cdot T$$

Επιλύουμε ως προς το MB και προκύπτει:

$$MB = m \cdot R \cdot T / P \cdot V$$

Στη συνέχεια αντικαθιστούμε τα δεδομένα μεγέθη αφού πρώτα μετατρέψουμε τις μονάδες στις εκφράσεις μονάδων της σταθεράς R ως εξής:

$$P = 786 \text{ mmHg} = 786/760 \text{ atm} = 1,034 \text{ atm}$$

$$V = 250 \text{ mL} = 0,25 \text{ L}$$

$$T = \theta + 273 \text{ οπότε } T = 121 + 273 = 394 \text{ K}$$

$$\text{Επίσης γνωρίζουμε ότι } R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L/mol} \cdot \text{K}$$

Αντικαθιστώντας προκύπτει:

$$MB = 1,28 \text{ g} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L/mol} \cdot \text{K} \cdot 394 \text{ K} / 1,034 \text{ atm} \cdot 0,25 \text{ L} \text{ και καταλήγουμε ότι}$$

$$MB = 159,98 \text{ g/mol}$$

Εφαρμογή 1.14.8

Να υπολογισθεί η πυκνότητα ατμού χλωροφορμίου (CHCl_3) σε θερμοκρασία 98°C και πίεση 781 mmHg. $MB(\text{CHCl}_3) = 119,5$

Εφαρμόζουμε την καταστατική εξίσωση και έχουμε:

$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$ και επειδή ζητείται η πυκνότητα (d) της ουσίας η οποία ισούται με $d = m/V$ έχουμε:

$$P \cdot V = (m/MB) \cdot R \cdot T \text{ και } P \cdot MB = (m/V) \cdot R \cdot T \text{ και τελικώς } P \cdot MB = d \cdot R \cdot T$$

Επιλύουμε ως προς την d και προκύπτει:

$$d = P \cdot MB / R \cdot T$$

Στη συνέχεια αντικαθιστούμε τα δεδομένα μεγέθη αφού πρώτα μετατρέψουμε τις μονάδες στις εκφράσεις μονάδων της σταθεράς R ως εξής:

$$P = 781 \text{ mmHg} = 781/760 \text{ atm} = 1,028 \text{ atm}$$

$$T = \theta + 273 \text{ οπότε } T = 98 + 273 = 371 \text{ K}$$

$$\text{Επίσης γνωρίζουμε ότι } R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L/mol} \cdot \text{K}$$

Αντικαθιστώντας προκύπτει:

$$d = 1,028 \text{ atm} \cdot 119,5 \text{ g/mol} / 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L/mol} \cdot \text{K} \cdot 371 \text{ K} \text{ και καταλήγουμε ότι}$$

$$d = 4,04 \text{ g/L}$$

Εφαρμογή 1.14.9

Να υπολογισθούν οι μερικές πιέσεις όπως και η ολική πίεση αερίου μίγματος που αποτελείται από 0,03 mol He, 0,05 mol H₂ και 0,02 mol O₂ και το οποίο περιέχεται σε φιάλη 4,00 L και σε θερμοκρασία 20°C.

Εφαρμόζουμε την καταστατική εξίσωση για το He και έχουμε:

$$P_{\text{He}} \cdot V = n_{\text{He}} \cdot R \cdot T \text{ οπότε } P_{\text{He}} = n_{\text{He}} \cdot R \cdot T / V$$

Στη συνέχεια αντικαθιστούμε τα δεδομένα μεγέθη αφού πρώτα μετατρέψουμε τις μονάδες στις εκφράσεις μονάδων της σταθεράς R ως εξής:

$$T = \theta + 273 \text{ οπότε } T = 20 + 273 = 293\text{K}$$

$$\text{Επίσης γνωρίζουμε ότι } R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L/mol}\cdot\text{K}$$

Αντικαθιστώντας προκύπτει:

$$P_{\text{He}} = 0,03 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L/mol}\cdot\text{K} \cdot 300\text{K} / 4,00 \text{ L και καταλήγουμε ότι}$$

$$P_{\text{He}} = 0,18 \text{ atm}$$

Για να υπολογίσουμε τις μερικές πιέσεις των υπολοίπων αερίων εφαρμόζουμε το συμπέρασμα ότι η αναλογία moles αερίων ισούται με την αναλογία των μερικών τους πιέσεων υπό σταθερή θερμοκρασία και όγκο δοχείου. και έχουμε:

$$P_{\text{H}_2} / P_{\text{He}} = n_{\text{H}_2} / n_{\text{He}} \text{ οπότε}$$

$$P_{\text{H}_2} = P_{\text{He}} \cdot n_{\text{H}_2} / n_{\text{He}} = 0,18 \text{ atm} (0,05 \text{ mol} / 0,03 \text{ mol}) = 0,3 \text{ atm}$$

Αναλόγως για το O₂ ισχύει:

$$P_{\text{O}_2} / P_{\text{He}} = n_{\text{O}_2} / n_{\text{He}} \text{ οπότε}$$

$$P_{\text{O}_2} = P_{\text{He}} \cdot n_{\text{O}_2} / n_{\text{He}} = 0,18 \text{ atm} (0,02 \text{ mol} / 0,03 \text{ mol}) = 0,12 \text{ atm}$$

Για να υπολογίσουμε την ολική πίεση του αερίου μίγματος εφαρμόζουμε το νόμο των μερικών πιέσεων του Dalton και έχουμε:

$$P_{\text{ολ}} = P_{\text{He}} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{O}_2} = 0,6 \text{ atm}$$

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΑΤΟΜΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ – ΑΡΧΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣΗΣ – ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ – ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΙΟΝΤΙΣΜΟΥ – ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΣΥΓΓΕΝΕΙΑ

2.1. Ατομική Θεωρία

2.1.1. Δομή Ατόμου

Τα υποατομικά σωματίδια από τα οποία συντίθεται το άτομο είναι τα πρωτόνια, τα νετρόνια και τα ηλεκτρόνια. Σε κάθε άτομο υπάρχει θετικό φορτίο συγκεντρωμένο σε μια πολύ μικρή περιοχή του, η οποία είναι συμπαγής και ονομάζεται πυρήνας. Τα πρωτόνια και τα νετρόνια βρίσκονται συγκεντρωμένα στον πυρήνα του ατόμου. Τα πρωτόνια είναι θετικά φορτισμένα σωματίδια με στοιχειώδες φορτίο +1 και μάζα που ισούται περίπου με μια ατομική μονάδα μάζας (amu). Κάθε άτομο διαθέτει τουλάχιστον ένα πρωτόνιο και τα στοιχεία διαφοροποιούνται μεταξύ τους ως προς τον αριθμό πρωτονίων που περιέχει ο πυρήνας τους. Τα νετρόνια είναι ουδέτερα σωματίδια και έχουν μάζα η οποία ελαφρώς υπερβαίνει τη μια ατομική μονάδα μάζας. Τα ηλεκτρόνια είναι πολύ μικρά σωματίδια, τα οποία κινούνται εκτός του πυρήνα, είναι αρνητικά φορτισμένα με στοιχειώδες φορτίο -1 και έχουν πάρα πολύ μικρή μάζα που είναι περίπου 1836 φορές μικρότερη από τη μάζα του πρωτονίου (Πίνακας 2.1.1). Τα άτομα είναι ηλεκτρικά ουδέτερα σωματίδια, δεδομένου ότι ο αριθμός των πρωτονίων τους και των ηλεκτρονίων τους είναι πάντα ίσος. Τα υποατομικά σωματίδια διαιρούνται περαιτέρω σε ακόμη πιο βασικά (στοιχειώδη) σωματίδια που αποκαλούνται κουάρκς (quarks).

Πίνακας 2.1.1: Χαρακτηριστικά υποατομικών σωματιδίων

Υποατομικά Σωματίδια	Σύμβολο	Μάζα (kg)	Φορτίο (C)
πρωτόνιο	P^+	$1,66 \cdot 10^{-27}$	$+1,6 \cdot 10^{-19}$
νετρόνιο	n^0	$1,67 \cdot 10^{-27}$	0
ηλεκτρόνιο	e^-	$9,11 \cdot 10^{-31}$	$-1,6 \cdot 10^{-19}$

Για την περιγραφή του ατόμου λαμβάνονται ο ατομικός και ο μαζικός αριθμός. Ο ατομικός αριθμός (Z) ισούται με τον αριθμό των πρωτονίων του πυρήνα και χαρακτηρίζει μοναδικά κάθε στοιχείο. Ο μαζικός αριθμός (A) ισούται με τον αριθμό των νουκλεονίων (άθροισμα πρωτονίων και νετρονίων του πυρήνα) και χαρακτηρίζει τα ισότοπα ενός στοιχείου. Ως ισότοπα χαρακτηρίζονται εκείνα τα άτομα ενός στοιχείου που, ενώ, έχουν τον ίδιο ατομικό αριθμό (επειδή ανήκουν

στο ίδιο στοιχείο), έχουν διαφορετικό μαζικό αριθμό, δηλαδή διαθέτουν διαφορετικό αριθμό νετρονίων.

2.1.2. Ατομικό πρότυπο Bohr

Το πρότυπο Bohr ονομάζεται και πλανητικό πρότυπο γιατί μοιάζει στο πλανητικό μας σύστημα με τον πυρήνα να παίρνει τη θέση του ήλιου και τα ηλεκτρόνια τη θέση των πλανητών σε τροχιά γύρω από αυτόν.

Πρώτη συνθήκη: Τα ηλεκτρόνια κινούνται γύρω από τον πυρήνα σε διακριτές κυκλικές τροχιές των οποίων η ενέργεια είναι κβαντισμένη και στις οποίες δεν επιτρέπεται η εκπομπή ακτινοβολίας. Οι τροχιές αυτές ονομάζονται επιτρεπτές τροχιές ή στιβάδες ή φλοιοί. Οι επιτρεπτές τροχιές έχουν καθορισμένη ακτίνα.

Δεύτερη συνθήκη: Ένα ηλεκτρόνιο εκπέμπει ακτινοβολία μόνο κατά την μετάπτωση του από μία επιτρεπτή τροχιά υψηλότερης ενέργειας σε μια επιτρεπτή τροχιά χαμηλότερης ενέργειας (αποδιέγερση). Η ενέργεια του εκπεμπόμενου φωτονίου (E) ισούται τότε με τη διαφορά ενεργειών των δύο επιτρεπτών τροχιών. Κατά τον ίδιο τρόπο ένα ηλεκτρόνιο απορροφά ενέργεια μόνο κατά την μετάπτωση του από μια επιτρεπτή τροχιά χαμηλότερης ενέργειας σε μια επιτρεπτή τροχιά υψηλότερης ενέργειας. Για να μπορέσει το ηλεκτρόνιο να κάνει αυτή τη μετάβαση (διέγερση) πρέπει να του δοθεί ενέργεια (E) ακριβώς ίση με τη διαφορά ενεργειών των δύο τροχιών.

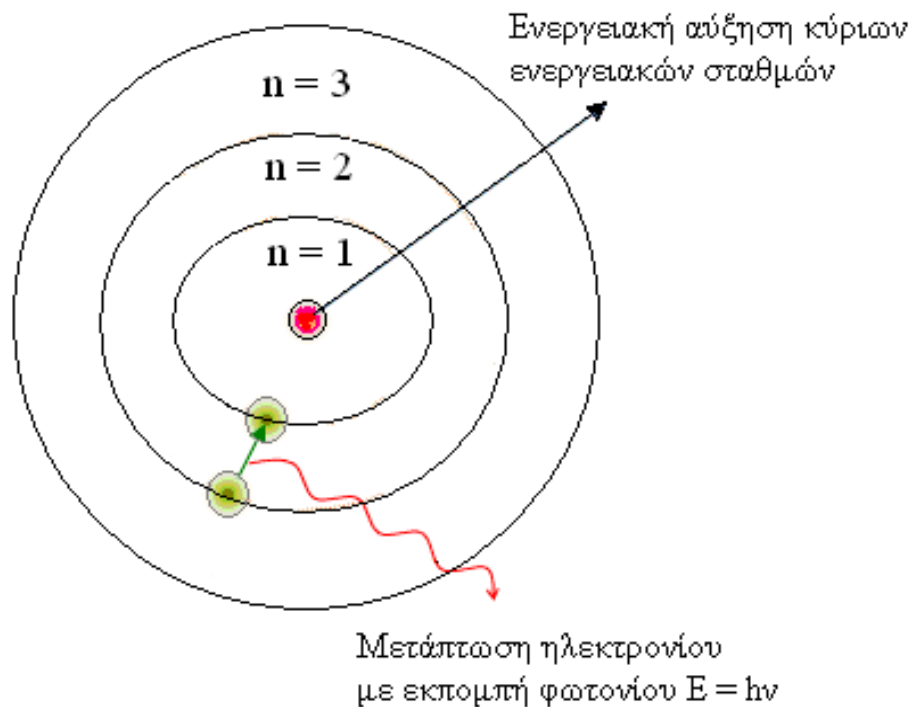
$$\Delta E = E_f - E_i = h\nu$$

όπου: E_i η ενέργεια της αρχικής τροχιάς του ηλεκτρονίου,
 E_f η ενέργεια της τελικής τροχιάς του ηλεκτρονίου και
 h είναι η σταθερά Planck (6.63×10^{-34} J.s).

Η συχνότητα της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας (ν) δεν συμπίπτει με τη συχνότητα της κυκλικής κίνησης του ηλεκτρονίου σε καμία από τις δύο επιτρεπτές τροχιές, αλλά σχετίζεται με τις ενέργειες των τροχιών αυτών (Σχήμα 2.1.2.1).

Αδυναμίες Προτύπου Bohr

- Θεωρεί ότι ο πυρήνας παραμένει στάσιμος σε μια θέση και απλά περιστρέφεται ως προς τον άξονα του.
- Στη πραγματικότητα ο πυρήνας ταλαντώνεται ελαφρά γύρω από το κέντρο μάζας του ατόμου το οποίο δε συμπίπτει με το κέντρο του πυρήνα εξαιτίας της πολύ μικρής αλλά όχι αμελητέας μάζας του ηλεκτρονίου.
- Θεωρεί ότι όλες οι στάσιμες τροχιές είναι κυκλικές
- Αντιμετωπίζει το ηλεκτρόνιο ως σωματίδιο αγνοώντας τη κυματική του φύση.



Σχήμα 2.1.2.1: Ηλεκτρονική μετάπτωση από μία επιτρεπτή τροχιά υψηλότερης ενέργειας σε μια επιτρεπτή τροχιά χαμηλότερης ενέργειας.

2.1.3. Ανάπτυξη κβαντομηχανικής αντιλήψεως για το άτομο

- Κυματική θεωρία της ύλης του de Broglie (1924)
- Αρχή της αβεβαιότητας (απροσδιοριστίας) του Heisenberg (1927)
- Κυματική εξίσωση του Schrödinger (1926)

2.1.3.1. Δυαδική φύση του ηλεκτρονίου

Ο Luis de Broglie, όρισε τη δυαδική ή διττή φύση του ηλεκτρονίου, δηλαδή την ιδιότητά του να έχει κυματικές και σωματιδιακές ιδιότητες. Ο Luis de Broglie διατύπωσε τις παρακάτω δύο εξισώσεις από τις οποίες προσδιορίζεται η συχνότητα και το μήκος κύματος των ηλεκτρονικών κυμάτων.

$$1) E = h \nu$$

Όπου:

E είναι η ενέργεια του ηλεκτρονίου,

ν είναι η συχνότητα του ηλεκτρονικού κύματος,

h είναι η σταθερά του Planck. Πρόκειται για μία φυσική σταθερά που χρησιμοποιείται για να περιγράψει το μέγεθος των κβάντα. Η σταθερά Planck έχει μονάδα ενέργειας πολλαπλασιαζόμενη επί μονάδα χρόνου, η οποία είναι και η μονάδα της δράσης.

Ο όρος κβάντα ή κβάντουμ αναφέρεται σε μια αδιάστατη μονάδα ποσότητας. Ένα κβάντα φωτός είναι μία μονάδα φωτός (φωτόνιο). Η λέξη "κβάντα" προέρχεται από το λατινικό "quantus", που σημαίνει "ποσότητα".

$$2) \lambda = h / m v$$

Όπου:

λ είναι το μήκος κύματος του ηλεκτρονικού κύματος

m είναι η μάζα του ηλεκτρονίου

v είναι η ταχύτητα του ηλεκτρονίου

Και οι δύο ανωτέρω σχέσεις ισχύουν και για το φωτόνιο. Οι εξισώσεις de Broglie ισχύουν σε όλα τα υλικά σώματα. Για τα μακροσκοπικά αντικείμενα με μεγάλες μάζες και μικρές ταχύτητες, τα μήκη κύματος που υπολογίζονται είναι πάρα πολύ μικρά, έτσι ώστε είναι απίθανο να γίνει αντιληπτή η κυματική τους φύση.

2.1.3.2. Αρχή απροσδιοριστίας Heisenberg

Ο Heisenberg παρατήρησε ότι το πρότυπο του Bohr απαιτεί ακριβή γνώση της ταχύτητας και της θέσης του ηλεκτρονίου. Επίσης παρατήρησε ότι είναι πολύ δύσκολο να μετρηθούν και οι δύο ποσότητες με ακρίβεια την ίδια χρονική στιγμή. Το ηλεκτρόνιο, λόγω του πολύ μικρού μεγέθους του δεν είναι ορατό άμεσα με γυμνό μάτι και επομένως, μπορεί να παρατηρηθεί μόνο εμμέσως μέσω της αλληλεπίδρασης του με άλλο σωματίδιο ή με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία.

Η αρχή απροσδιοριστίας καθιστά σαφές το γεγονός, ότι είναι αδύνατον να γνωρίζουμε με ακρίβεια τόσο τη θέση όσο και την ταχύτητα ενός ηλεκτρονίου.

Ο Heisenberg και ο de Broglie έδωσαν τις βάσεις για μια ικανοποιητική περιγραφή του ατόμου και ώθησαν τον Schrödinger να αναπτύξει την κβαντομηχανική θεωρία.

2.1.3.3. Κυματική εξίσωση του Schroedinger - Από την Τροχιά στο Τροχιακό

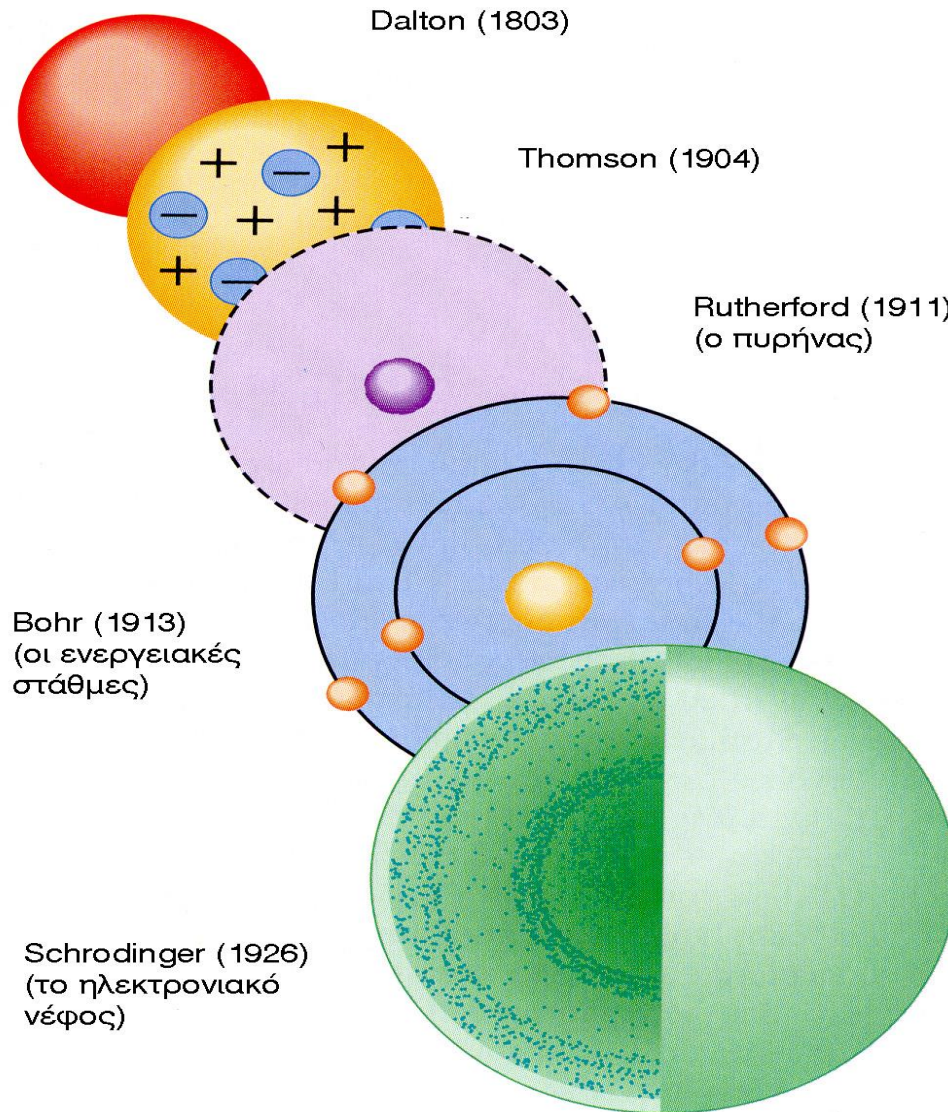
Αφού το ηλεκτρόνιο έχει κυματικές ιδιότητες, μπορεί να περιγραφεί μαθηματικώς η συμπεριφορά του από μια κυματοσυνάρτηση ψ που υπακούει σε μια κυματική εξίσωση πανομοιότυπη με την κλασική κυματική εξίσωση των στάσιμων κυμάτων.

Κάθε κυματοσυνάρτηση η οποία αποτελεί λύση της εξίσωσης Schrödinger περιγράφει ένα τροχιακό. Τροχιακή κατάσταση ηλεκτρονίου ή απλώς τροχιακό ονομάζεται η περιοχή του χώρου μέσα στην οποία υπάρχει μεγάλη πιθανότητα να βρίσκεται το ηλεκτρόνιο. Η πιθανότητα αυτή είναι ανάλογη του τετραγώνου της κυματοσυνάρτησης ψ δίνοντας πλέον με αυτόν τον τρόπο φυσική σημασία στο μέγεθος αυτό. Η κβαντική κατάσταση ενός ηλεκτρονίου περιγράφεται από τους παρακάτω κβαντικούς αριθμούς.

Η λύση της διαφορικής εξίσωσης του Schroedinger για το άτομο του υδρογόνου δίνει:

- Την ενέργεια E_n του ηλεκτρονίου

- Τις κυματοσυναρτήσεις ή ατομικά τροχιακά $\psi(x,y,z)$, όπου x,y,z είναι οι συντεταγμένες σημείων γύρω από τον πυρήνα του ατόμου.
- Η τιμή $\psi^2(x_1,y_1,z_1)$ δίνει την πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο σε περιοχή όγκου dV γύρω από το σημείο με συντεταγμένες x_1,y_1,z_1 .



Σχήμα 2.1.3.1: Εξέλιξη ατομικής θεωρίας

2.2. Κβαντική Κατάσταση Ηλεκτρονίου - Κβαντικοί αριθμοί

Για την περιγραφή κάθε ηλεκτρονίου ατόμου απαιτούνται τέσσερις κβαντικοί αριθμοί. Οι τρεις πρώτοι κβαντικοί αριθμοί (n, l, m_l) αποτελούν τις μεταβλητές της κυματικής συνάρτησης της οποίας το τετράγωνο δίνει την πιθανότητα ευρέσεως του ηλεκτρονίου σε διάφορα σημεία στον χώρο γύρω από τον πυρήνα. Η τριάδα (n, l, m_l) περιγράφει το ατομικό τροχιακό δηλαδή τον χώρο όπου υπάρχει μέγιστη πιθανότητα ευρέσεως ηλεκτρονίου σε αυτό. Κάθε τριάδα (n, l, m_l) δίνει μία διαφορετική επίλυση της $\psi(x,y,z)$.

Ο τέταρτος κβαντικός αριθμός m_s εκφράζει την ιδιότητα του ηλεκτρονίου να ιδιοπεριστρέφεται και δεν επηρεάζει την $\psi(x,y,z)$.

2.2.1. Κύριος κβαντικός αριθμός (n)

Ο κύριος κβαντικός αριθμός (n) περιγράφει το μέγεθος του ατομικού τροχιακού και εκφράζει την απόσταση ανάμεσα στο ηλεκτρόνιο και τον πυρήνα του ατόμου (δηλαδή την ακτινική συντεταγμένη της κυματικής συνάρτησης). Θεωρητικά παίρνει όλες τις ακέραιες θετικές τιμές 1, 2, 3, 4, έως ∞ και προσδιορίζει τα κύρια ενεργειακά επίπεδα σε ένα άτομο. Όσο πιο μεγάλος είναι ο κύριος κβαντικός αριθμός ενός ηλεκτρονίου, τόσο πιο μεγάλη είναι η μέση απόστασή του από τον ατομικό πυρήνα και μεγαλύτερη η ολική δυναμική του ενέργεια. Κβαντικές καταστάσεις με διαφορετικούς κύριους κβαντικούς αριθμούς ανήκουν σε διαφορετικούς "φλοιούς ή ενεργειακές στιβάδες". Οι μη διεγερμένες κβαντικές καταστάσεις των ηλεκτρονίων σε όλα τα γνωστά στοιχεία περιγράφονται πλήρως με τους επτά (7) πρώτους κύριους κβαντικούς αριθμούς $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ και συμβολίζονται κατά αύξοντα n με τα γράμματα K, L, M, N, O, P, Q. Όλες, οι μεγαλύτερες του επτά τιμές του κύριου κβαντικού αριθμού είναι δυνατές και περιγράφουν διεγερμένες κβαντικές καταστάσεις των ατόμων. Η τιμή $n = \infty$ αντιπροσωπεύει την απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από ένα άτομο και τη δημιουργία ιόντος, φαινόμενο γνωστό ως ιοντισμός. Ο μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων που μπορούν να βρεθούν σε έναν φλοιό δίνεται από τον τύπο $2n^2$.

Ο κύριος κβαντικός αριθμός καθορίζει επίσης την αρνητική ενέργεια του ηλεκτρονίου λόγω της έλξης που δέχεται από τον πυρήνα. Για τον υπολογισμό της ενέργειας του ηλεκτρονίου σε υδρογονοειδές άτομο ισχύει:

$$E = \frac{-2,18 \cdot 10^{-18}}{n^2} \text{ J}$$

Αυξανόμενου του n η ενέργεια του ηλεκτρονίου υδρογονοειδούς ατόμου αυξάνεται και τείνει να μηδενισθεί κατά τον ιοντισμό του.

2.2.2 Δευτερεύων κβαντικός αριθμός (l) ή τροχιακός κβαντικός αριθμός ή κβαντικός αριθμός της στροφορμής ή αζιμουθιακός κβαντικός αριθμός

Ο δευτερεύων κβαντικός αριθμός (l) προσδιορίζει τα διάφορα ενεργειακά επίπεδα (υποστιβάδες) στα οποία υποδιαιρούνται τα κύρια ενεργειακά επίπεδα που περιγράφονται από τον κύριο κβαντικό αριθμό n (στιβάδες), περιγράφει το σχήμα

των διαφόρων τύπων ατομικών τροχιακών και την τροχιακή στροφορμή. Επίσης προσδιορίζει την θετική ενέργεια του ηλεκτρονίου σε πολυηλεκτρονικό άτομο λόγω της απώσεως που δέχεται από τα άλλα ηλεκτρόνια.

Λαμβάνει ακέραιες τιμές οι οποίες εξαρτώνται από τον κύριο κβαντικό αριθμό n και κυμαίνονται από 0 έως $n-1$. Ο ολικός αριθμός των υποστιβάδων στις οποίες υποδιαιρείται κάθε κύριο ενεργειακό επίπεδο ισούται πάντα με την τιμή του κύριου κβαντικού αριθμού n . Για $l = 0$ το ατομικό τροχιακό καλείται s τροχιακό, για $l = 1$ p τροχιακό, για $l = 2$ d τροχιακό και για $l = 3$ f τροχιακό. Με τα ατομικά τροχιακά s , p , d και f μπορούμε να περιγράψουμε πλήρως τις μη διεγερμένες κβαντικές καταστάσεις των ηλεκτρονίων όλων των γνωστών στοιχείων.

Το σχήμα του κάθε ατομικού τροχιακού επηρεάζει σημαντικά τη φύση των χημικών δεσμών.

■ K	$1s^2$					
■ L	$2s^2$	$2p^6$				
■ M	$3s^2$	$3p^6$	$3d^{10}$			
■ N	$4s^2$	$4p^6$	$4d^{10}$	$4f^{14}$		
■ O	$5s^2$	$5p^6$	$5d^{10}$	$5f^{14}$	$5g^{18}$	
■ P	$6s^2$	$6p^6$	$6d^{10}$	$6f^{14}$	$6g^{18}$	$6h^{22}$
■ Q	$7s^2$	$7p^6$				

Σχήμα 2.2.2.1: Κβαντικές καταστάσεις των ηλεκτρονίων

2.2.3 Μαγνητικός κβαντικός αριθμός (m_l)

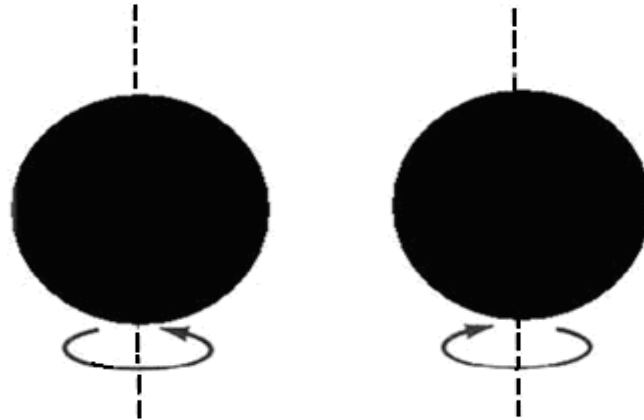
Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός (m_l) εκφράζει τον προσανατολισμό του ατομικού τροχιακού και τη συμπεριφορά του ηλεκτρονίου σε μαγνητικό πεδίο. Λαμβάνει όλες τις ακέραιες τιμές από $-l$ έως $+l$. Ως εκ τούτου, το τροχιακό s ($l=0$) είναι μοναδικό, ενώ υπάρχουν τρία ισοδύναμα p τροχιακά ($l=1$), πέντε ισοδύναμα d τροχιακά ($l=2$) και επτά ισοδύναμα f τροχιακά ($l=3$).

Το πλήθος των τιμών του m_l ορίζει το σύνολο των δυνατών προσανατολισμών των ηλεκτρονίων σε μία υποστιβάδα και κατ' επέκταση το πλήθος των ισοδύναμης ενέργειας ατομικών τροχιακών της υποστιβάδας. Τα ατομικά τροχιακά διαφοροποιούνται χωρικά ως προς την περιοχή στην οποία εμφανίζεται η μεγαλύτερη ηλεκτρονική πυκνότητα. Άρα δεν επηρεάζει την ενέργεια του ηλεκτρονίου, αλλά επηρεάζει την περιοχή όπου μπορεί να βρεθεί το ηλεκτρόνιο με σημαντική πιθανότητα. Υπάρχουν συνολικά $2l+1$ μαγνητικοί κβαντικοί αριθμοί m_l για δοσμένο l , που περιορίζουν τις τιμές της προβολής της ολικής στροφορμής σε έναν άξονα.

2.2.4 Μαγνητικός κβαντικός αριθμός του spin (m_s)

Κάθε ηλεκτρόνιο μέσα σε ένα τροχιακό εκτός από την περιφορά του γύρω από τον πυρήνα περιστρέφεται και γύρω από τον εαυτό του. Επομένως τα ηλεκτρόνια έχουν ιδιοστροφορμή, η οποία εκφράζεται από τον κβαντικό αριθμό του spin (s) και λαμβάνει τιμή $1/2$. Επειδή τα ηλεκτρόνια είναι ηλεκτρικά φορτισμένα, η

ιδιοστροφομή τα αναγκάζει να συμπεριφέρονται ως μικροσκοπικοί μαγνήτες, αποκτώντας μαγνητική ροπή. Η περιστροφή των ηλεκτρονίων γύρω από τον εαυτό τους μπορεί να έχει δύο προσανατολισμούς, και συνεπώς, ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός του spin m_s παίρνει δύο τιμές την $+1/2$ και την $-1/2$ που εκφράζουν τις δύο αντίθετες κατευθύνσεις της μαγνητικής ροπής των ηλεκτρονίων (Σχήμα 2.2.4.1).



Σχήμα 2.2.4.1: Οι δύο δυνατοί προσανατολισμοί της ιδιοπεριστροφής των ηλεκτρονίων.

2.2.5 Συμπεράσματα

Κύριος κβαντικός αριθμός (n): περιγραφή κύριου ενεργειακού επιπέδου ή στιβάδας

Ζεύγος κβαντικών αριθμών (n, l): περιγραφή υποστιβάδας ή υποφλοιού

Τριάδα κβαντικών αριθμών (n, l, m_l): περιγραφή ατομικού τροχιακού

Τετράδα κβαντικών αριθμών (n, l, m_l, m_s): περιγραφή ηλεκτρονίου

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 2.2.5.1) δίνονται οι δυνατές τιμές των κβαντικών αριθμών l, m_l, m_s για ενεργειακές στάθμες $n = 1$ και $n = 2$.

Πίνακας 2.2.5.1: Τιμές των κβαντικών αριθμών l, m_l, m_s για ενεργειακές στάθμες $n = 1$ και $n = 2$.

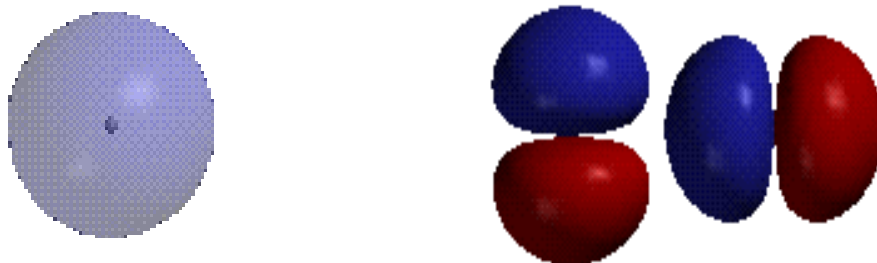
n	l	m_l	m_s
1	0	0	$+1/2$
			$-1/2$
2	0	0	$+1/2$
			$-1/2$
	1	-1	$+1/2$
			$-1/2$
		0	$+1/2$
			$-1/2$
+1	$+1/2$		
	$-1/2$		

2.2.6. Συμβολισμός και απεικόνιση των s και p τροχιακών

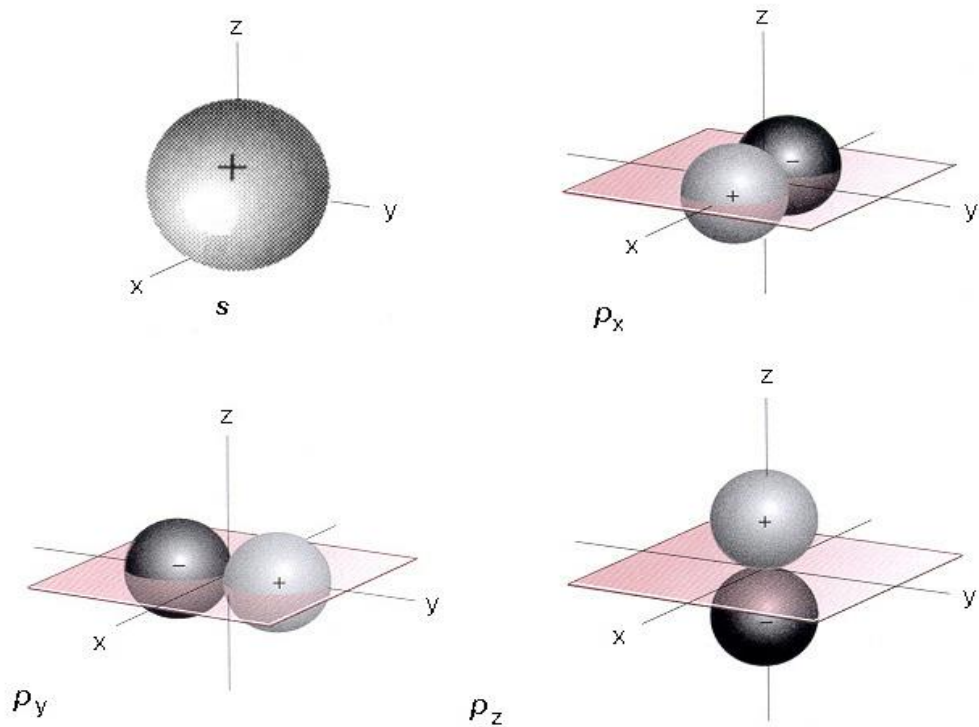
Τα τροχιακά συμβολίζονται με τον κύριο κβαντικό αριθμό που περιγράφει το κύριο ενεργειακό επίπεδο ή στιβάδα όπου ανήκει το τροχιακό, ακολουθούμενο από το δευτερεύοντα κβαντικό, που συμβολίζει το σχήμα του τροχιακού.

Τα s ατομικά τροχιακά απεικονίζονται ως σφαίρες που έχουν ως γεωμετρικό κέντρο τον πυρήνα. Κάθε κύρια ενεργειακή στάθμη έχει ένα μόνο s ατομικό τροχιακό, το μέγεθος του οποίου αυξάνει, καθώς αυξάνεται ο κύριος κβαντικός αριθμός n.

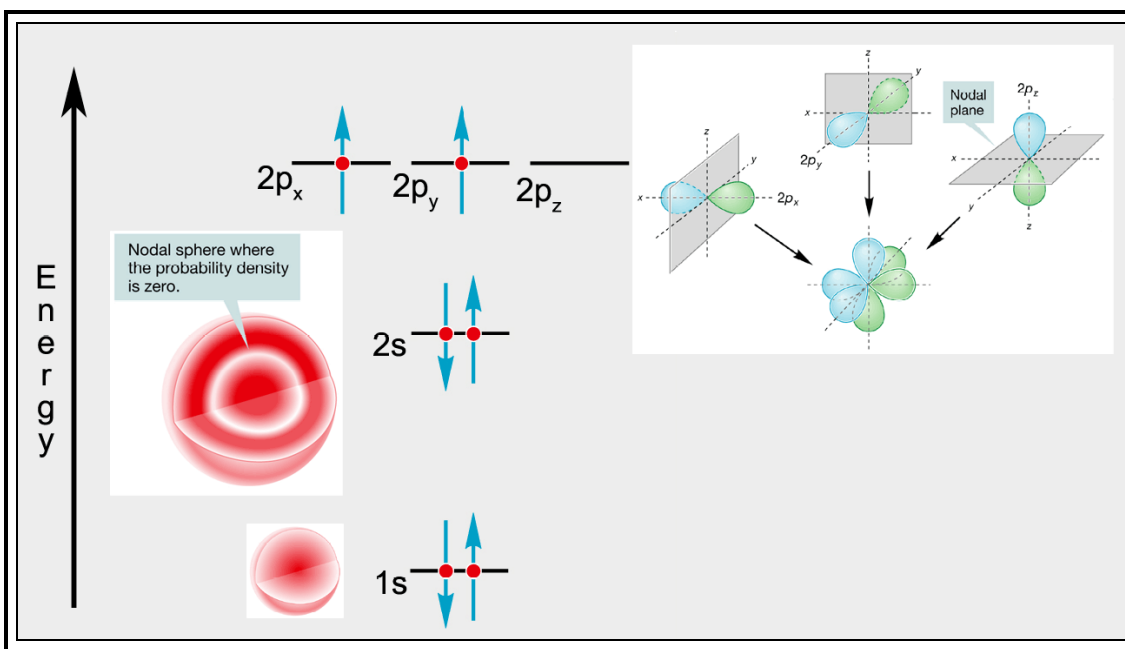
Κάθε κύρια ενεργειακή στάθμη με $n > 1$ έχει τρία p ατομικά τροχιακά το καθένα από τα οποία απεικονίζεται ως διπλός λοβός που εκτείνεται εκατέρωθεν του πυρήνα. Οι λοβοί των τριών p ατομικών τροχιακών κατευθύνονται κατά μήκος των αξόνων x, y, z τριορθογωνίου συστήματος συντεταγμένων με αρχή τον πυρήνα. Τα τρία p ατομικά τροχιακά συμβολίζονται ως p_x , p_y , p_z . Αυτή η χωροταξική διεύθυνση των p ατομικών τροχιακών επιτρέπει στα ηλεκτρόνια τους να βρίσκονται στη μεγαλύτερη δυνατή απόσταση το ένα από το άλλο (Σχήματα 2.2.6.1., 2.2.6.2, 2.2.6.3).



Σχήμα 2.2.6.1: Απεικόνιση των s και p ατομικών τροχιακών.



Σχήμα 2.2.6.2: Απεικόνιση των s και p ατομικών τροχιακών.



Σχήμα 2.2.6.3: Απεικόνιση των s και p ατομικών τροχιακών του ατόμου άνθρακα.

2.3 Αρχές ηλεκτρονικής δόμησης

2.3.1 Γενικά

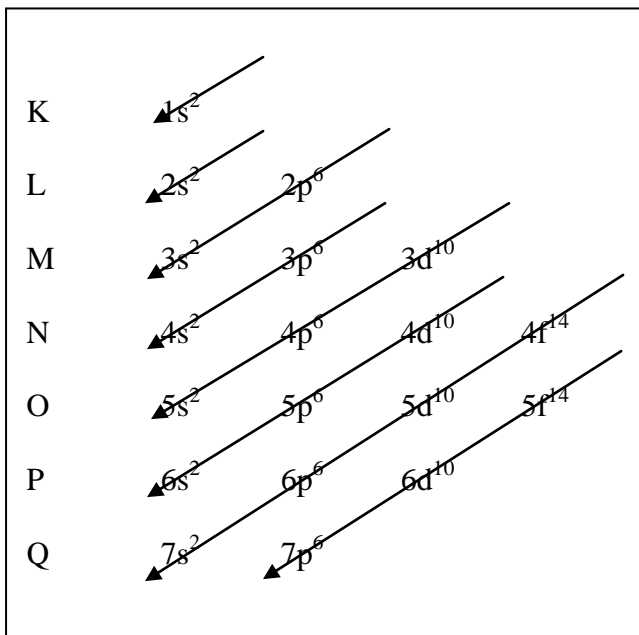
Η ηλεκτρονική δομή ατόμου στην θεμελιώδη του κατάσταση αντιστοιχεί στην σταθερότερη ενεργειακά δομή που μπορεί να αποδοθεί. Για να επιτευχθεί ηλεκτρονική δόμηση ατόμου στην θεμελιώδη του κατάσταση εφαρμόζεται η αρχή ελάχιστης ενέργειας. Για την συμπλήρωση των υποστιβάδων με ηλεκτρόνια εφαρμόζονται ο κανόνας Hund και για την περιγραφή κάθε ηλεκτρονίου στην θεμελιώδη του κατάσταση η απαγορευτική αρχή του Pauli.

2.3.2 Αρχή ελάχιστης ενέργειας (A.E.E.)

Σύμφωνα με την αρχή ελάχιστης ενέργειας η συμπλήρωση των υποστιβάδων με ηλεκτρόνια γίνεται με διαδοχική επιλογή τους κατά αυξανόμενη ενέργεια αυτών. Συγκεκριμένα ελέγχεται το άθροισμα της δυάδας κβαντικών αριθμών ($n + l$) (κυρίου και δευτερεύοντος), το οποίο είναι ανάλογο της ενέργειας της υποστιβάδας. Έτσι προηγούνται στην συμπλήρωση με ηλεκτρόνια οι υποστιβάδες με το μικρότερο άθροισμα ($n + l$). Σε περίπτωση που δύο ή περισσότερες υποστιβάδες είναι ισοενεργειακές (ίδιο $n + l$) προηγείται στην συμπλήρωση η υποστιβάδα με τον μικρότερο κύριο κβαντικό αριθμό, δηλαδή η πλησιέστερη στον πυρήνα.

Για παράδειγμα μεταξύ των υποστιβάδων $3d$ ($n + l = 5$) και $4s$ ($n + l = 4$) δομείται πρώτα η $4s$. Επίσης για τις υποστιβάδες $4f$, $5d$ και $6p$ όπου ($n + l = 7$), η σειρά δομήσεως είναι $4f \rightarrow 5d \rightarrow 6p$.

Για την εύκολη αναπαραγωγή της σειράς δομήσεως υπάρχει το παρακάτω μνημονικό διάγραμμα (Σχήμα 2.3.2.1).



Σχήμα 2.3.2.1: Μνημονικό διάγραμμα πλήρωσης ατομικών τροχιακών με ηλεκτρόνια.

Με βάση το παραπάνω διάγραμμα η σειρά δομήσεως γίνεται από πάνω προς τα κάτω σύμφωνα με την σειρά που υποδεικνύουν τα διαγώνια βέλη σαρώσεως των υποστιβάδων.

2.3.3 Κανόνας Hund

Ο κανόνας του Hund αφορά την διαδικασία διατάξεως των ηλεκτρονίων στα ατομικά τροχιακά κάθε υποστιβάδας, ώστε σε κάθε φάση δομήσεως της υποστιβάδας με ηλεκτρόνια να επιτυγχάνεται η σταθερότερη ενεργειακά διάταξη αυτών. Ηλεκτρόνια της ίδιας υποστιβάδας έχουν χαμηλότερη ενέργεια όταν βρίσκονται σε διαφορετικά τροχιακά (διαφορετικό m_l) με παράλληλα spin παρά στο ίδιο τροχιακό με αντιπαράλληλα spin. Σύμφωνα με τον κανόνα Hund πρέπει σε κάθε φάση δομήσεως της υποστιβάδας να προκύπτει το μέγιστο δυνατό άθροισμα των μαγνητικών κβαντικών αριθμών του spin για το σύνολο των τοποθετημένων ηλεκτρονίων, δηλαδή $\Sigma m_s = \max$. Αυτό επιτυγχάνεται με τοποθέτηση κατ' αρχάς των ηλεκτρονίων στα διαφορετικά τροχιακά της υποστιβάδας με παράλληλη ιδιοπεριστροφή και μετά την ημισυμπλήρωσή τους τοποθέτηση των επιπλέον ηλεκτρονίων με αντιπαράλληλη ιδιοπεριστροφή.

2.3.4 Απαγορευτική αρχή του Pauli

Η απαγορευτική αρχή του Pauli ορίζει ότι στο ίδιο άτομο στην θεμελιώδη ή σε διεγερμένη του κατάσταση πρέπει οι τετράδες των κβαντικών αριθμών περιγραφής ηλεκτρονίων να διαφέρουν τουλάχιστον κατά ένα κβαντικό αριθμό.

2.4. Περιοδικός Πίνακας

2.4.1. Γενικά

Ο Dimitri Mendeleev ανέπτυξε γύρω στο 1870 τον Περιοδικό Πίνακα, στον οποίον τα στοιχεία τοποθετήθηκαν σύμφωνα με το ατομικό τους βάρος και αριθμήθηκαν συνεχόμενα. Η κατάταξη όμως αυτή των στοιχείων εμπεριείχε σειρά από ανωμαλίες. Το κοβάλτιο έχει υψηλότερο ατομικό βάρος (58.93) από ότι το νικέλιο (58.69), αλλά με βάση τις χημικές τους ιδιότητες το κοβάλτιο θα έπρεπε να προηγείται του νικελίου στον περιοδικό πίνακα. Επίσης ανάλογο πρόβλημα υπήρχε με το Αργό και το Κάλιο, όπως και με το Τελλούριο και το Ιώδιο. Καθοριστική λύση προέκυψε από τον H.G. Moseley ο οποίος κατέληξε στο συμπέρασμα ότι ο κύριος παράγοντας για την κατάταξη των στοιχείων στο Περιοδικό Πίνακα δεν είναι το ατομικό βάρος, αλλά ο ατομικός αριθμός. Έτσι, ο Περιοδικός Πίνακας (Π.Π.) περιλαμβάνει την κατάταξη όλων των στοιχείων κατά αυξανόμενο ατομικό αριθμό Z με αποτέλεσμα οι φυσικές και χημικές τους ιδιότητες να μεταβάλλονται με περιοδικό τρόπο. Κάθε στοιχείο περιέχει ένα ηλεκτρόνιο περισσότερο από το ακριβώς προηγούμενό του στοιχείο. Τα στοιχεία στον Περιοδικό Πίνακα διατάσσονται σε οριζόντιες σειρές τις περιόδους, κατακόρυφες στήλες τις ομάδες και μεγαλύτερα τμήματα τους τομείς.

Περίοδος Π.Π. ορίζεται κάθε σειρά αυτού η οποία περιλαμβάνει στοιχεία των οποίων τα άτομα έχουν ίδια εξωτερική στιβάδα. Δεδομένου ότι συνολικώς

υπάρχουν 7 ηλεκτρονικές στιβάδες υπάρχουν και 7 περίοδοι που συμβολίζονται με αραβικούς αριθμούς από το 1 έως το 7.

Ομάδα Π.Π. ορίζεται κάθε στήλη αυτού η οποία περιλαμβάνει στοιχεία των οποίων τα άτομα έχουν ίδιο πλήθος εξωτερικών ηλεκτρονίων. Οι ομάδες διακρίνονται σε οκτώ κύριες Α που συμβολίζονται με λατινικούς αριθμούς από ΙΑ έως VIIA και δέκα δευτερεύουσες Β οι οποίες περιλαμβάνουν τα στοιχεία μεταπτώσεως ή μεταβατικά στοιχεία και που συμβολίζονται με λατινικούς αριθμούς από ΙΒ έως VIIB. Συνολικά οι ομάδες σύμφωνα με την σειρά που αναγράφονται αριθμούνται και με αραβικούς αριθμούς από το 1 έως το 18. Τέλος στο κάτω μέρος του πίνακα υπάρχουν ως παράρτημα δύο σειρές στοιχείων η σειρά των λανθανίδων και η σειρά των ακτινίδων, οι οποίες περιλαμβάνουν τα εσωτερικά μεταβατικά μέταλλα.

Τομέας Π.Π. ορίζεται κάθε τμήμα αυτού το οποίο περιλαμβάνει στοιχεία των οποίων τα άτομα διαθέτουν τα ηλεκτρόνια υψηλότερης ενέργειας, σύμφωνα με την Α.Ε.Ε., σε υποστιβάδα ή υποφλοιό s ή p ή d ή f. Ο Π.Π. περιλαμβάνει τέσσερις τομείς που συμβολίζονται αντιστοίχως με το σύμβολο της υποστιβάδας.

2.4.2 Τομείς Περιοδικού Πίνακα

2.4.2.1 Τομέας s

Περιλαμβάνει στοιχεία των οποίων τα άτομα διαθέτουν τα ηλεκτρόνια υψηλότερης ενέργειας σύμφωνα με την Α.Ε.Ε. στην υποστιβάδα s της εξωτερικής τους στιβάδας. Δεδομένου ότι η υποστιβάδα s συμπληρώνεται με δύο ηλεκτρόνια, ο s τομέας περιέχει δύο ομάδες στοιχείων με 1 και 2 ηλεκτρόνια σθένους αντιστοίχως, την ΙΑ και την ΙΙΑ.

Ομάδα ΙΑ ή 1^η ή ομάδα αλκαλίων με σύμβολο ns¹

Ομάδα ΙΙΑ ή 2^η ή ομάδα αλκαλικών γαιών με σύμβολο ns²

(όπου n ο κύριος κβαντικός αριθμός της εξωτερικής στιβάδας)

Ο τομέας s εκτείνεται από την 1^η έως και την 7^η περίοδο, διότι η πρώτη s υποστιβάδα που δομείται είναι η 1s.

2.4.2.2 Τομέας p

Περιλαμβάνει στοιχεία των οποίων τα άτομα διαθέτουν τα ηλεκτρόνια υψηλότερης ενέργειας σύμφωνα με την Α.Ε.Ε. στην υποστιβάδα p της εξωτερικής τους στιβάδας. Δεδομένου ότι η υποστιβάδα p συμπληρώνεται με έξι ηλεκτρόνια, ο p τομέας περιέχει έξι ομάδες στοιχείων με 3 έως 8 ηλεκτρόνια σθένους αντιστοίχως, την ΙΙΑ έως και την VIIA.

Ομάδα ΙΙΑ ή 13^η ή ομάδα βορίου με σύμβολο ns² np¹

Ομάδα ΙΙΑ ή 14^η ή ομάδα άνθρακα με σύμβολο ns² np²

Ομάδα VA ή 15^η ή ομάδα αζώτου με σύμβολο ns² np³

Ομάδα VIA ή 16^η ή ομάδα οξυγόνου με σύμβολο ns² np⁴

Ομάδα VIIA ή 17^η ή ομάδα αλογόνων με σύμβολο ns² np⁵

Ομάδα VIIA ή 18^η ή μηδενική ή ομάδα ευγενών αερίων με σύμβολο ns² np⁶

Ο τομέας p εκτείνεται από την 2^η έως και την 7^η περίοδο, διότι η πρώτη p υποστιβάδα που δομείται είναι η 2p.

2.4.2.3 Τομέας d

Περιλαμβάνει στοιχεία των οποίων τα άτομα διαθέτουν τα ηλεκτρόνια υψηλότερης ενέργειας σύμφωνα με την Α.Ε.Ε. στην υποστιβάδα d της προτελευταίας στιβάδας τους. Δεδομένου ότι η υποστιβάδα d συμπληρώνεται με δέκα ηλεκτρόνια, ο d τομέας περιέχει δέκα ομάδες στοιχείων, την IB έως και την VIIIB (τριπλή).

Ομάδα IIIB ή 3^η με σύμβολο $(n-1)d^1 ns^2$

Ομάδα IVB ή 4^η με σύμβολο $(n-1)d^2 ns^2$

Ομάδα VB ή 5^η με σύμβολο $(n-1)d^3 ns^2$

Ομάδα VIB ή 6^η με σύμβολο $(n-1)d^5 ns^1$

Ομάδα VIIB ή 7^η με σύμβολο $(n-1)d^5 ns^2$

Ομάδα VIIIB (τριπλή)

8^η με σύμβολο $(n-1)d^6 ns^2$

9^η με σύμβολο $(n-1)d^7 ns^2$

10^η με σύμβολο $(n-1)d^8 ns^2$

Ομάδα IB ή 11^η με σύμβολο $(n-1)d^{10} ns^1$

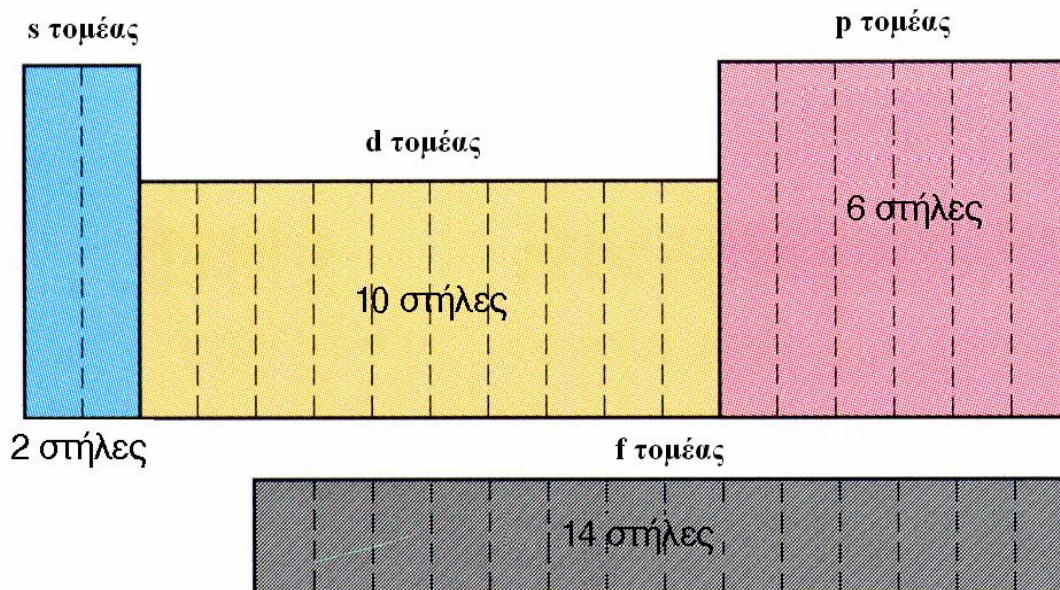
Ομάδα IIB ή 12^η με σύμβολο $(n-1)d^{10} ns^2$

Ο τομέας d εκτείνεται από την 4^η έως και την 7^η περίοδο, διότι η πρώτη d υποστιβάδα που δομείται είναι η 3d η οποία για να αρχίσει να δομείται πρέπει πρώτα να έχει συμπληρωθεί η 4s.

2.4.2.4 Τομέας f

Περιλαμβάνει στοιχεία των οποίων τα άτομα διαθέτουν τα ηλεκτρόνια υψηλότερης ενέργειας σύμφωνα με την Α.Ε.Ε. στην υποστιβάδα f της προτελευταίας στιβάδας τους. Δεδομένου ότι η υποστιβάδα f συμπληρώνεται με δεκατέσσερα ηλεκτρόνια, ο f τομέας περιέχει δεκατέσσερις ομάδες στοιχείων,

Ο τομέας f εκτείνεται στην 6^η και την 7^η περίοδο, διότι η πρώτη f υποστιβάδα που δομείται είναι η 4f η οποία για να αρχίσει να δομείται πρέπει πρώτα να έχει συμπληρωθεί η 6s. Ο τομέας f περιλαμβάνει τα εσωτερικά μεταβατικά μέταλλα δηλαδή τις λανθανίδες που ανήκουν στην 6^η περίοδο και τις ακτινίδες στην 7^η περίοδο.



Σχήμα 2.4.2.1: Τομέας Π.Π. περιλαμβάνει στοιχεία των οποίων τα άτομα διαθέτουν τα e υψηλότερης ενέργειας, σύμφωνα με την Α.Ε.Ε., σε υποστιβάδα s , p , d ή f με 2, 6, 10 και 14 στήλες, όσος είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που χωρούν αντίστοιχα οι υποστιβάδες s , p , d και f .

2.4.3 Παρατηρήσεις - Επισημάνσεις

- 1) Το άτομο του υδρογόνου (H) με ηλεκτρονική δομή $1s^1$ ανήκει μεν στον s τομέα αλλά δεν αποτελεί στοιχείο της ΙΑ ομάδας, εφ' όσον είναι αμέταλλο.
- 2) Το άτομο του ηλίου (He) με ηλεκτρονική δομή $1s^2$ ανήκει μεν στον s τομέα αλλά εφ' όσον είναι ευγενές αέριο αποτελεί το πρώτο στοιχείο της ομάδας VIIA, η οποία κατ' εξαίρεση από τις υπόλοιπες ομάδες του p τομέα, περιλαμβάνοντας και το ήλιο, εκτείνεται από την 1^{η} έως και την 7^{η} περίοδο.
- 3) Κατά την δόμηση της υποστιβάδας d της προτελευταίας στιβάδας συμβαίνουν δύο ανωμαλίες όπου δεν τηρείται η Α.Ε.Ε. Συγκεκριμένα η d υποστιβάδα παρουσιάζει ιδιαίτερη σταθερότητα όταν ημισυμπληρώνεται με $5 e^-$ και μέγιστη σταθερότητα όταν συμπληρώνεται με $10 e^-$. Ως εκ τούτου οι ηλεκτρονικές δομές $(n-1)d^5 ns^1$ και $(n-1)d^{10} ns^1$ είναι σταθερότερες έναντι των $(n-1)d^4 ns^2$ και $(n-1)d^9 ns^2$, όπου η d υποστιβάδα τείνει να ημισυμπληρωθεί και να συμπληρωθεί αντιστοίχως.
- 4) Τα στοιχεία του d τομέα χαρακτηρίζονται ως μεταβατικά μέταλλα ή στοιχεία μεταπτώσεως.
- 5) Στα στοιχεία μεταπτώσεως τα ηλεκτρόνια των d ατομικών τροχιακών διαθέτουν ίση περίπου ενέργεια με αυτά των s ατομικών τροχιακών της εξωτερικής στιβάδας και γι' αυτό επηρεάζουν τις ιδιότητες των στοιχείων και τη χημική τους συμπεριφορά. Σε αντίθεση με τα στοιχεία μετάπτωσης, τα ηλεκτρόνια των d ατομικών τροχιακών στα στοιχεία των κύριων ομάδων του περιοδικού πίνακα δεν παίζουν κανένα σημαντικό ρόλο στη χημική τους συμπεριφορά, η

οποία καθορίζεται πλήρως από τα ηλεκτρόνια των s και p εξωτερικών ατομικών τους τροχιακών.

6) Τα στοιχεία στον περιοδικό πίνακα διακρίνονται σε τρεις επιπλέον κατηγορίες, τα μέταλλα, τα αμέταλλα και τα ημιαγώγιμα στοιχεία. Στην κατηγορία των μετάλλων ανήκουν όλα τα στοιχεία των κύριων ομάδων IA και IIA, όλα τα στοιχεία μετάπτωσης και μερικά από τα στοιχεία του p τομέα. Χαρακτηριστικές ιδιότητες των μετάλλων είναι η ικανότητά τους να άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα και τη θερμότητα, η μεταλλική τους λάμψη, κλπ. Τα επτά ημιαγώγιμα στοιχεία (βόριο, πυρίτιο, γερμάνιο, αρσενικό, σελήνιο, αντιμόνιο και τελλούριο) ανήκουν στον p τομέα και ενώ ομοιάζουν ως προς την εμφάνιση στα μέταλλα έχουν χημική συμπεριφορά ανάλογη προς των αμετάλλων. Τα αμέταλλα βρίσκονται στη δεξιά μεριά του περιοδικού πίνακα ανήκουν στον p τομέα και δεν διαθέτουν ηλεκτρική αγωγιμότητα.

2.5. Ατομική ακτίνα – Ενέργεια ιοντισμού (E_i) – Ηλεκτρονική συγγένεια

2.5.1. Ατομική ακτίνα

Ως ατομική ακτίνα ορίζεται γενικώς η απόσταση μεταξύ του πυρήνα και της περιοχής όπου η πιθανότητα εύρεσης ηλεκτρονίου ή η ηλεκτρονική πυκνότητα ελαχιστοποιείται. Προκειμένου να συγκριθούν οι ακτίνες των ατόμων των στοιχείων του περιοδικού πίνακα όπως και οι ακτίνες των ατόμων και των αντιστοιχών ιόντων τους λαμβάνονται οι παρακάτω αρχές:

α) Αυξανόμενου του κύριου κβαντικού αριθμού n της εξωτερικής στιβάδας η ατομική ακτίνα αυξάνεται.

β) Η ατομική ακτίνα εξαρτάται από το δραστικό πυρηνικό φορτίο το οποίο είναι το θετικό φορτίο του πυρήνα που δρα ελκτικά σε κάθε ηλεκτρόνιο μειούμενο λόγω της προασπίσεως των παρεμβαλλόμενων εσωτερικών ηλεκτρονίων. Το δραστικό πυρηνικό φορτίο προκύπτει πρακτικώς από την διαφορά των εσωτερικών ηλεκτρονίων από το πυρηνικό φορτίο.

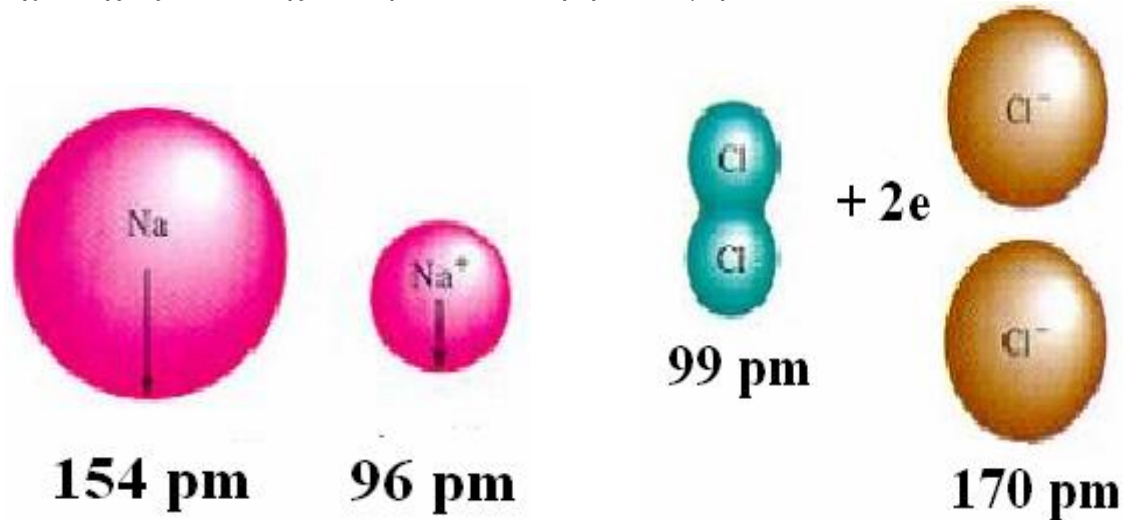
Κατά μήκος ομάδας και από πάνω προς τα κάτω αυξανόμενου του ατομικού αριθμού Z αυξάνονται τα εσωτερικά ηλεκτρόνια έτσι ώστε το δραστικό πυρηνικό φορτίο να παραμένει σταθερό, όμως το n της εξωτερικής στιβάδας αυξάνεται οπότε και η ατομική ακτίνα.

Επίσης κατά μήκος περιόδου στους τομείς s και p και από αριστερά προς τα δεξιά το n της εξωτερικής στιβάδας παραμένει σταθερό ενώ αυξανόμενου του ατομικού αριθμού Z αυξάνεται και το δραστικό πυρηνικό φορτίο αφού τα εσωτερικά ηλεκτρόνια παραμένουν σταθερά οπότε η ατομική ακτίνα μειώνεται.

Αντιθέτως κατά μήκος περιόδου στον τομέα d αυξανόμενου του ατομικού αριθμού Z αυξάνεται και ο αριθμός των εσωτερικών ηλεκτρονίων οπότε το δραστικό πυρηνικό φορτίο παρουσιάζει διακυμάνσεις θετικές ή αρνητικές επηρεάζοντας και το μέγεθος της ατομικής ακτίνας.

Η ιοντική ακτίνα ορίζεται ως η ακτίνα των ανιόντων και κατιόντων στις κρυσταλλικές ιοντικές ενώσεις. Η ακτίνα των κατιόντων είναι πάντα μικρότερη από την ακτίνα των ατόμων από τα οποία προέκυψαν. Αυτό οφείλεται σε δύο

κυρίως λόγους. Η απώλεια ενός ή περισσοτέρων ηλεκτρονίων έχει ως αποτέλεσμα την σχετική ενίσχυση του δραστικού πυρηνικού φορτίου οπότε τα εναπομείναντα ηλεκτρόνια έλκονται ισχυρότερα από τον πυρήνα. Επίσης τα κατιόντα, των ατόμων που έχουν χάσει όλα τα εξωτερικά τους ηλεκτρόνια έχουν πλέον ως εξωτερικό ενεργειακό επίπεδο το ακριβώς προηγούμενο, που βρίσκεται πλησιέστερα στον πυρήνα οπότε έχουν μικρότερη ακτίνα. Αντιθέτως η ακτίνα των ανιόντων είναι πάντα μεγαλύτερη από την ακτίνα των ατόμων από τα οποία προέκυψαν, λόγω πρόσληψης ηλεκτρονίων από τα αντίστοιχα άτομα και της σχετικής εξασθένησης του δραστικού πυρηνικού φορτίου.



Σχήμα 2.5.1.1: Ιοντική ακτίνα (κατιόντων - ανιόντων)

2.5.2. Δραστικό πυρηνικό φορτίο (Z^*)

Δίνεται από τη σχέση $Z^* = Z - s$, όπου Z είναι ο ατομικός αριθμός και s η σταθερά προάσπισης ή θωράκισης.

Η s εκφράζει την ικανότητα ενός ηλεκτρονίου να θωρακίζει ένα άλλο ηλεκτρόνιο που βρίσκεται στο ίδιο ή σε διαφορετικό τροχιακό από την ελκτική δύναμη του πυρήνα.

Υπολογισμός s - κανόνες του Slater

Γράφουμε την ηλεκτρονική δομή του ατόμου στοιχείου με ομαδοποιημένα τα τροχιακά του ως εξής: (1s) (2s, 2p) (3s, 3p) (3d) (4s, 4p) (4d) (4f) ... κλπ.

Τα ηλεκτρόνια που συνεισφέρουν στη σταθερά προάσπισης ενός ηλεκτρονίου X είναι όσα έχουν $\leq n$ και $n+1$ από αυτό.

Κάθε ηλεκτρόνιο που βρίσκεται στην ίδια ομαδοποίηση ή υποφλοιό με το X το θωρακίζει κατά 0,35 μονάδες, εκτός από το ηλεκτρόνιο 1s, που θωρακίζει το άλλο 1s κατά 0,30 μονάδες.

Αν το ηλεκτρόνιο X βρίσκεται σε υποφλοιό ns ή np , τότε η θωράκιση από τα ηλεκτρόνια των υποφλοιών $(n-1)s$, $(n-1)p$ και $(n-1)d$ είναι 0,85 μονάδες, ενώ ακόμα πιο εσωτερικών ηλεκτρονίων είναι 1,00.

Αν το ηλεκτρόνιο X βρίσκεται σε d ή f υποφλοιό, τότε η συμμετοχή για κάθε ηλεκτρόνιο των προηγούμενων υποφλοιών είναι 1,00.

Παράδειγμα 1

Να υπολογιστεί το δραστικό πυρηνικό φορτίο ενός ηλεκτρονίου σθένους του ατόμου του ${}_8\text{O}$

Η ηλεκτρονιακή διαμόρφωση του οξυγόνου είναι: ${}_8\text{O}: 1s^2 2s^2 2p^4$

Η ομαδοποίηση σε τροχιακά σύμφωνα με τους κανόνες Slater είναι: $(1s^2) (2s^2 2p^4)$

Για κάθε ένα από τα ηλεκτρόνια σθένους το δραστικό πυρηνικό φορτίο είναι:

$$Z^* = Z - S = 8 - [(2 \times 0,85) + (5 \times 0,35)] = 4,55$$

Το ηλεκτρόνιο σθένους λόγω του φαινομένου της θωράκισης συγκρατείται με το $(4,55/8) \times 100 \approx 57\%$ της δύναμης που ασκεί ο πυρήνας των 8 πρωτονίων.

Παράδειγμα 2

Να υπολογιστεί το δραστικό πυρηνικό φορτίο ενός ηλεκτρονίου σθένους του ατόμου του ${}_{17}\text{Cl}$

Η ηλεκτρονιακή διαμόρφωση του χλωρίου είναι: ${}_{17}\text{Cl}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

Η ομαδοποίηση σε τροχιακά σύμφωνα με τους κανόνες Slater είναι:

$(1s^2) (2s^2 2p^6) (3s^2 3p^5)$

Για κάθε ένα από τα ηλεκτρόνια σθένους το δραστικό πυρηνικό φορτίο είναι:

$$Z^* = Z - S = 17 - [(2 \times 1,00) + (8 \times 0,85) + (6 \times 0,35)] = 6,1$$

Το ηλεκτρόνιο σθένους λόγω του φαινομένου της θωράκισης συγκρατείται με το $(6,1/17) \times 100 \approx 35,9\%$ της δύναμης που ασκεί ο πυρήνας των 17 πρωτονίων.

Παράδειγμα 3

Να υπολογιστεί το δραστικό πυρηνικό φορτίο ενός 3d και ενός 4s ηλεκτρονίου του ${}_{26}\text{Fe}$

Η ηλεκτρονιακή διαμόρφωση του σιδήρου είναι: ${}_{26}\text{Fe}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$

Η ομαδοποίηση σε τροχιακά σύμφωνα με τους κανόνες Slater είναι:

$(1s^2) (2s^2 2p^6) (3s^2 3p^6) (3d^6) (4s^2)$

Για ένα 3d ηλεκτρόνιο το δραστικό πυρηνικό φορτίο είναι:

$$Z^* = Z - S = 26 - [(18 \times 1,00) + (5 \times 0,35)] = 6,25$$

Για ένα 4s ηλεκτρόνιο το δραστικό πυρηνικό φορτίο είναι:

$$Z^* = Z - S = 26 - [(10 \times 1,00) + (14 \times 0,85) + (1 \times 0,35)] = 3,75$$

2.5.3. Ενέργεια ιοντισμού (E_i)

Ως πρώτη ενέργεια ιοντισμού (E_{i1}) ορίζεται η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται να απορροφηθεί από ένα άτομο στην θεμελιώδη κατάσταση και σε αέρια φάση ώστε να ιονισθεί το πιο απομακρυσμένο ηλεκτρόνιο από τον πυρήνα.

Η πρώτη ενέργεια ιοντισμού (E_{i1}) μειώνεται όσο αυξάνεται η ατομική ακτίνα. Όσο μικρότερη πρώτη ενέργεια ιοντισμού (E_{i1}) έχει ένα άτομο τόσο

ηλεκτροθετικότερο χαρακτηρίζεται, δηλαδή τόσο μεγαλύτερη τάση έχει να αποβάλει ηλεκτρόνιο και να καταστεί κατιόν.

Ο δεύτερος και ο τρίτος ιοντισμός απαιτούν πολύ μεγαλύτερη ενέργεια διότι γίνονται από κατιόντα όπου το δραστικό πυρηνικό τους φορτίο έχει πρακτικά αυξηθεί με αποτέλεσμα την ελάττωση της ατομικής τους ακτίνας σε σχέση με την ακτίνα του ουδέτερου ατόμου.

	IA																		VIIA	VIIIA	
1	H	IIA																			He
2	Li	Be																			
3	Na	Mg	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B			IB	II B	Al	Si	P	S	Cl	Ar			
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr			
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe			
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn			
7	Fr	Ra	Ac																		

Σχήμα 2.5.2.1: Φορά αύξησης ενέργειας ιονισμού

2.5.4. Ηλεκτρονική συγγένεια

Ως ηλεκτρονική συγγένεια ορίζεται η ενέργεια που εκλύεται από ένα ουδέτερο άτομο στην θεμελιώδη κατάσταση και σε αέρια φάση κατά την πρόσληψη ηλεκτρονίου από αυτό.

Κατά μήκος περιόδου στον τομέα p και από αριστερά προς τα δεξιά η μείωση της ατομικής ακτίνας αυξάνει την τάση πρόσληψης ηλεκτρονίου, δηλαδή την ηλεκτραρνητικότητα, με αποτέλεσμα την ελάττωση της ηλεκτρονικής συγγένειας. Όσο μεγαλύτερη είναι κατά απόλυτη τιμή η ηλεκτρονική συγγένεια τόσο σταθερότερο ανιόν σχηματίζεται.

2.6. Εφαρμογές

Εφαρμογή 2.6.1

Το ηλεκτρόνιο του υδρογονοειδούς ατόμου έχει ενέργεια ίση προς $-2,18 \cdot 10^{-18}/9$ J. Σε ποια τροχιά βρίσκεται και ποια η συχνότητα και το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας κατά την αποδιέγερσή του στη θεμελιώδη κατάσταση.

Γνωρίζουμε ότι: $E = -2,18 \cdot 10^{-18}/9$ J = $-2,18 \cdot 10^{-18}/n^2$ J οπότε προκύπτει ότι $n = 3$ δηλαδή το ηλεκτρόνιο του υδρογονοειδούς ατόμου βρίσκεται στη στιβάδα M (διεγερμένη κατάσταση).

Επειδή $\Delta E = E_i - E_f = h \cdot \nu$ προκύπτει ότι η συχνότητα ισούται με $\nu = E_i - E_f / h$, δηλαδή

$$(-2,18 \cdot 10^{-18}/9) - (-2,18 \cdot 10^{-18}/1) / 6,624 \cdot 10^{-34} = 0,29 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$$

Για το μήκος κύματος ισχύει: $c = \lambda \cdot \nu$ όπου $c =$ ταχύτητα διαδόσεως ακτινοβολίας στο κενό. Με αντικατάσταση προκύπτει $\lambda = c / \nu = 3 \cdot 10^8 / 0,29 \cdot 10^{16} = 10,34 \cdot 10^{-8}$ m.

Εφαρμογή 2.6.2

Σε τι διαφέρουν τα τροχιακά:

α) 1s και 2s, β) $2p_x$ και $2p_z$, γ) $3p_x$ και $4p_x$, δ) 3s και 3p

α) Τα τροχιακά 1s και 2s διαφέρουν ως προς το μέγεθος

β) Τα τροχιακά $2p_x$ και $2p_z$ διαφέρουν ως προς τον προσανατολισμό

γ) Τα τροχιακά $3p_x$ και $4p_y$ διαφέρουν ως προς το μέγεθος και τον προσανατολισμό

δ) Τα τροχιακά 3s και 4p διαφέρουν ως προς το μέγεθος και το σχήμα.

Εφαρμογή 2.6.3

Να βρεθεί ο αριθμός των τροχιακών της στιβάδας N και η συνολική της χωρητικότητα σε ηλεκτρόνια.

Για την κύρια ενεργειακή στάθμη N γνωρίζουμε ότι $n = 4$. Άρα ο $l = 0, 1, 2$ και 3. Το πλήθος των τροχιακών για δεδομένο l ισούται με $2l+1$ και το σύνολο των ηλεκτρονίων που μπορούν να τοποθετηθούν με $2(2l+1)$.

Οπότε ισχύει

$$\text{πλήθος ατομικών τροχιακών για } n = 4: (2 \cdot 0 + 1) + (2 \cdot 1 + 1) + (2 \cdot 2 + 1) + (2 \cdot 3 + 1) = 16$$

$$\text{πλήθος ηλεκτρονίων για } n = 4: 2 \cdot (\text{πλήθος ατομικών τροχιακών για } n = 4) = 32$$

Εφαρμογή 2.6.4

Να αντιστοιχίσετε με υποστιβάδες τα ακόλουθα ζεύγη των αριθμών (n, l) :

$$(2, 0) \rightarrow 2s, (3, 1) \rightarrow 3p, (4, 2) \rightarrow 4d, (5, 3) \rightarrow 5f, (6, 1) \rightarrow 6p, (7, 0) \rightarrow 7s$$

Εφαρμογή 2.6.5

Ποιος ο μικρότερος ατομικός αριθμός στοιχείου που :

- α) περιέχει οκτώ ηλεκτρόνια σε p τροχιακά,
- β) διαθέτει ημισυμπληρωμένο το πρώτο d τροχιακό,
- γ) περιέχει πέντε ηλεκτρόνια σε s τροχιακά
- δ) διαθέτει συμπληρωμένο το 4d τροχιακό.

α) Ηλεκτρονική δομή: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, οπότε $Z = 14$

β) Ηλεκτρονική δομή: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$, οπότε $Z = 24$

γ) Ηλεκτρονική δομή: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, οπότε $Z = 11$

δ) Ηλεκτρονική δομή: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^{10}$, οπότε $Z = 47$

Εφαρμογή 2.6.6

Σε ποιον τομέα του περιοδικού πίνακα, σε ποια ομάδα και σε ποια περίοδο ανήκουν τα παρακάτω άτομα με ηλεκτρονιακή δομή:

[Ar] $4s^1$

[Ar] $3d^{10} 4s^1$

[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^3$

[Kr] $4d^5 5s^2$

[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$

Ηλεκτρονικές δομές	Τομέας	Ομάδα	Περίοδος
[Ar] $4s^1$	s	IA	4
[Ar] $3d^{10} 4s^1$	d	IB	4
[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^3$	p	VA	4
[Kr] $4d^5 5s^2$	d	VIB	5
[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$	p	VIIA	6

Εφαρμογή 2.6.7

Πόσα στοιχεία περιέχει κάθε περίοδος και γιατί;

Κάθε περίοδος περιλαμβάνει στοιχεία που τα άτομα τους διαθέτουν το ηλεκτρόνιο υψηλότερης ενέργειας σε οποιαδήποτε υποστιβάδα από την s υποστιβάδα της περιόδου αυτής έως την αμέσως επόμενη s υποστιβάδα. Άρα όσα ηλεκτρόνια απαιτούνται για να συμπληρώσουν τις υποστιβάδες που περιλαμβάνονται στο προαναφερθέν διάστημα τόσα στοιχεία περιέχει και η αντίστοιχη περίοδος. Για μεγαλύτερη διευκόλυνση ακολουθούμε την διαδοχή συμπλήρωσης των υποστιβάδων σύμφωνα με την A.E.E., όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα:

Περίοδος	Κύριος κβαντικός αριθμός n	Ενεργειακή σειρά υποστιβάδων	Μέγιστη χωρητικότητα σε ηλεκτρόνια	Πλήθος στοιχείων
1 ^η Περίοδος	1	1s	2	2 στοιχεία

2 ^η Περίοδος	2	2s, 2p	8	8 στοιχεία
3 ^η Περίοδος	3	3s, 3p	8	8 στοιχεία
4 ^η Περίοδος	4	4s, 3d, 4p	18	18 στοιχεία
5 ^η Περίοδος	5	5s, 4d, 5p	18	18 στοιχεία
6 ^η Περίοδος	6	6s, 4f, 5d, 6p	32	32 στοιχεία
7 ^η Περίοδος	7	7s, 5f, 6d, 7p	32	32 στοιχεία

Εφαρμογή 2.6.8

Κατά πόσο διαφέρουν οι ατομικοί αριθμοί:

- της πρώτης και της τρίτης αλκαλικής γαίας
- του δευτέρου και τετάρτου αλκαλίου και
- του τρίτου και τετάρτου αλογόνου.

α) Οι αλκαλικές γαίες ανήκουν στον s τομέα και στην ΙΙΑ ομάδα και αρχίζουν από την 2^η περίοδο. Άρα η πρώτη αλκαλική γαία έχει δομή $1s^2 2s^2$ ενώ η τρίτη αλκαλική γαία $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$. Τα ηλεκτρόνια των υποστιβάδων που μεσολαβούν από την πρώτη στην τρίτη αλκαλική γαία δίνουν τη διαφορά των ατομικών τους αριθμών, δηλαδή 16.

β) Τα αλκάλια ανήκουν στον s τομέα και στην ΙΑ ομάδα και αρχίζουν από την 2^η περίοδο. Άρα το δεύτερο αλκάλιο έχει δομή $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ενώ το τέταρτο αλκάλιο $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1$. Τα ηλεκτρόνια των υποστιβάδων που μεσολαβούν από το δεύτερο στο τέταρτο αλκάλιο δίνουν τη διαφορά των ατομικών τους αριθμών, δηλαδή 26.

γ) Τα αλογόνα ανήκουν στον p τομέα και στην VIIA ομάδα και αρχίζουν από την 2^η περίοδο. Άρα το τρίτο αλογόνο έχει δομή $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$ ενώ το τέταρτο αλογόνο $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^5$. Τα ηλεκτρόνια των υποστιβάδων που μεσολαβούν από το τρίτο στο τέταρτο αλογόνο δίνουν τη διαφορά των ατομικών τους αριθμών, δηλαδή 18.

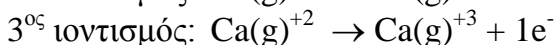
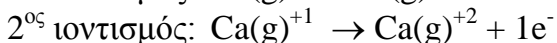
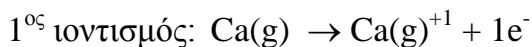
Εφαρμογή 2.6.9

Οι ενέργειες ιοντισμού για το ${}_{20}\text{Ca}(\text{g})$ είναι:

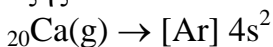
$$E_{i1} = 850 \text{ kJ/mol}, E_{i2} = 1680 \text{ kJ/mol} \text{ και } E_{i3} = 8500 \text{ kJ/mol},$$

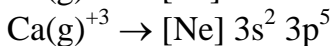
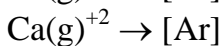
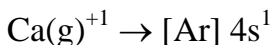
Να εξηγηθεί η διαφορά που παρατηρείται στις διαδοχικές τιμές των E_i για το Ca.

Τα στάδια ιοντισμού του ${}_{20}\text{Ca}(\text{g})$ έχουν ως εξής:



Οι ηλεκτρονικοί τύποι του ατόμου του ασβεστίου και των ιόντων που προκύπτουν είναι οι εξής:





Η απώλεια ενός ή περισσοτέρων ηλεκτρονίων έχει ως αποτέλεσμα την σχετική ενίσχυση του δραστικού πυρηνικού φορτίου οπότε τα εναπομείναντα ηλεκτρόνια έλκονται ισχυρότερα από τον πυρήνα. Άρα με την αποβολή κάθε ηλεκτρονίου μειώνεται η ατομική ακτίνα και αυξάνεται η απαιτούμενη ενέργεια ιοντισμού, οπότε $E_{i1} < E_{i2} < E_{i3}$. Επίσης το κατιόν Ca(g)^{+2} έχοντας χάσει όλα τα εξωτερικά του ηλεκτρόνια έχει πλέον ως εξωτερικό ενεργειακό επίπεδο το ακριβώς προηγούμενο, που βρίσκεται πλησιέστερα στον πυρήνα οπότε έχει πολύ μικρότερη ακτίνα και επιπλέον διαθέτει σταθερή δομή ευγενούς αερίου. Για τους λόγους αυτούς δεν ευνοείται ο τρίτος ιοντισμός και ως εκ τούτου η ενέργειά του είναι πολύ μεγαλύτερη από τις άλλες.

Εφαρμογή 2.6.10

Να συγκριθούν:

- Η ενέργεια πρώτου ιοντισμού του $3^{\text{ου}}$ αλκαλίου και του $4^{\text{ου}}$ αλκαλίου.
- Η ενέργεια πρώτου ιοντισμού του $3^{\text{ου}}$ αλκαλίου και της $3^{\text{ης}}$ αλκαλικής γαίας.
- Η ατομική ακτίνα των ισοηλεκτρονικών ιόντων ${}^9\text{F}^{-1}$ και ${}_{11}\text{Na}^{+1}$
- Η ηλεκτροθετικότητα ${}_{20}\text{Ca}$ και ${}_{12}\text{Mg}$

α) Για το 3^{o} και 4^{o} αλκάλιο (τομέας s, ομάδα ΙΑ, 4^{n} και 5^{n} περίοδος αντιστοίχως) ισχύει:

Το 4^{o} αλκάλιο έχοντας μεγαλύτερο n εξωτερικής στιβάδας και με δεδομένο ότι κατά μήκος ομάδας το δραστικό πυρηνικό φορτίο παραμένει σταθερό, έχει μεγαλύτερη ατομική ακτίνα οπότε απαιτεί να απορροφήσει μικρότερη ενέργεια πρώτου ιοντισμού σε σχέση με το 3^{o} αλκάλιο.

β) Για το 3^{o} αλκάλιο (τομέας s, ομάδα ΙΑ, 4^{n} περίοδος) και για την 3^{n} αλκαλική γαία (τομέας s, ομάδα ΙΙΑ, 4^{n} περίοδος) ισχύει:

Το 3^{o} αλκάλιο έχοντας μικρότερο ατομικό αριθμό Z θα έχει και μικρότερο δραστικό πυρηνικό φορτίο από την 3^{n} αλκαλική γαία δεδομένου ότι το n εξωτερικής στιβάδας είναι σταθερό. Άρα το 3^{o} αλκάλιο διαθέτει μεγαλύτερη ατομική ακτίνα οπότε απαιτεί να απορροφήσει μικρότερη ενέργεια πρώτου ιοντισμού σε σχέση με την 3^{n} αλκαλική γαία.

γ) Το κατιόν ${}_{11}\text{Na}^{+1}$, δεδομένου ότι το n εξωτερικής στιβάδας είναι σταθερό, έχει μεγαλύτερο δραστικό πυρηνικό φορτίο από το ανιόν ${}^9\text{F}^{-1}$, οπότε και μικρότερη ατομική ακτίνα.

δ) Για τα άτομα ${}_{20}\text{Ca}$ και ${}_{12}\text{Mg}$ (τομέας s, ομάδα ΙΙΑ, 4^{n} και 3^{n} περίοδος αντιστοίχως) ισχύει:

Το ${}_{20}\text{Ca}$ έχοντας μεγαλύτερο n εξωτερικής στιβάδας και με δεδομένο ότι κατά μήκος ομάδας το δραστικό πυρηνικό φορτίο παραμένει σταθερό, έχει μεγαλύτερη ατομική ακτίνα οπότε απαιτεί να απορροφήσει μικρότερη ενέργεια πρώτου

ιοντισμού σε σχέση με το ${}_{12}\text{Mg}$, οπότε είναι ηλεκτροθετικότερο, δηλαδή αποβάλει ευκολότερα ηλεκτρόνιο.

Περιοδικός Πίνακας των Στοιχείων

1 H																	2 He														
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne														
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar														
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr														
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe														
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn														
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Unq	105 Unp	106 Unh	107 Uns	108 Uno	109 Une	110 Unn																						
																		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
																		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΧΗΜΙΚΟΙ ΔΕΣΜΟΙ – ΜΟΡΙΑΚΑ ΤΡΟΧΙΑΚΑ – ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΙ ΤΥΠΟΙ ΚΑΤΑ LEWIS – ΑΡΙΘΜΟΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ

3.1. Γενικά

Οι χημικοί δεσμοί διακρίνονται σε ενδομοριακούς (μεταξύ ατόμων και ιόντων) και διαμοριακούς (μεταξύ μορίων).

Οι ενδομοριακοί δεσμοί προκύπτουν από τον συνδυασμό στοιχείων για το σχηματισμό ένωσης. Δεσμός ορίζεται ως η δύναμη που συγκρατεί μεταξύ τους τα άτομα ή τα ιόντα σε μία χημική ένωση. Τα άτομα των στοιχείων προκειμένου να αποκτήσουν σταθερή δομή ευγενούς αερίου, δηλαδή συμπληρωμένη εξωτερική στιβάδα 8 ηλεκτρονίων, αποβάλλουν ή προσλαμβάνουν ή συνεισφέρουν αμοιβαία ηλεκτρόνια. Οι ενδομοριακοί δεσμοί διακρίνονται στους παρακάτω:

Ιοντικός ή ετεροπολικός δεσμός (ηλεκτροστατικής φύσεως)

Ομοιοπολικός ή μοριακός δεσμός (ηλεκτρομαγνητικής φύσεως).

Οι διαμοριακοί δεσμοί προκύπτουν από την έλξη δύο ή περισσότερων γειτονικών μορίων και είναι όλοι ηλεκτροστατικής φύσεως. Διακρίνονται στους παρακάτω:

Δυνάμεις van der Waals

Δεσμός υδρογόνου

3.2. Ενδομοριακοί δεσμοί

3.2.1. Ιοντικός ή ετεροπολικός δεσμός

Χαρακτηριστικά δεσμού:

1) Λαμβάνει χώρα με μεταφορά ηλεκτρονίων από άτομα μετάλλου σε άτομα αμετάλλου.

2) Προκύπτουν ετερόνυμα φορτισμένα ιόντα (κατιόντα που προκύπτουν από αποβολή ενός ή περισσότερων ηλεκτρονίων από τα άτομα του μετάλλου και ανιόντα που προκύπτουν από πρόσληψη ενός ή περισσότερων ηλεκτρονίων από τα άτομα του αμετάλλου), τα οποία συγκρατούνται μεταξύ τους με ισχυρές μη εντοπισμένες ηλεκτροστατικές δυνάμεις.

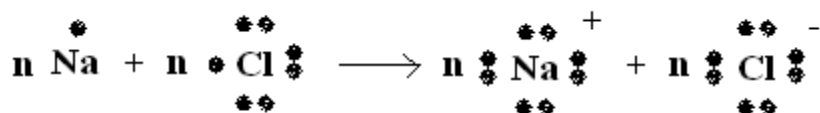
3) Οι ιοντικές ενώσεις είναι κρυσταλλικά στερεά. Δεδομένου ότι πρόκειται για ιοντικές ενώσεις δεν υφίσταται έννοια μορίου και το σύμβολό τους χαρακτηρίζεται ως σύμβολο τυπικού μορίου.

Ως παράδειγμα σχηματισμού ιοντικής ένωσης θα μελετήσουμε το σχηματισμό του NaCl

Το άτομο του Na έχει ηλεκτρονικό τύπο: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ($K^2 L^8 M^1$)

Το άτομο του Cl έχει ηλεκτρονικό τύπο: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ ($K^2 L^8 M^7$)

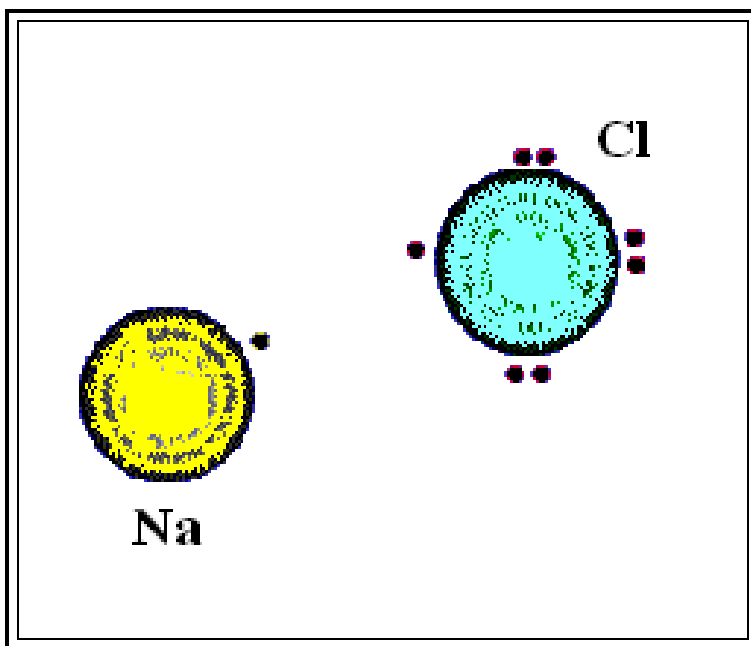
Γίνεται μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από κάθε άτομο Na σε κάθε άτομο Cl και προκύπτουν ιόντα Na^+ και Cl^- με συμπληρωμένη την εξωτερική τους στιβάδα.



Τα ιόντα Na^+ έχουν ηλεκτρονικό τύπο: $1s^2 2s^2 2p^6$ ($\text{K}^2 \text{L}^8$)

Τα ιόντα Cl^- έχουν ηλεκτρονικό τύπο: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ ($\text{K}^2 \text{L}^8 \text{M}^8$)

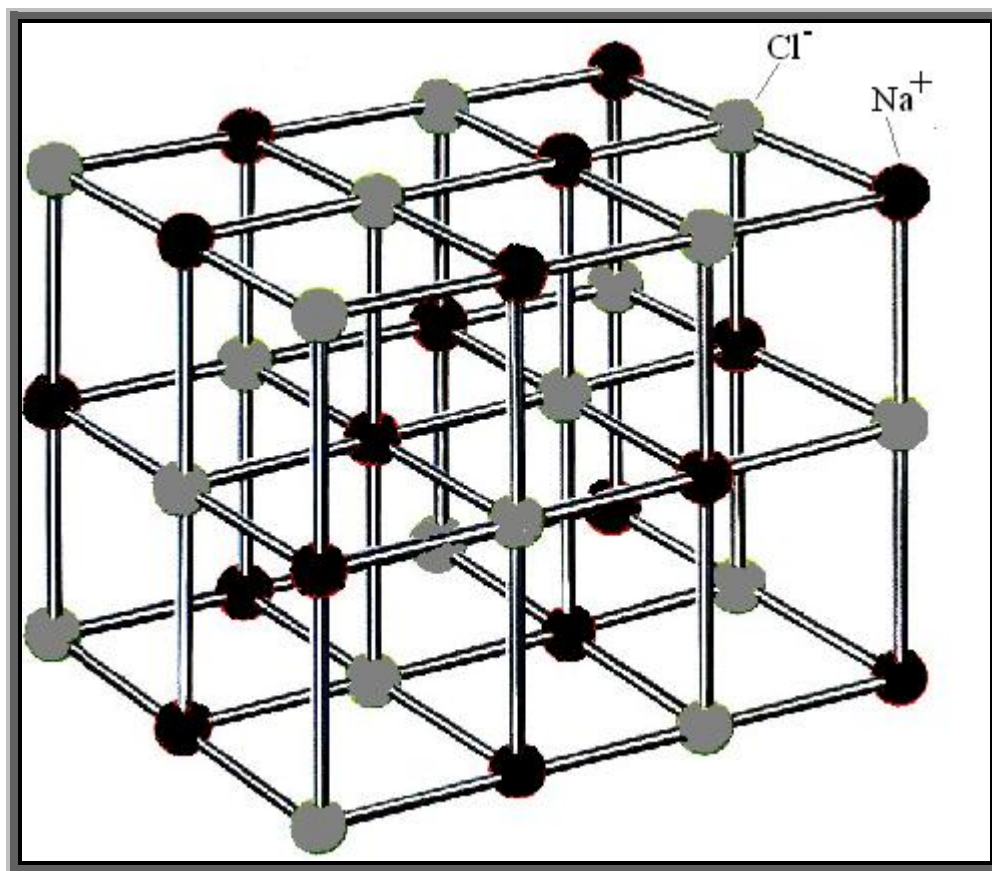
Συμπερασματικά ο ιοντικός δεσμός μεταξύ των ιόντων Na^+ και Cl^- μπορεί να περιγραφεί ως το αποτέλεσμα της ανταλλαγής ενός ηλεκτρονίου μεταξύ του μετάλλου και του αμετάλλου (Σχήμα 3.2.1.1).



Σχήμα 3.2.1.1: Σχηματισμός NaCl με μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από το άτομο του Na στο άτομο του Cl .

Προκύπτει ο κρύσταλλος του NaCl , όπου τα ιόντα Na^+ και Cl^- συγκρατούνται μεταξύ τους με ισχυρές μη εντοπισμένες ηλεκτροστατικές δυνάμεις (Σχήμα 3.2.1.2).

Οι ιοντικές ενώσεις είναι σώματα στερεά, κρυσταλλικά, με μεγάλη σκληρότητα και υψηλά σημεία τήξεως. Είναι γενικώς ευδιάλυτα στο νερό και παρέχουν ιοντικά διαλύματα. Σε στερεή κατάσταση δεν εμφανίζουν ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, ενώ αντιθέτως τα υδατικά τους διαλύματα και τα τήγματά τους είναι αγωγοί του ηλεκτρισμού.



Σχήμα 3.2.1.2 : Κρύσταλλος του NaCl

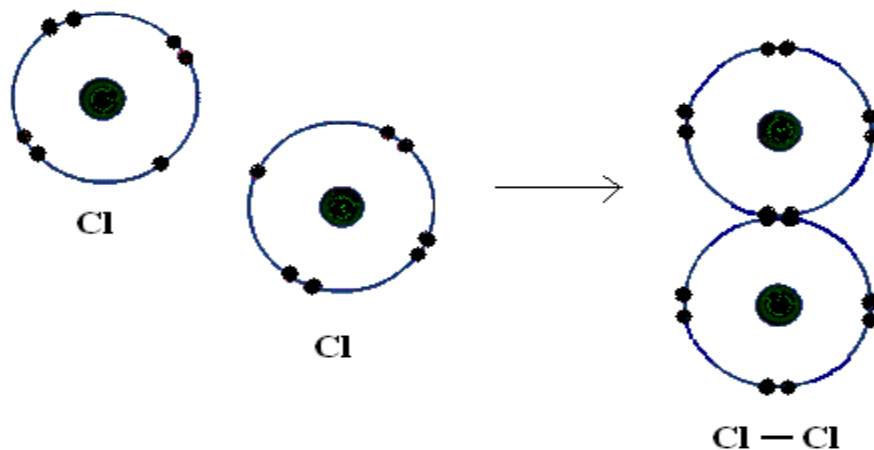
3.2.2. Μοριακός ή ομοιοπολικός δεσμός

Χαρακτηριστικά δεσμού:

1) Λαμβάνει χώρα με αμοιβαία συνεισφορά μονήρων ηλεκτρονίων μεταξύ ατόμων αμετάλλων προς τη δημιουργία κοινών ζευγών ηλεκτρονίων.

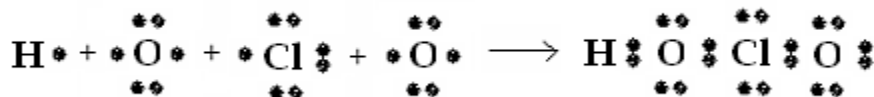
2) Τα συνεισφερόμενα ηλεκτρόνια στο νέο δεσμικό ζεύγος που σχηματίζεται έχουν αντιπαράλληλα spin και συγκρατούνται με ηλεκτρομαγνητικές δυνάμεις.

Ως πρώτο παράδειγμα σχηματισμού ομοιοπολικής ένωσης θα μελετήσουμε το σχηματισμό του αερίου χλωρίου (Cl_2), όπου τα άτομά του είναι συνδεδεμένα σε διατομικά μόρια. Κάθε άτομο χλωρίου έχει επτά ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στιβάδα (ηλεκτρονικός τύπος ατόμου Cl: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ ή $\text{K}^2 \text{L}^8 \text{M}^7$) και για να αποκτήσει τη σταθερή διαμόρφωση των οκτώ ηλεκτρονίων συνεισφέρει αμοιβαία ένα ηλεκτρόνιο με ένα άλλο άτομο χλωρίου προς σχηματισμό κοινού ζεύγος ηλεκτρονίων που ανήκει πλέον και στα δύο άτομα (Σχήμα 3.2.2.1).



Σχήμα 3.2.2.1: Σχηματισμός Cl_2 με αμοιβαία συνεισφορά ενός ηλεκτρονίου μεταξύ ατόμων Cl.

Ως δεύτερο παράδειγμα σχηματισμού ομοιοπολικής ένωσης θα μελετήσουμε το σχηματισμό του χλωριώδους οξέος (HClO_2).



Οι δεσμοί H–O και O–Cl προκύπτουν με αμοιβαία συνεισφορά ηλεκτρονίων από τα αντίστοιχα άτομα. Ο δεσμός του χλωρίου με το άτομο του οξυγόνου δεξιά έχει προκύψει με προσφορά μη δεσμικού ζεύγους του ατόμου του χλωρίου προς το οξυγόνο και ο δεσμός χαρακτηρίζεται ως ημιπολικός ή δοτικός ομοιοπολικός, θεωρείται δε ως υποπερίπτωση του ομοιοπολικού δεσμού. Προϋπόθεση για την δημιουργία δοτικού ομοιοπολικού δεσμού είναι η ύπαρξη ατόμου αμετάλλου δότη που να διαθέτει τουλάχιστον ένα μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων και η ύπαρξη δέκτη που να εμφανίζει έλλειμμα ζεύγους ηλεκτρονίων.

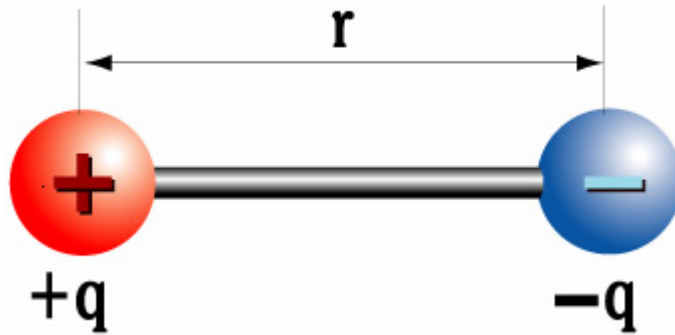
Οι ομοιοπολικοί δεσμοί διακρίνονται σε πολωμένους και μη πολωμένους δεσμούς.

3.2.2.1. Πολωμένος ομοιοπολικός δεσμός

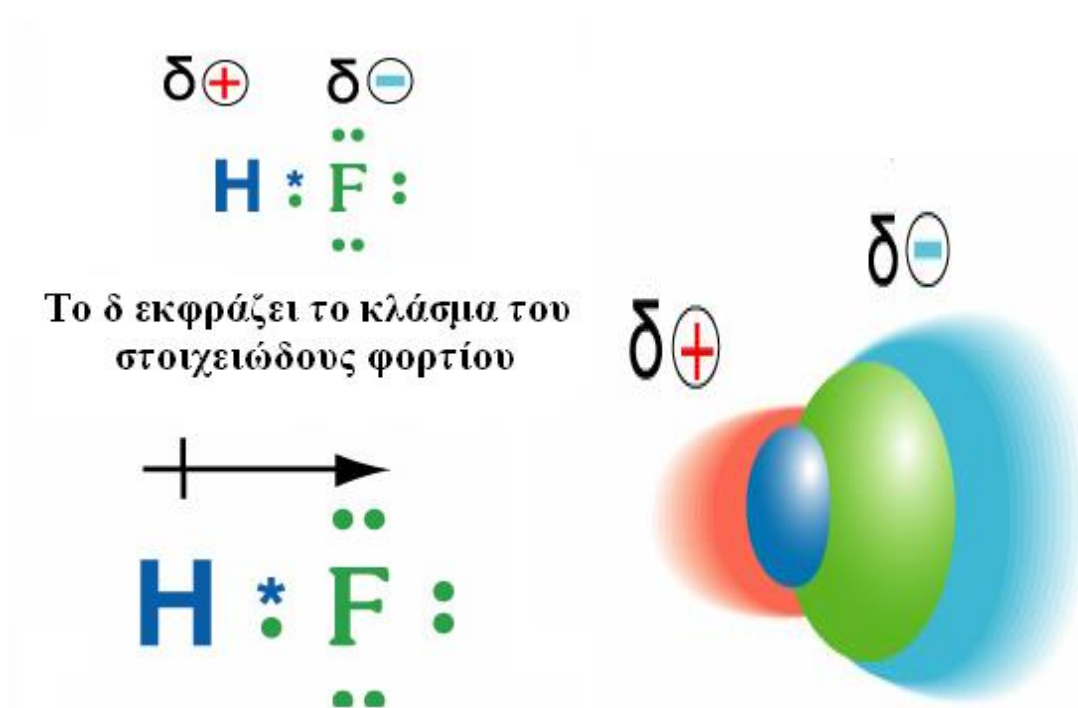
Είναι ο ομοιοπολικός δεσμός μεταξύ ατόμων διαφορετικής ηλεκτραρνητικότητας όπου κάθε κοινό δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων έλκεται ισχυρότερα από το ηλεκτραρνητικότερο άτομο του δεσμού, οπότε κατανέμεται περισσότερο στο άτομο αυτό. Αποτέλεσμα είναι η δημιουργία διαφορετικών πόλων (θετικού και αρνητικού) στα άτομα του δεσμού.

Μέτρο της πόλωσης ενός πολωμένου ομοιοπολικού δεσμού είναι η διπολική ροπή η οποία είναι ανάλογη προς το γινόμενο του ηλεκτρονικού φορτίου που κατανέμεται μεταξύ των ατόμων του δεσμού επί την απόσταση μεταξύ των πυρήνων (μήκος δεσμού) και έχει φορά προς το ηλεκτραρνητικότερο άτομο του δεσμού. Ένα μόριο χαρακτηρίζεται ως δίπολο όταν η συνισταμένη διπολική ροπή

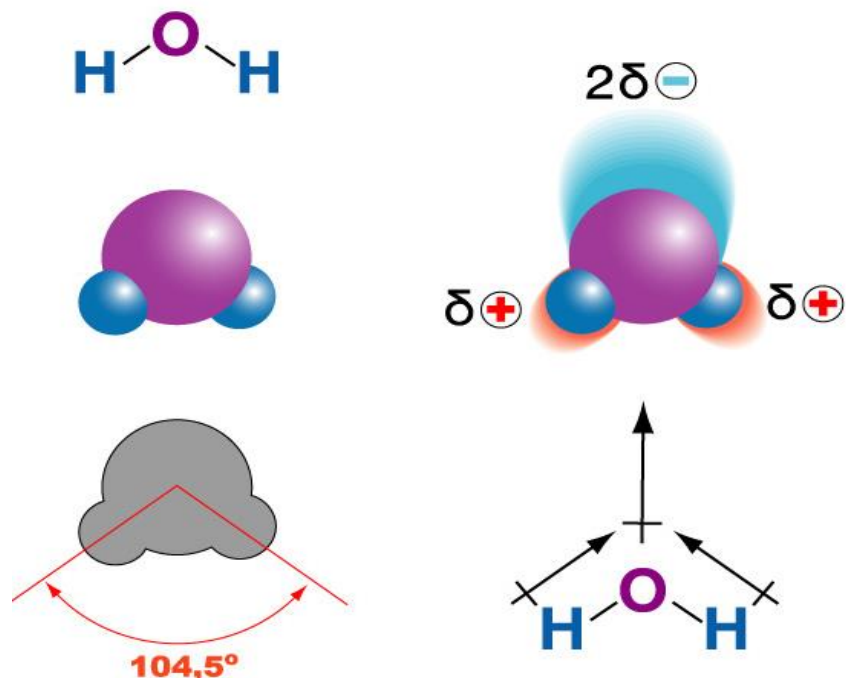
του είναι διάφορη του μηδενός δηλαδή υπάρχει ασύμμετρη κατανομή των φορτίων στο μόριο. Διατομικά μόρια με πολωμένο δεσμό είναι πάντα δίπολα μόρια. Αντιθέτως η δημιουργία ή μη διπόλου μορίου για τα πολυατομικά μόρια εξαρτάται από την ύπαρξη πολωμένων δεσμών και από την γεωμετρία του μορίου.



Σχήμα 3.2.2.2: Η διπολική ροπή ισούται με $\mu = q \cdot r$, με κατεύθυνση από το + στο -



Σχήμα 3.2.2.3: Πολικότητα διατομικού μορίου HF



Σχήμα 3.2.2.4: Πολικότητα μορίου H_2O

3.2.2.2. Μη πολωμένος ομοιοπολικός δεσμός

Είναι ο ομοιοπολικός δεσμός μεταξύ ατόμων ίδιας ηλεκτραρνητικότητας (ίδιου αμετάλλου) όπου κάθε κοινό δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων έλκεται με ίση ισχύ από τους πυρήνες των ατόμων που συμμετέχουν στο δεσμό, οπότε το κοινό δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων ισοκατανέμεται στα άτομα (συμμετρική κατανομή στη μέση της αποστάσεως μεταξύ των πυρήνων). Αποτέλεσμα είναι η διατήρηση της ηλεκτρικής ουδετερότητας των ατόμων του δεσμού. Τα διατομικά μόρια στοιχείων είναι μη πολικά. Γενικώς ένα μόριο χαρακτηρίζεται ως μη πολικό όταν η συνισταμένη διπολική ροπή του είναι ίση με το μηδέν.

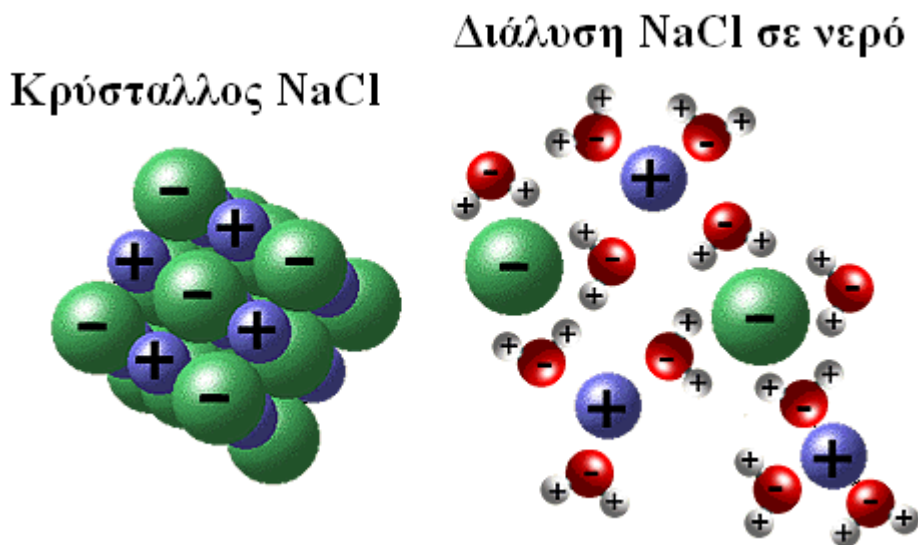
3.3. Διαμοριακοί δεσμοί

3.3.1 Δυνάμεις Van der Waals

Πρόκειται για ασθενείς ελκτικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ διπόλων μορίων ή διπόλων μορίων και ιόντων ή μη πολικών μορίων ή διπόλων μορίων και εξ' επαγωγής διπόλων και συγκρατούν τον ηλεκτροθετικό πόλο του ενός μορίου με τον ηλεκτραρνητικό πόλο γειτονικού μορίου. Εμφανίζονται σε όλες τις φυσικές καταστάσεις ειδικότερα όμως στην υγρή και στερεά φάση. Οι δυνάμεις Van der Waals καθορίζουν αν μια ουσία θα είναι υγρή ή αέρια σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ουσία που αποτελείται από μη πολικά μόρια αναμένεται να είναι αέρια (π.χ. H_2) ενώ μια ουσία που αποτελείται από πολικά μόρια υγρή (π.χ. H_2O).

3.3.1.1 Δυνάμεις διπόλων μορίων και ιόντων

Αναπτύσσονται μεταξύ ιόντων και διπόλων μορίων. Συγκεκριμένα τα δίπολα μόρια προσανατολίζονται με τον ετερωνύμως φορτισμένο πόλο τους σε σχέση με το φορτίο του ιόντος και κατανέμονται γύρω από το ιόν. Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 3.3.1.1.) φαίνεται η ενυδάτωση των ιόντων Na^+ και Cl^- κατά τη διάλυση του κρυστάλλου του NaCl στο νερό. Τα δίπολα μόρια του νερού διεισδύουν μεταξύ των ιόντων και σχηματίζουν στιβάδες μορίων νερού γύρω από αυτά.

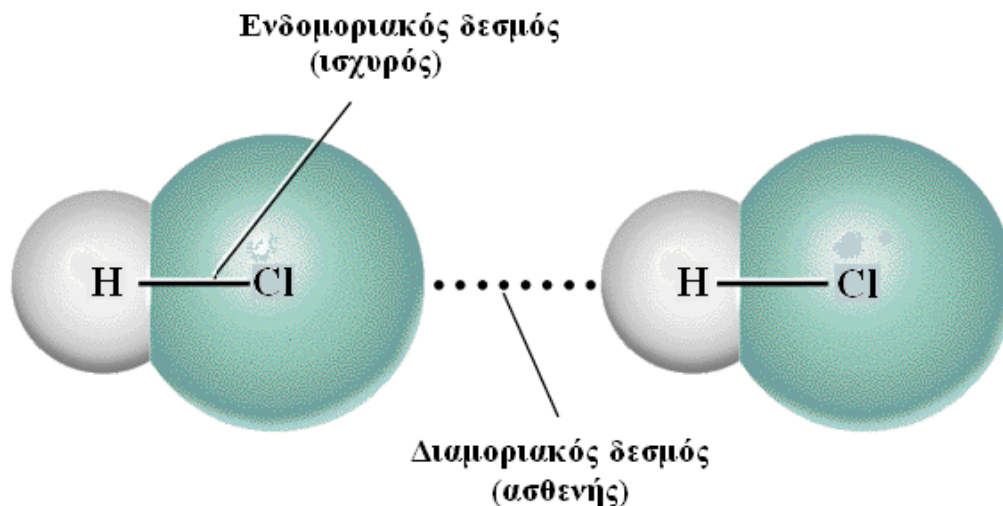


Σχήμα 3.3.1.1: Διάλυση NaCl στο νερό

3.3.1.2 Δυνάμεις μεταξύ διπόλων μορίων

Οφείλονται στην αλληλεπίδραση διπόλων μορίων κατά την οποία αναπτύσσονται ασθενείς ηλεκτροστατικές ελκτικές δυνάμεις μεταξύ του αρνητικού πόλου του ενός διπόλου με τον ηλεκτροθετικό πόλο του γειτονικού διπόλου μορίου (Σχήμα 3.3.1.2.). Κάθε μόριο αλληλεπιδρά με το ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργείται από το άλλο μόριο. Για μόρια παραπλήσιου μεγέθους όσο αυξάνεται η διπολική ροπή τους αυξάνεται η ισχύς των δυνάμεων αυτών. Γενικώς πάντως είναι ασθενέστερες των δυνάμεων ιόντος και διπόλου.

Οι δυνάμεις μεταξύ διπόλων μορίων σε συνδυασμό με τις βαρυτικές δυνάμεις συνοχής που ασκούνται μεταξύ των μορίων, επηρεάζουν τα σημεία τήξεως και ζέσεως των μοριακών ουσιών.

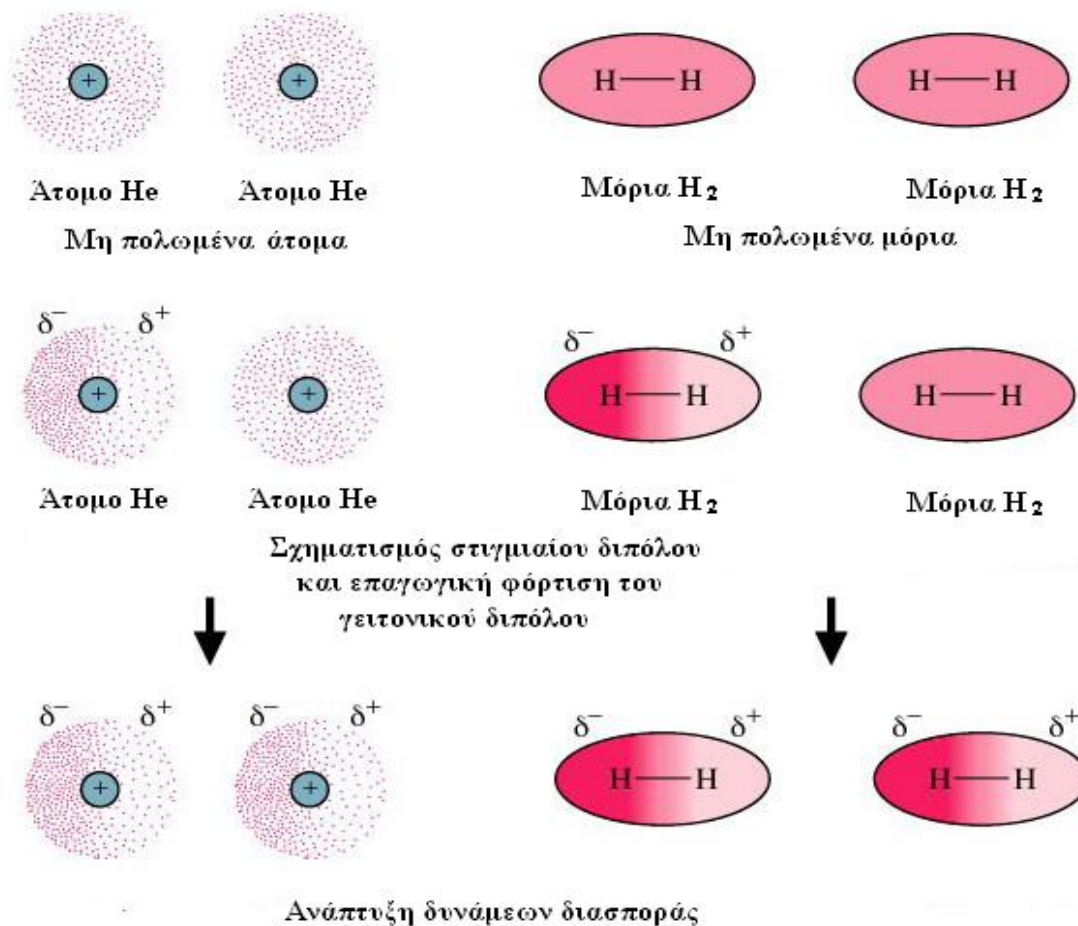


Σχήμα 3.3.1.2: Δυνάμεις μεταξύ διπόλων μορίων HCl

3.3.1.3 Δυνάμεις μεταξύ μη πολικών μορίων ή διασποράς (London)

Οφείλονται σε τυχαίες και στιγμιαίες μετατοπίσεις των ηλεκτρονίων και των πυρήνων σε αντίθετα άκρα των ατόμων, ή σε τυχαίες και στιγμιαίες μετατοπίσεις των δεσμικών ηλεκτρονίων μη πολικών μορίων που έχουν ως αποτέλεσμα το σχηματισμό στιγμιαίων διπόλων ατόμων ή μορίων αντιστοίχως. Τα στιγμιαία δίπολα μόρια πολώνουν επαγωγικά γειτονικά τους μόρια και αναπτύσσονται οι δυνάμεις μεταξύ του αρνητικού πόλου του ενός διπόλου με τον ηλεκτροθετικό πόλο του γειτονικού διπόλου μορίου (Σχήμα 3.3.1.3.).

Πρόκειται για το ασθενέστερο είδος διαμοριακών δυνάμεων, η ισχύς των οποίων εξαρτάται από το μέγεθος και τη γεωμετρία των μορίων καθώς επίσης και από την ευκολία με την οποία μπορούν να πολωθούν. Αύξηση του μοριακού βάρους συνεπάγεται αύξηση της ισχύος των δυνάμεων. Επίσης για τις ισομερείς οργανικές ενώσεις οι ευθύγραμμες αλυσίδες πολώνονται ισχυρότερα και για περισσότερο χρόνο σε σχέση με τις διακλαδισμένες οπότε εμφανίζουν ισχυρότερες δυνάμεις διασποράς.



Σχήμα 3.3.1.3: Δυνάμεις μεταξύ στιγμιαίων διπόλων ατόμων και μορίων

3.3.1.4 Δυνάμεις μεταξύ διπόλων μορίων και εξ επαγωγής διπόλων

Το ηλεκτρικό πεδίο διπόλων μορίων πολώνει μη πολικά μόρια επαγωγικά και έχουμε αλληλεπίδραση διπόλου και διπόλου εξ επαγωγής.

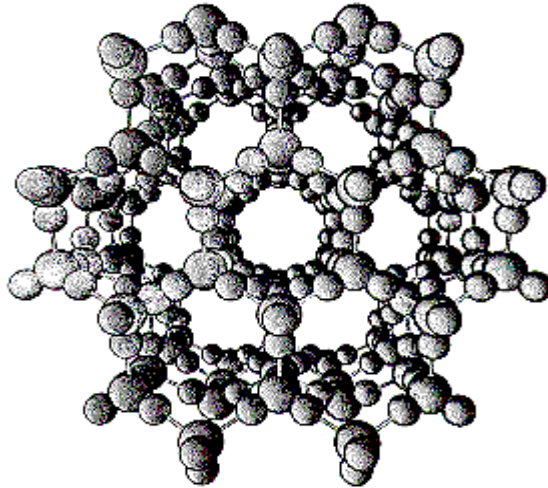
3.3.2 Δεσμός υδρογόνου

Αναπτύσσονται μεταξύ μορίων που διαθέτουν πολωμένο δεσμό υδρογόνου με F, O ή N. Δεδομένου ότι πρόκειται για ισχυρά δίπολα μόρια ο δεσμός υδρογόνου είναι ιδιαίτερος ισχυρή ηλεκτροστατική δύναμη. Συγκεκριμένα ασκούνται μεταξύ του υδρογόνου του ενός διπόλου μορίου και του F, O ή N γειτονικού διπόλου μορίου

Ο δεσμός υδρογόνου επηρεάζει πολλές φυσικές ιδιότητες.

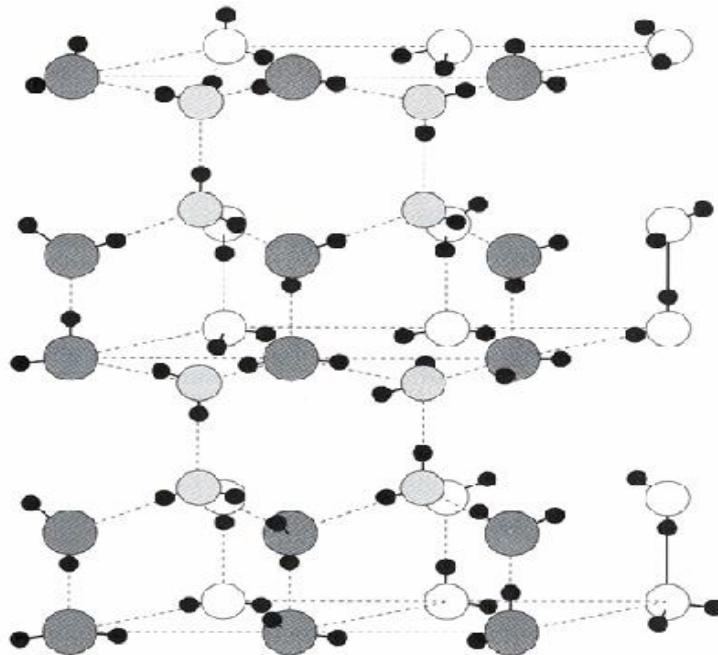
Τα μόρια του νερού συνδέονται μεταξύ τους με δεσμό υδρογόνου. Στην υγρή κατάσταση υπάρχουν συσσωματώματα μορίων νερού, που οφείλουν την ύπαρξη τους στους δεσμούς υδρογόνου, σε ισορροπία με ελεύθερα μόρια νερού. Στη στερεά κατάσταση (πάγος), τα μόρια νερού συγκρατούνται σε συγκεκριμένες θέσεις εξαιτίας του πακεταρίσματος των μορίων και των δεσμών υδρογόνου.

Κάθε άτομο οξυγόνου περιβάλλεται από τέσσερα άτομα υδρογόνου, δύο από τα οποία συνδέονται με ομοιοπολικούς σ δεσμούς και δύο με δεσμούς υδρογόνου. Εξαιτίας αυτών των δεσμών, τελικά, κάθε άτομο οξυγόνου συνδέεται μέσω των ατόμων υδρογόνου με τέσσερα άλλα άτομα οξυγόνου. Η επανάληψη αυτού του συμπλέγματος σε τρεις διαστάσεις δημιουργεί μια κυψελοειδή δομή στο χώρο με μεγάλα ανοίγματα. Επομένως, τα μόρια νερού στη στερεά κατάσταση καταλαμβάνουν περισσότερο όγκο από αυτόν που καταλαμβάνουν στην περισσότερο άτακτη δομή της υγρής κατάστασης και γι' αυτό η πυκνότητα του πάγου είναι μικρότερη και ο πάγος επιπλέει στο νερό (Σχήμα 3.3.2.1α, β).



Σχήμα 3.3.2.1α: Κυψελοειδής δομή πάγου

Τα υγρά μέλη των αλκοολών, των οποίων τα μόρια συνδέονται με δεσμό υδρογόνου, παρουσιάζουν ιδιαίτερος υψηλότερα σημείο ζέσεως από αυτά των ισομερών τους αιθέρων. Επίσης τα υγρά μέλη των καρβοξυλικών οξέων διαθέτουν διπλά μόρια ή διμερή δεδομένου ότι τα μόριά τους συνδέονται ανά δύο με δύο δεσμούς υδρογόνου. Ο δεσμός υδρογόνου είναι υπεύθυνος για τη δευτερογενή δομή πρωτεϊνών και άλλων μακρομορίων όπως π.χ. DNA



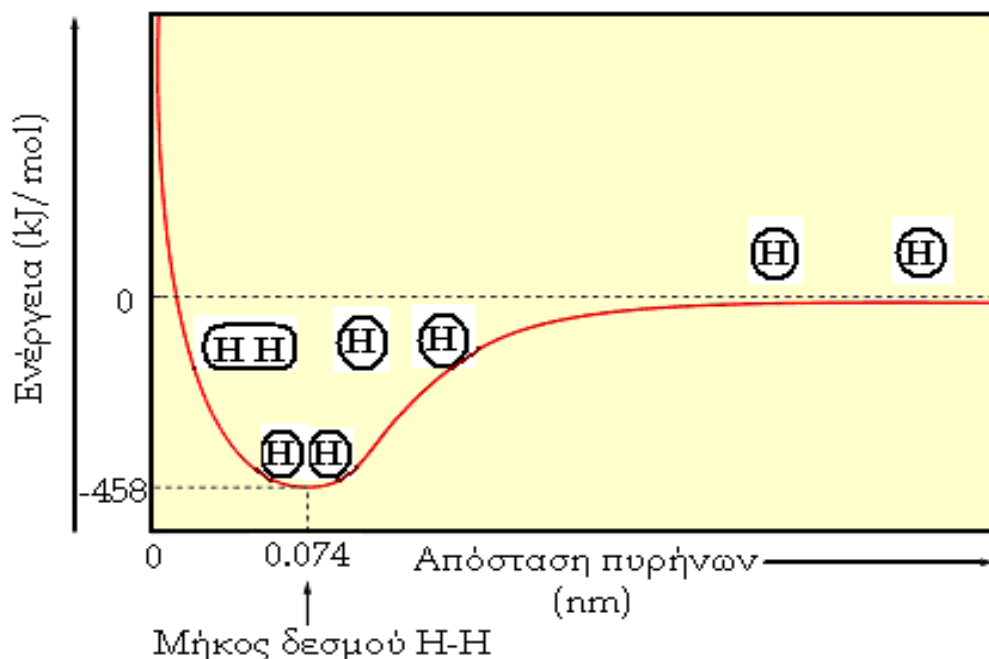
Σχήμα 3.3.2.1β: Κυψελοειδής δομή πάγου

3.4. Μοριακά Τροχιακά

3.4.1. Γενικά

Κατά την δημιουργία ομοιοπολικού δεσμού ανάμεσα σε δύο άτομα, τα τροχιακά της εξωτερικής στιβάδας του ενός ατόμου επικαλύπτουν τα τροχιακά της εξωτερικής στιβάδας του άλλου. Η επικάλυψη αυτή αφορά ένα ή περισσότερα ζεύγη τροχιακών των δύο ατόμων. Χαρακτηριστικά μεγέθη του ομοιοπολικού δεσμού είναι η ενέργεια δεσμού η οποία εκφράζει την απαιτούμενη ενέργεια που πρέπει να απορροφηθεί για τη διάσπαση του δεσμού και το μήκος δεσμού που εκφράζει την απόσταση μεταξύ των συνδεόμενων ατόμων.

Αν μελετήσουμε το ενεργειακό διάγραμμα αλληλεπίδρασης ατόμων Η προς σχηματισμό μοριακού H_2 παρατηρούμε ότι όσο μειώνεται η απόσταση των πυρήνων των ατόμων η ενέργεια του συστήματος μειώνεται σημαντικά έως τη λήψη μιας ελάχιστης τιμής, η οποία και προσδιορίζει το μήκος του χημικού δεσμού. Ως μήκος δεσμού ορίζεται η ελάχιστη απόσταση των πυρήνων των συνδεόμενων με δεσμό ατόμων, ώστε το μοριακό σύστημα να διαθέτει ελάχιστη ενέργεια. Μεγαλύτερη μείωση της αποστάσεως των πυρήνων αυξάνει δραματικά την ενέργεια του συστήματος λόγω της ισχυρής απώσεως που αναπτύσσεται μεταξύ τους (Σχήμα 3.4.1).



Σχήμα 3.4.1: Ενεργειακό διάγραμμα αλληλεπίδρασης ατόμων H

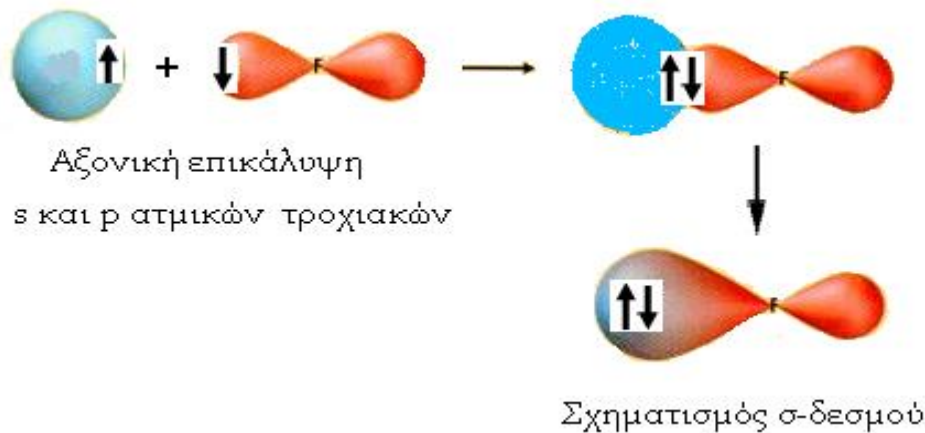
Αν στο κάθε τροχιακό που συμμετέχει στο μηχανισμό αυτό της επικάλυψης περιέχεται ένα μονήρες ηλεκτρόνιο, τότε ηλεκτρόνια με αντιπαράλληλα spin δημιουργούν ζεύγη ηλεκτρονίων που ανήκουν και στα δύο άτομα. Η έλξη του ζεύγους ηλεκτρονίων από τους πυρήνες των δύο ατόμων οδηγεί στην ανάπτυξη του δεσμού ανάμεσα τους. Η ισχύς του δεσμού είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός επικάλυψης των τροχιακών αυτών (αρχή μέγιστης επικάλυψης).

3.4.2. Είδη μοριακών δεσμών

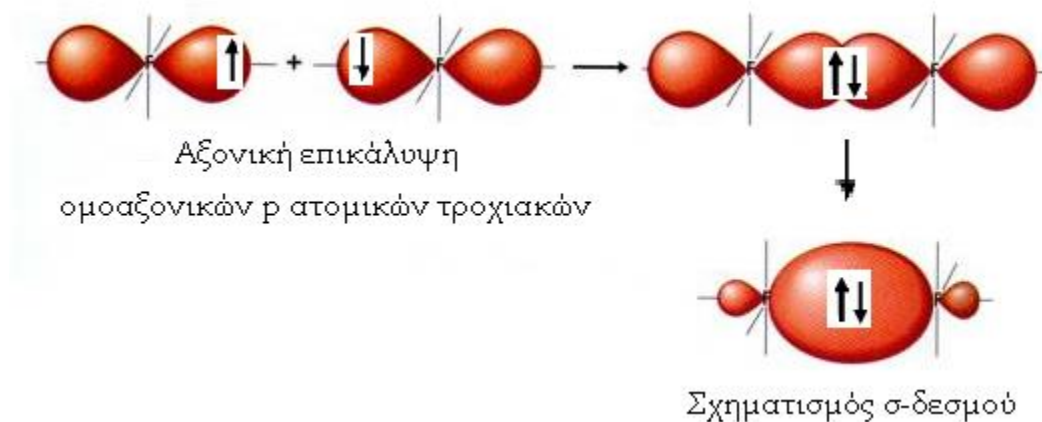
Ως; σ (σίγμα) δεσμός χαρακτηρίζεται ο μοριακός δεσμός που προκύπτει με αξονική επικάλυψη s-s, s-p και p-p ατομικών τροχιακών κατά τον άξονα που συνδέει τους πυρήνες των δύο συνδεόμενων ατόμων. Κατά αυτή τη διεύθυνση εξασφαλίζεται η μεγαλύτερη επικάλυψη (Σχήματα 3.4.2.1, 3.4.2.2, 3.4.2.3).



Σχήμα 3.4.2.1: Σχηματισμός σ-δεσμού με αξονική επικάλυψη s-s ατομικών τροχιακών

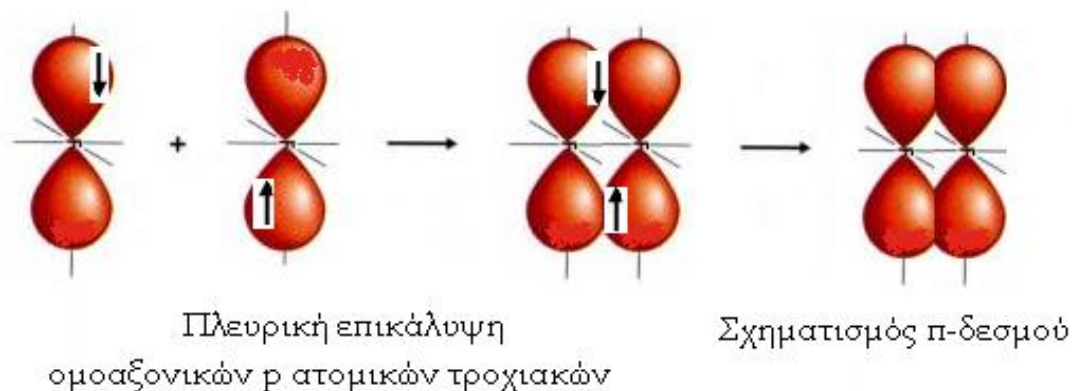


Σχήμα 3.4.2.2: Σχηματισμός σ-δεσμού με αξονική επικάλυψη s-p ατομικών τροχιακών



Σχήμα 3.4.2.3: Σχηματισμός σ-δεσμού με αξονική επικάλυψη ομοαξονικών p-p ατομικών τροχιακών

Ω; π (πι) δεσμός χαρακτηρίζεται ο μοριακός δεσμός που προκύπτει με πλευρική επικάλυψη p-p ομοαξονικών ατομικών τροχιακών κάθετα προς τον άξονα που συνδέει τους πυρήνες των δύο συνδεόμενων ατόμων. Στις επικαλύψεις αυτές η ηλεκτρονική πυκνότητα εντοπίζεται εκατέρωθεν του άξονα του δεσμού. Δεδομένου ότι η περιοχή του άξονα του δεσμού δεν εμφανίζει ηλεκτρονική πυκνότητα χαρακτηρίζεται ως κομβική επιφάνεια. (Σχήμα 3.4.2.4). Οι π δεσμοί είναι ασθενέστεροι των σ.



Σχήμα 3.4.2.4: Σχηματισμός π-δεσμού με αξονική επικάλυψη ομοαξονικών p-p ατομικών τροχιακών

Όλοι οι απλοί δεσμοί είναι σ-δεσμοί. Οι πολλαπλοί δεσμοί (διπλός και τριπλός δεσμός) διαθέτουν ένα σ-δεσμό και τους υπόλοιπους π-δεσμούς.

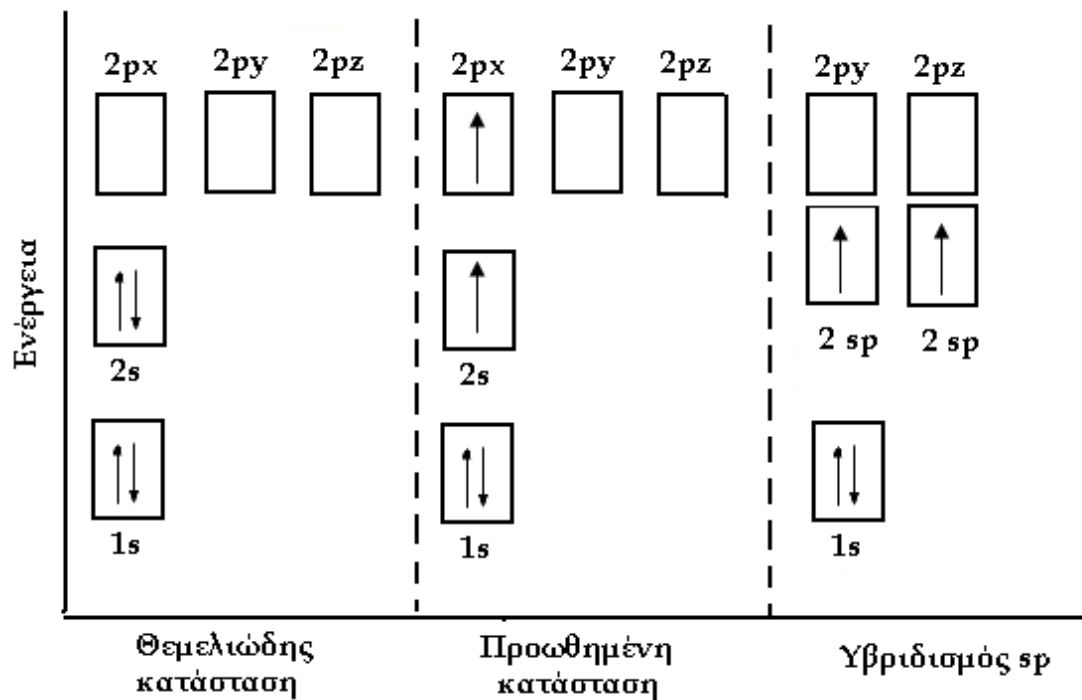
3.4.3. Φαινόμενο υβριδισμού

Υβριδισμός (hybridization) είναι ο γραμμικός συνδυασμός (πρόσθεση ή αφαίρεση) διαφορετικών ατομικών τροχιακών προς δημιουργία νέων ισότιμων ατομικών τροχιακών των υβριδικών τροχιακών. Δηλαδή ο υβριδισμός είναι μία τροποποίηση των ατομικών τροχιακών των ατόμων που συμμετέχουν στον χημικό δεσμό προκειμένου να έχουν καλύτερο αποτέλεσμα σχηματισμού ένωσης με άλλα άτομα. Τα υβριδικά τροχιακά αλληλεπικαλύπτονται περισσότερο κατά το σχηματισμό μορίου, με αποτέλεσμα το προκύπτον μόριο να έχει χαμηλότερη ενέργεια. Ο υβριδισμός εμφανίζεται κυρίως στον άνθρακα ($Z=6$) και ερμηνεύει τη μεγάλη ποικιλία των δεσμών του.

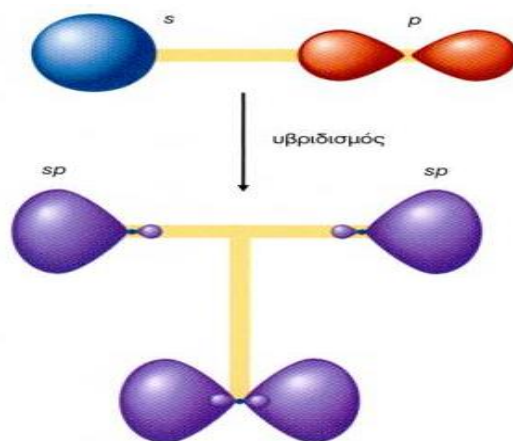
Τα υβριδικά τροχιακά (hybrid orbitals) είναι αριθμητικά ίσα με τα συνδυαζόμενα ατομικά τροχιακά, διαφέρουν όμως απ' αυτά ως προς την ενέργεια, τη μορφή και τον προσανατολισμό τους. Έχουν συνολική ενέργεια μικρότερη από το άθροισμα των ενεργειών των συμβαλλόμενων ατομικών τροχιακών, γι' αυτό και ευνοείται ο σχηματισμός τους. Κατά τον υβριδισμό μπορούν να συνδυαστούν τα ατομικά τροχιακά της εξωτερικής στιβάδας s και p όπως και d ατομικά τροχιακά της προτελευταίας στιβάδας.

Στη συνέχεια παρατίθενται παραδείγματα του υβριδισμού που συμβαίνει στα άτομα του βηρυλλίου (Be), του βορίου (B) και του άνθρακα (C) (Σχήματα 3.4.3.1, 3.4.3.2α,β και 3.4.3.3α,β).

Το σχήμα των υβριδικών τροχιακών είναι διπλός λοβός που εκτείνεται εκατέρωθεν του πυρήνα, αλλά με άνισο μέγεθος λοβών.

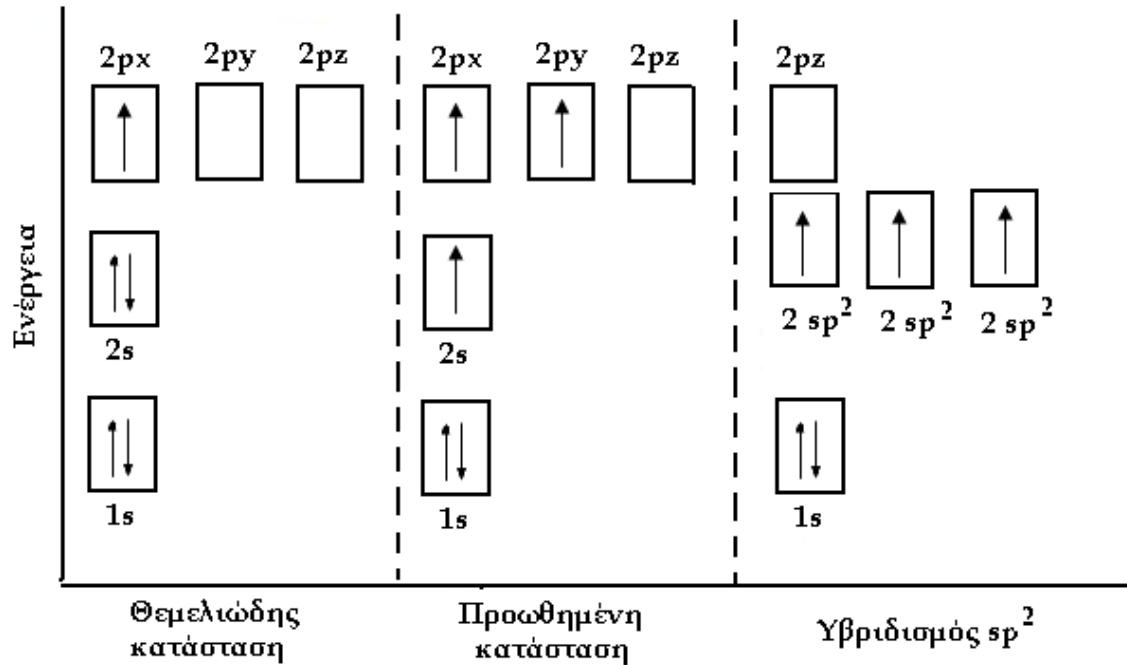


Σχήμα 3.4.3.1α:

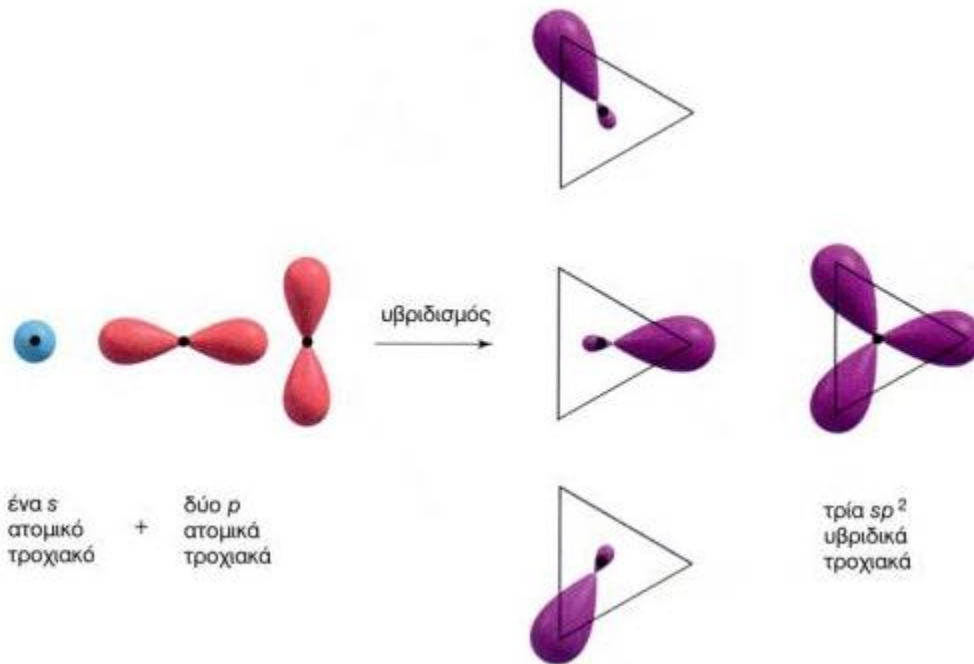


Σχήμα 3.4.3.1β:

Με συνδυασμό ενός s και ενός p ατομικών τροχιακών στο άτομο του βηρυλλίου προκύπτουν δύο sp υβριδικά τροχιακά που έχουν γραμμική διάταξη.

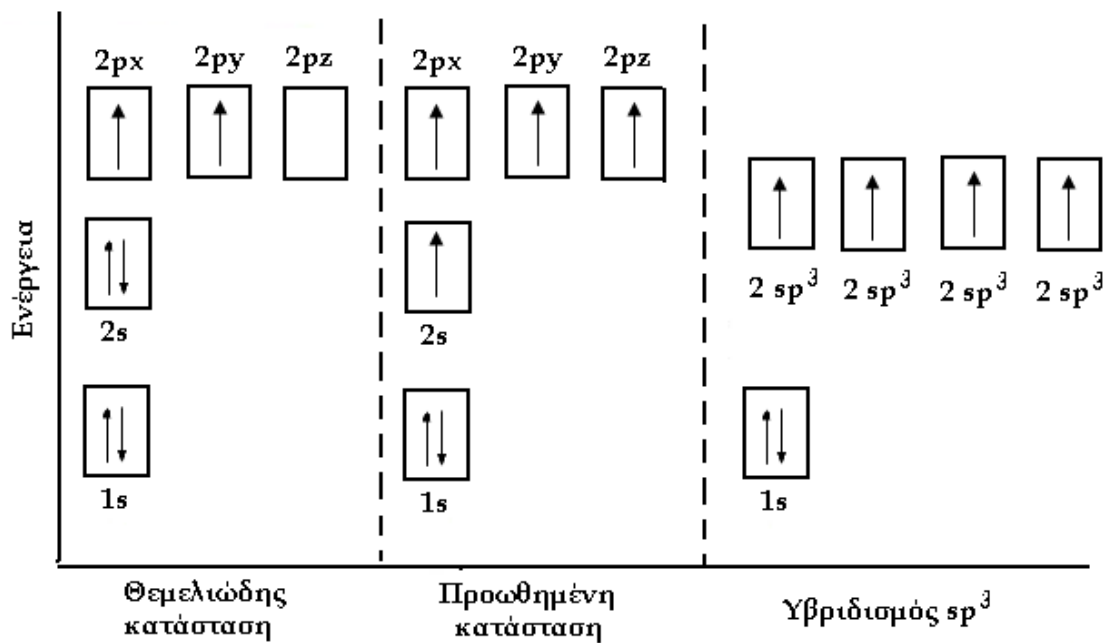


Σχήμα 3.4.3.2α:

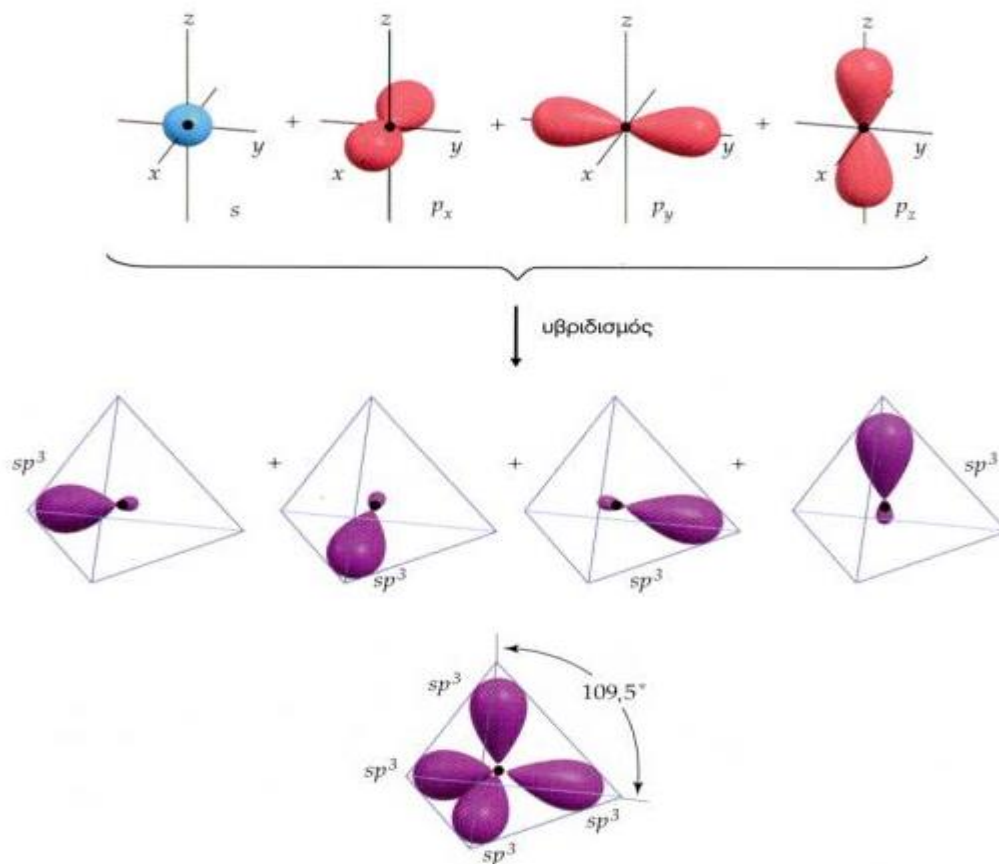


Σχήμα 3.4.3.2β:

Με συνδυασμό ενός s και δύο p ατομικών τροχιακών στο άτομο του βορίου προκύπτουν τρία sp² υβριδικά τροχιακά που έχουν επίπεδη τριγωνική διάταξη.



Σχήμα 3.4.3.3α:



Σχήμα 3.4.3.3β:

Με συνδυασμό ενός s και τριών p ατομικών τροχιακών στο άτομο του άνθρακα προκύπτουν τέσσερα sp^3 υβριδικά τροχιακά που έχουν τετραεδρική διάταξη.

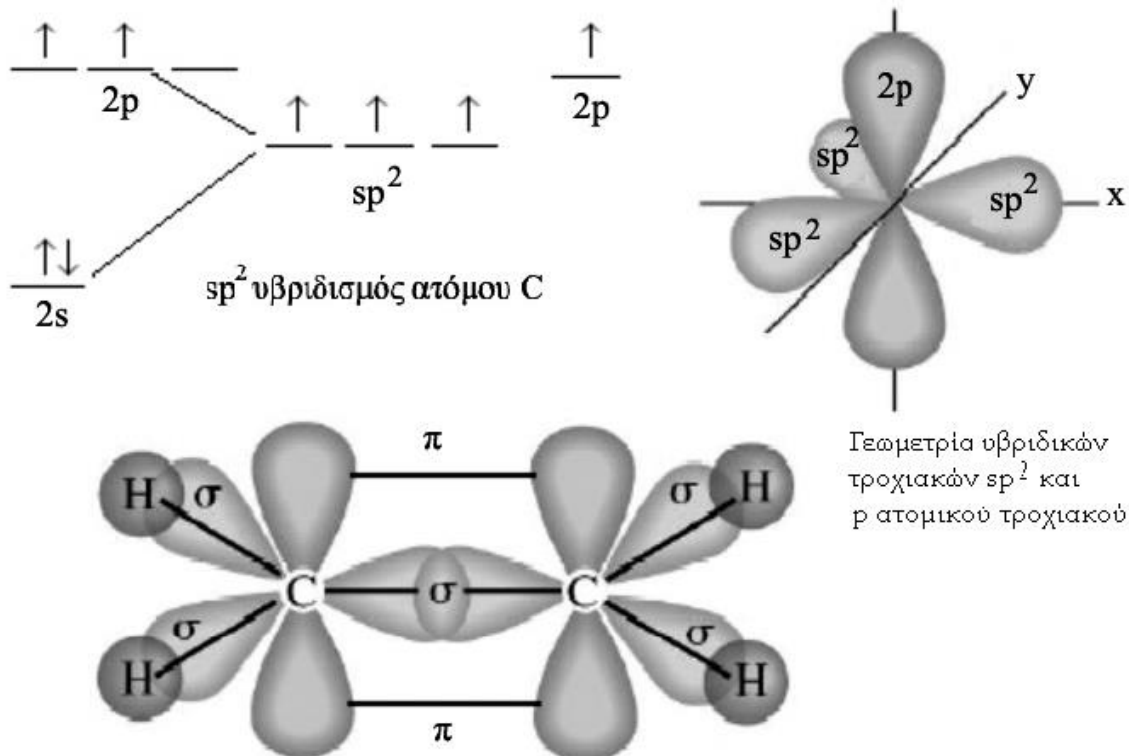
3.4.4. Υβριδισμός ατόμου άνθρακα στις οργανικές ενώσεις

Κατά την έναρξη του υβριδισμού στο άτομο του άνθρακα γίνεται μετάβαση ενός ηλεκτρονίου από τη ενεργειακή στάθμη $2s$ στη $2p$. Αυτό συνεπάγεται δαπάνη ενέργειας οπότε δεν συμβαίνει στην συνήθη, ατομική κατάσταση, αλλά μόνο κατά την δημιουργία δεσμών του άνθρακα με άλλα άτομα. Επίσης, υπάρχει η δυνατότητα να συμμετέχουν στον υβριδισμό το s ατομικό τροχιακό με ένα, ή δύο ή τρία p ατομικά τροχιακά, γεγονός που καθορίζεται από τη δημιουργία ή μη πολλαπλού δεσμού του άνθρακα με άλλο άτομο. Ο υβριδισμός χαρακτηρίζεται αντιστοίχως sp^1 , sp^2 , sp^3 . Όταν το άτομο του άνθρακα σχηματίζει διπλό ή τριπλό δεσμό πρέπει αντιστοίχως να διατηρήσει ένα ή δύο ημισυμπληρωμένα p ατομικά τροχιακά μη συνδυασμένα σε υβριδισμό, διότι τα υβριδικά τροχιακά λόγω της ανομοιομορφίας των ομοαξονικών λοβών τους δεν δύνανται να δώσουν πλευρικές επικαλύψεις και να συμμετάσχουν σε π -δεσμό. Στα επόμενα παραδείγματα θα ελεγχθεί ο υβριδισμός των ατόμων άνθρακα και θα δοθούν οι επικαλύψεις κατά τον σχηματισμό κάθε δεσμού.

Παράδειγμα 3.4.4.1

Να μελετηθεί το μόριο του αιθυλενίου $CH_2=CH_2$

Στο αιθυλένιο κάθε άτομο άνθρακα υφίσταται sp^2 υβριδισμό με αποτέλεσμα να διαθέτει από 3 υβριδικά sp^2 τροχιακά με επίπεδη τριγωνική διάταξη και ένα p ατομικό τροχιακό προσανατολισμένο κάθετα στο επίπεδο των υβριδικών τροχιακών. Τα δύο υβριδικά τροχιακά κάθε ατόμου C επικαλύπτονται με τα s τροχιακά των ατόμων υδρογόνου σχηματίζοντας δύο σ -δεσμούς [αξονική επικάλυψη $1s(H) - 2sp^2(C)$], ενώ το τρίτο υβριδικό τροχιακό κάθε ατόμου C επικαλύπτεται με το υβριδικό τροχιακό του άλλου ατόμου C σχηματίζοντας ένα σ -δεσμό ανάμεσα στα άτομα άνθρακα [αξονική επικάλυψη $2sp^2(C) - 2sp^2(C)$]. Παράλληλως επικαλύπτονται πλευρικώς τα ομοαξονικά p ατομικά τροχιακά των δύο ατόμων άνθρακα σχηματίζοντας και έναν π -δεσμό [πλευρική επικάλυψη $2p_z(C) - 2p_z(C)$]. Άρα, τα άτομα άνθρακα συνδέονται με ένα σ και έναν π -δεσμό, σχηματίζοντας διπλό δεσμό (Σχήμα 3.4.4.1).

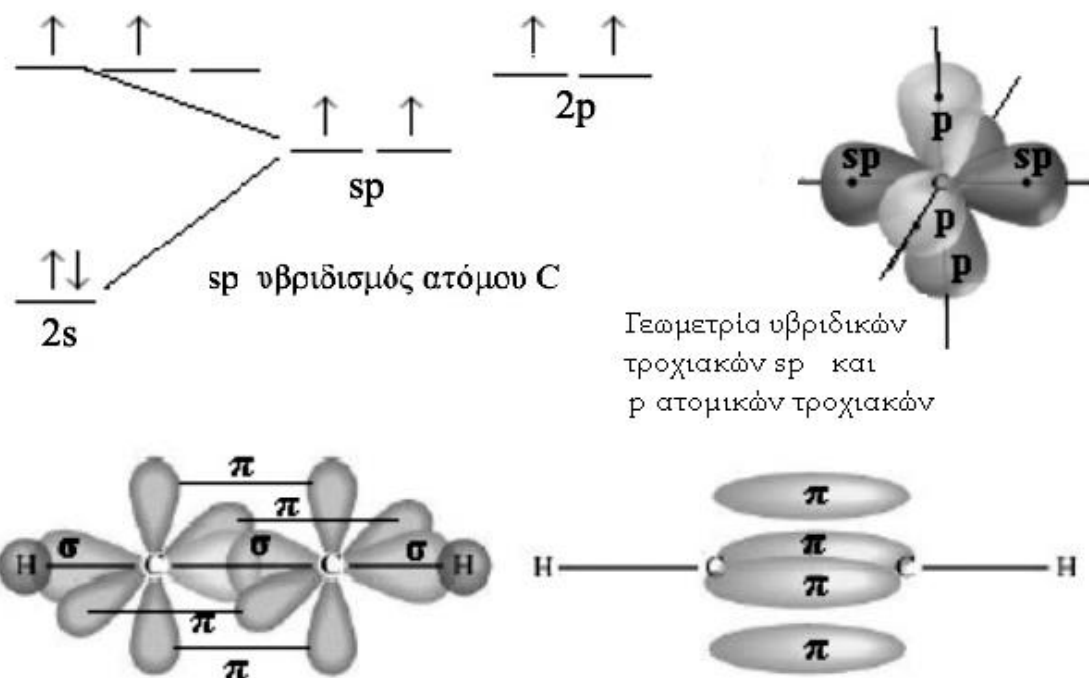


Σχήμα 3.4.4.1: Μόριο αιθυλενίου. Σχηματισμός διπλού δεσμού (ενός σ και ενός π -δεσμού) μεταξύ των ατόμων άνθρακα

Παράδειγμα 3.4.4.2

Να μελετηθεί το μόριο του αιθινίου $\text{CH}\equiv\text{CH}$

Στο αιθίνιο κάθε άτομο άνθρακα υφίσταται sp υβριδισμό με αποτέλεσμα να διαθέτει από 2 υβριδικά sp τροχιακά με γραμμική διάταξη και δύο p ατομικά τροχιακά που βρίσκονται σε επίπεδο κάθετο στον άξονα των sp υβριδικών τροχιακών. Το ένα υβριδικό τροχιακό κάθε ατόμου C επικαλύπτεται με το s τροχιακό κάθε ατόμου υδρογόνου σχηματίζοντας ένα σ -δεσμό [αξονική επικάλυψη $1s(\text{H}) - 2sp(\text{C})$], ενώ το δεύτερο υβριδικό τροχιακό κάθε ατόμου C επικαλύπτεται με το υβριδικό τροχιακό του άλλου ατόμου C σχηματίζοντας ένα σ -δεσμό ανάμεσα στα άτομα άνθρακα [αξονική επικάλυψη $2sp(\text{C}) - 2sp(\text{C})$]. Παραλλήλως επικαλύπτονται πλευρικώς τα p ατομικά τροχιακά των δύο ατόμων άνθρακα σχηματίζοντας επιπλέον δύο π -δεσμούς [πλευρική επικάλυψη $2p_x(\text{C}) - 2p_x(\text{C})$ και $2p_z(\text{C}) - 2p_z(\text{C})$]. Άρα, τα άτομα άνθρακα συνδέονται με ένα σ και δύο π -δεσμούς σχηματίζοντας τριπλό δεσμό (Σχήμα 3.4.4.2).



Σχήμα 3.4.4.2: Μόριο αιθινίου. Σχηματισμός τριπλού δεσμού (ενός σ και δύο π-δεσμών) μεταξύ των ατόμων άνθρακα

3.5. Ηλεκτρονικοί τύποι κατά Lewis

Οι ηλεκτρονικοί τύποι κατά Lewis περιγράφουν την κατανομή των ηλεκτρονίων της εξωτερικής στιβάδας ατόμων όπως και κατανομή δεσμικών και μη δεσμικών ζευγών ηλεκτρονίων σε πολυατομικά μόρια και κατ' επέκταση τους δεσμούς αυτών των μορίων.

3.5.1. Ηλεκτρονικοί τύποι ατόμων κατά Lewis

Οι ηλεκτρονικοί τύποι των ατόμων προκύπτουν με την αναγραφή του συμβόλου τους και των ηλεκτρονίων της εξωτερικής τους στιβάδας. Ως παράδειγμα δίνονται οι ηλεκτρονικοί τύποι των ατόμων των στοιχείων της δευτέρας περιόδου του Περιοδικού Πίνακα.



3.5.2. Ηλεκτρονικοί τύποι πολυατομικών μορίων κατά Lewis

Η μεθοδολογία ευρέσεως των ηλεκτρονικών τύπων ακολουθεί την εξής διαδικασία:

- 1) Για δεδομένο μοριακό τύπο (Μ.Τ.) βρίσκουμε το πλήθος των ηλεκτρονίων της εξωτερικής στιβάδας κάθε ατόμου και στην συνέχεια υπολογίζουμε το σύνολο των εξωτερικών ηλεκτρονίων του μορίου.
- 2) Προσδιορίζουμε το κεντρικό άτομο του μορίου, το οποίο είναι το ηλεκτροθετικότερο άτομο του Μ.Τ. (πλην του υδρογόνου).
- 3) Συνδέουμε το κεντρικό άτομο με όλα τα υπόλοιπα άτομα (περιφερειακά) του Μ.Τ. κατ' αρχήν με σ-δεσμούς. Στην περίπτωση των οξυγονούχων οξέων τα όξινα υδρογόνα του Μ.Τ. συνδέονται με σ-δεσμούς με αντίστοιχο πλήθος ατόμων οξυγόνου.
- 4) Υπολογίζουμε το σύνολο των δεσμικών ηλεκτρονίων και το αφαιρούμε από το σύνολο των εξωτερικών ηλεκτρονίων.
- 5) Τοποθετούμε τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια, ως μη δεσμικά ζεύγη, στα άτομα προκειμένου να ικανοποιηθεί ο κανόνας οκτάδας, κάνοντας εκκίνηση από το ηλεκτραρνητικότερο άτομο του Μ.Τ..
- 6) Αν το κεντρικό άτομο δεν αποκτήσει συμπληρωμένη δομή 8 ηλεκτρονίων τότε μοιράζεται μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων με περιφερειακά άτομα σχηματίζοντας πολλαπλούς δεσμούς με αυτά.

Εφαρμογές

Εφαρμογή 3.5.2.1.

Να βρεθεί ο ηλεκτρονικός τύπος του HNO_3 .

Αριθμός ηλεκτρονίων εξωτερικής στιβάδας κάθε ατόμου: H ($1e^-$), N ($5e^-$), O ($6e^-$).

Σύνολο των εξωτερικών ηλεκτρονίων του μορίου = $1 \times 1 + 1 \times 5 + 3 \times 6 = 24 e^-$.

Κεντρικό άτομο: N

Συνδέουμε το κεντρικό άτομο με όλα τα υπόλοιπα άτομα του Μ.Τ. με σ-δεσμούς:



Σύνολο των δεσμικών ηλεκτρονίων = $8 e^-$.

Προσθήκη υπολοίπων 16 e^- στα άτομα αρχίζοντας από τα ηλεκτραρνητικότερα άτομα οξυγόνου:



Παρατηρούμε ότι ενώ τοποθετήθηκαν όλα τα ηλεκτρόνια το κεντρικό άτομο δεν έχει αποκτήσει δομή 8 ηλεκτρονίων, αλλά έχει έλλειμμα 2 ηλεκτρονίων. Έτσι ένα μη δεσμικό ζεύγος ατόμου οξυγόνου από αυτά που συμμετέχουν σε ένα δεσμό καθίσταται δεσμικό και σχηματίζεται ένας διπλός δεσμός. Άρα ο ηλεκτρονικός τύπος του HNO_3 είναι:



Εφαρμογή 3.5.2.2.

Να βρεθεί ο ηλεκτρονικός τύπος του CO₂.

Αριθμός ηλεκτρονίων εξωτερικής στιβάδας κάθε ατόμου: C (4e⁻), O (6e⁻).

Σύνολο των εξωτερικών ηλεκτρονίων του μορίου = 1x4 + 2x6 = 16 e⁻.

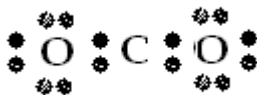
Κεντρικό άτομο: C

Συνδέουμε το κεντρικό άτομο με τα υπόλοιπα άτομα του Μ.Τ. με σ-δεσμούς:



Σύνολο των δεσμικών ηλεκτρονίων = 4 e⁻.

Προσθήκη υπολοίπων 12 e⁻ στα άτομα αρχίζοντας από τα ηλεκτραρνητικότερα άτομα οξυγόνου:



:

Παρατηρούμε ότι ενώ τοποθετήθηκαν όλα τα ηλεκτρόνια το κεντρικό άτομο δεν έχει αποκτήσει δομή 8 ηλεκτρονίων, αλλά έχει έλλειμμα 4 ηλεκτρονίων. Έτσι δύο μη δεσμικά ζεύγη, ένα από κάθε άτομο οξυγόνου, καθίστανται δεσμικά και σχηματίζονται δύο διπλοί δεσμοί. Άρα ο ηλεκτρονικός τύπος του CO₂ είναι:



Εφαρμογή 3.5.2.3.

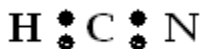
Να βρεθεί ο ηλεκτρονικός τύπος του HCN.

Αριθμός ηλεκτρονίων εξωτερικής στιβάδας κάθε ατόμου: H (1e⁻), C (4e⁻), N (5e⁻).

Σύνολο των εξωτερικών ηλεκτρονίων του μορίου = 1x1 + 1x4 + 1x5 = 10 e⁻.

Κεντρικό άτομο: C

Συνδέουμε το κεντρικό άτομο με τα υπόλοιπα άτομα του Μ.Τ. με σ-δεσμούς:



Σύνολο των δεσμικών ηλεκτρονίων = 4 e⁻.

Προσθήκη υπολοίπων 6 e⁻ στα άτομα αρχίζοντας από το ηλεκτραρνητικότερο άτομο αζώτου:



Παρατηρούμε ότι ενώ τοποθετήθηκαν όλα τα ηλεκτρόνια το κεντρικό άτομο δεν έχει αποκτήσει δομή 8 ηλεκτρονίων, αλλά έχει έλλειμμα 4 ηλεκτρονίων. Έτσι δύο μη δεσμικά ζεύγη του αζώτου καθίστανται δεσμικά και σχηματίζεται τριπλός δεσμός. Άρα ο ηλεκτρονικός τύπος του HCN είναι:



3.6. Αριθμός οξείδωσης (A.O.)

Ως αριθμός οξείδωσης ορίζεται το φορτίο ιόντων ή ατόμων στις ενώσεις τους. Ειδικότερα ο αριθμός οξείδωσης εκφράζει το πραγματικό φορτίο των ιόντων σε ιοντικές ενώσεις το οποίο προκύπτει από την αποβολή ή πρόσληψη ηλεκτρονίων από άτομα κατά την δημιουργία του ιοντικού δεσμού. Επίσης ο αριθμός οξείδωσης εκφράζει το φαινομενικό ή τυπικό φορτίο των ατόμων σε μοριακές τους ενώσεις το οποίο προκύπτει αν κάθε δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων αποδοθεί στο ηλεκτραρνητικότερο άτομο κάθε δεσμού. Τα στοιχεία που έχουν μεγάλη τιμή ηλεκτραρνητικότητας έλκουν πολύ ισχυρότερα τα κοινά δεσμικά ηλεκτρόνια από τα στοιχεία με μικρότερη τιμή ηλεκτραρνητικότητας.

Για την εύρεση του αριθμού οξείδωσης ατόμων σε ενώσεις τους παρατίθενται οι παρακάτω κανόνες:

Κανόνες υπολογισμού αριθμών οξείδωσης στοιχείων

- 1) Ο αριθμός οξείδωσης ατόμου στοιχείου σε ελεύθερη κατάσταση ισούται με μηδέν.
- 2) Ο αριθμός οξείδωσης των μονοατομικών ιόντων ισούται πάντα με το φορτίο του ιόντος.
- 3) Το φθόριο (F), ως το ηλεκτραρνητικότερο όλων των στοιχείων, έχει αριθμό οξείδωσης -1 σε όλες τις ενώσεις του.
- 4) Το οξυγόνο (O), ως το δεύτερο σε σειρά ηλεκτραρνητικότερο στοιχείο, έχει σχεδόν πάντα αριθμό οξείδωσης -2 με εξαίρεση το δεσμό O-O στα υπεροξείδια, όπου έχει αριθμό οξείδωσης -1 και το δεσμό O-F όπου έχει αριθμό οξείδωσης $+1$.
- 5) Το υδρογόνο (H) έχει αριθμό οξείδωσης $+1$ σε σχεδόν όλες τις ενώσεις του με εξαίρεση τα υδρίδια των μετάλλων, όπου, ως ηλεκτραρνητικότερο, έχει αριθμό οξείδωσης -1 (π.χ. NaH, CaH₂, LiAlH₄).
- 6) Σε κάθε χημική ένωση, το αλγεβρικό άθροισμα των αριθμών οξείδωσης όλων των ατόμων ισούται πάντα με το μηδέν.
- 7) Σε κάθε πολυατομικό ιόν, το αλγεβρικό άθροισμα των αριθμών οξείδωσης όλων των ατόμων ισούται πάντα με το φορτίο του πολυατομικού ιόντος.
- 8) Ο μέγιστος δυνατός θετικός αριθμός οξείδωσης όλων των στοιχείων των κύριων ομάδων συμπίπτει πάντα με τον αριθμό της κύριας ομάδας του περιοδικού πίνακα στην οποία ανήκει το στοιχείο. Για παράδειγμα, ο αριθμός οξείδωσης του

K είναι +1, επειδή ανήκει στην ομάδα IA του περιοδικού πίνακα. Ο μέγιστος θετικός αριθμός οξείδωσης του Cl είναι +7, επειδή ανήκει στην ομάδα VIA του περιοδικού πίνακα.

9) Όλα τα μέλη του s τομέα στοιχείων του περιοδικού πίνακα μαζί με τα στοιχεία μετάπτωσης της ομάδας IIIB έχουν πάντα ένα μόνο αριθμό οξείδωσης, ο οποίος είναι θετικός, εφόσον όλα αυτά τα στοιχεία είναι μέταλλα και συνεπώς, πολύ ηλεκτροθετικά.

10) Τα περισσότερα στοιχεία του p τομέα του περιοδικού πίνακα διαθέτουν περισσότερους από έναν αριθμούς οξείδωσης. Τα αμέταλλα και τα ημιαγώγιμα στοιχεία έχουν ως αρνητικό αριθμό οξείδωσης τον αριθμό που προκύπτει αφαιρώντας το οκτώ (8) από τον αριθμό της κύριας ομάδας του περιοδικού πίνακα στην οποία ανήκουν. Για παράδειγμα, ο αρνητικός αριθμός οξείδωσης του O είναι -2. Αυτό προέκυψε μετά την αφαίρεση του 8 από τον αριθμό 6 που αποτελεί την κύρια ομάδα στην οποία ανήκει το οξυγόνο ($A.O. = 6 - 8 = -2$). Ομοίως, ο αρνητικός αριθμός οξείδωσης του C είναι -4 ($A.O. = 4 - 8 = -4$).

11) Πολλά στοιχεία του p τομέα του περιοδικού πίνακα έχουν θετικούς αριθμούς οξείδωσης που διαφέρουν από το μέγιστο θετικό αριθμό οξείδωσής τους (ο οποίος συμπίπτει με τον αριθμό της κύριας ομάδας του περιοδικού πίνακα στην οποία ανήκουν) κατά πολλαπλάσιο του αριθμού 2. Για παράδειγμα, το Cl έχει ως θετικούς αριθμούς οξείδωσης +7, +5, +3, +1, το S +6, +4 και ο P +5, +3.

12) Τα στοιχεία μετάπτωσης, δηλαδή τα στοιχεία του d τομέα του περιοδικού πίνακα, έχουν πολλούς αριθμούς οξείδωσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΜΕΛΕΤΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ – ΘΕΡΜΟΧΗΜΕΙΑ – ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

4.1 Γενικά περί των χημικών αντιδράσεων

Ως χημική αντίδραση ορίζεται το χημικό φαινόμενο της κατά το οποίο ουσίες (στοιχεία ή χημικές ενώσεις) αντιδρούν μεταξύ τους παράγοντας νέες ουσίες. Κατά την μελέτη μιας χημικής αντίδρασης οι κύριοι φυσικοχημικοί παράγοντες οι οποίοι εξετάζονται παρατίθενται στη συνέχεια.

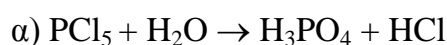
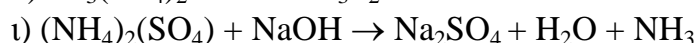
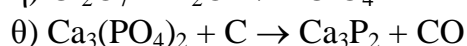
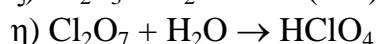
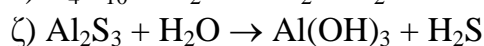
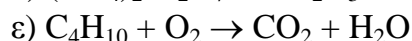
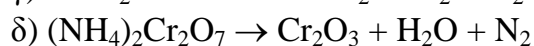
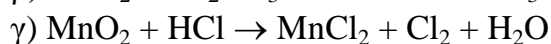
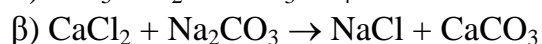
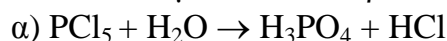
- 1) Το είδος των ουσιών που μετέχουν στην αντίδραση. Αναλόγως με το αν μετέχουν μόρια ουσιών ή ιόντα οι αντιδράσεις διακρίνονται σε μοριακές και ιοντικές.
- 2) Η μεταβολή ή μη του αριθμού οξειδώσεως των επιμέρους συστατικών ατόμων ή ιόντων κατά την εξέλιξη μιας αντίδρασης. Οι αντιδράσεις ως εκ τούτου διακρίνονται σε μεταθετικές (εξουδετέρωση, καταβύθιση) κατά τις οποίες δεν μεταβάλλεται ο αριθμός οξειδώσεως και σε οξειδοαναγωγικές (καύση, σύνθεση, απλή αντικατάσταση, κλπ.) κατά τις οποίες μεταβάλλεται ο αριθμός οξειδώσεως κάποιων ατόμων ή ιόντων.
- 3) Η μεταβολή της ενθαλπίας της αντίδρασης. Οι αντιδράσεις ως εκ τούτου διακρίνονται σε εξώθερμες κατά τις οποίες εκλύεται θερμότητα στο περιβάλλον και σε ενδόθερμες οι οποίες εξελίσσονται με απορρόφηση ενέργειας.
- 4) Η φυσική κατάσταση των αντιδρώντων και των προϊόντων. Οι αντιδράσεις διακρίνονται σε ομογενείς στις οποίες όλα τα συστατικά που μετέχουν βρίσκονται στην ίδια φάση και σε ετερογενείς στις οποίες τα μετέχοντα συστατικά βρίσκονται σε διαφορετική φυσική κατάσταση.
- 5) Η ταχύτητα με την οποία βγαίνει μια χημική αντίδραση. Οι αντιδράσεις ως εκ τούτου διακρίνονται σε ταχείες οι οποίες είναι συνήθως οι ιοντικές αντιδράσεις και αργές που είναι οι περισσότερες μοριακές αντιδράσεις.
- 6) Ο μηχανισμός μέσω του οποίου εξελίσσεται μια αντίδραση. Οι αντιδράσεις γενικώς διακρίνονται σε απλές οι οποίες διαθέτουν μηχανισμό ενός σταδίου και σε σύνθετες οι οποίες εξελίσσονται σε περισσότερα στάδια.
- 7) Η απόδοση μιας αντίδρασης σε προϊόντα. Οι αντιδράσεις ως εκ τούτου διακρίνονται σε ποσοτικές κατά τις οποίες πρακτικώς παράγεται ποσοτικά προϊόν και σε αμφίδρομες οι οποίες καταλήγουν σε αποκατάσταση χημικής ισορροπίας και η παραγωγή του προϊόντος δεν είναι ποσοτική.
- 8) Τέλος σε κάθε χημική αντίδραση είναι αναγκαίο να ελέγχονται οι κατάλληλες φυσικοχημικές συνθήκες (θερμοκρασία, πίεση για αέρια συστήματα, οξύτητα, χρήση καταλύτη, κλπ.) ώστε να είναι εφικτή η ολοκλήρωση του χημικού φαινομένου.

4.2 Χημικές εξισώσεις

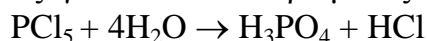
Ως χημική εξίσωση ορίζουμε την γραφική απόδοση των χημικών αντιδράσεων. Κάθε χημική εξίσωση περιλαμβάνει δύο μέλη, τα οποία συνδέονται με ένα βέλος. Στο πρώτο μέλος αναγράφονται οι αντιδρούσες ουσίες με χρήση μοριακών τύπων και στο δεύτερο μέλος τα προϊόντα της αντίδρασης με χρήση μοριακών τύπων. Πάνω στο βέλος αναφέρονται οι φυσικοχημικές συνθήκες που επιλέγονται για την αντίδραση (θερμοκρασία, πίεση, pH, κλπ.) ή η πιθανή χρήση καταλύτη. Στα αντιδρώντα και στα προϊόντα κάτω δεξιά του μοριακού τους συμβόλου υπάρχει δείκτης, ο οποίος υποδεικνύει τη φυσική κατάσταση των ουσιών κατά τη συμμετοχή τους στην αντίδραση. Κάθε χημική εξίσωση απαιτεί επιπλέον ισοστάθμιση μάζας ώστε το πλήθος των συμμετεχόντων ατόμων και στα δύο μέλη να είναι ίδιο. Προκειμένου να επιτευχθεί η ισοστάθμιση μάζας χημικής εξίσωσης θέτουμε κατάλληλους αριθμητικούς συντελεστές πριν από κάθε μοριακό τύπο αντιδρώντος ή προϊόντος. Αν ο συντελεστής είναι μονάδα παραλείπεται. Επίσης ως πλέον δόκιμη επιλογή είναι η χρήση των μικροτέρων κατά το δυνατό ακεραίων συντελεστών. Σε περίπτωση που η χημική εξίσωση περιλαμβάνει ιόντα τότε πέρα της ισοσταθμίσεως μάζας πρέπει να γίνει και ισοστάθμιση φορτίου ώστε το συνολικό φορτίο και στα δύο μέλη να είναι κοινό.

Εφαρμογή 1.14.1

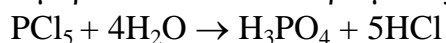
Να ισοσταθμιστούν οι παρακάτω χημικές εξισώσεις:



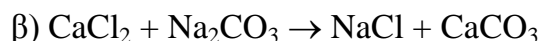
Ισοσταθμίζουμε τα άτομα του οξυγόνου οπότε εφ' όσον υπάρχουν 4 άτομα οξυγόνου στο δεύτερο μέλος επιλέγουμε 4 μόρια H_2O στο πρώτο μέλος.



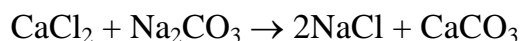
Στη συνέχεια έχοντας 8 άτομα υδρογόνου πλέον στο πρώτο μέλος επιλέγουμε 5 μόρια HCl στο δεύτερο μέλος.



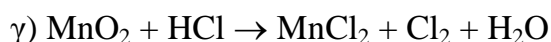
Ελέγχουμε τα άτομα P και Cl στα δύο μέλη τα οποία είναι ήδη ισοσταθμισμένα.



Ισοσταθμίζουμε τα άτομα του Na οπότε εφ' όσον υπάρχουν 2 άτομα Na στο πρώτο μέλος επιλέγουμε 2 μόρια NaCl στο δεύτερο μέλος.



Ελέγχουμε τα υπόλοιπα άτομα στα δύο μέλη τα οποία είναι ήδη ισοσταθμισμένα.



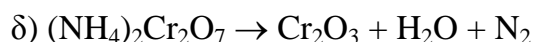
Ισοσταθμίζουμε τα άτομα του Cl οπότε εφ' όσον υπάρχουν 4 άτομα Cl στο δεύτερο μέλος επιλέγουμε 4 μόρια HCl στο πρώτο μέλος.



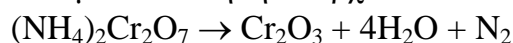
Ισοσταθμίζουμε τα άτομα του οξυγόνου οπότε εφ' όσον υπάρχουν 2 άτομα οξυγόνου στο πρώτο μέλος επιλέγουμε 2 μόρια H₂O στο δεύτερο μέλος.



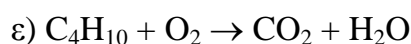
Ελέγχουμε τα υπόλοιπα άτομα στα δύο μέλη τα οποία είναι ήδη ισοσταθμισμένα.



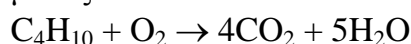
Ισοσταθμίζουμε τα άτομα του οξυγόνου οπότε εφ' όσον υπάρχουν 7 άτομα οξυγόνου στο πρώτο μέλος επιλέγουμε 4 μόρια H₂O στο δεύτερο μέλος, δεδομένου ότι ήδη υπάρχουν άλλα 3 άτομα οξυγόνου στο Cr₂O₃.



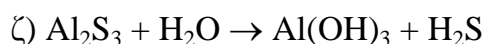
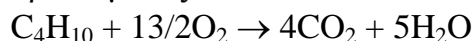
Ελέγχουμε τα υπόλοιπα άτομα στα δύο μέλη τα οποία είναι ήδη ισοσταθμισμένα.



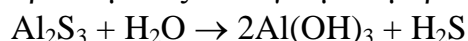
Επειδή η δεδομένη χημική εξίσωση αναπαριστά πλήρη καύση οργανικής ενώσεως η διαδικασία συμπληρώσεως των συντελεστών ακολουθεί καθορισμένα βήματα. Αρχικώς από το πλήθος των ατόμων C του πρώτου μέλους καθορίζεται ο συντελεστής του CO₂ οπότε θέτουμε 4 μόρια CO₂ στο δεύτερο μέλος. Επίσης από το πλήθος των ατόμων H του πρώτου μέλους καθορίζεται ο συντελεστής του H₂O οπότε θέτουμε 5 μόρια H₂O στο δεύτερο μέλος.



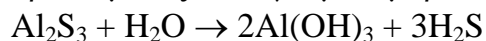
Τέλος ελέγχουμε τα άτομα του οξυγόνου στο δεύτερο μέλος και θέτουμε τον κατάλληλο συντελεστή στο μοριακό O₂. Έτσι θέτουμε 13/2 μόρια O₂ στο πρώτο μέλος.



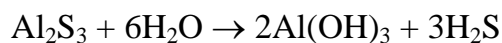
Ισοσταθμίζουμε τα άτομα του Al οπότε εφ' όσον υπάρχουν 2 άτομα Al στο πρώτο μέλος επιλέγουμε 2 μόρια Al(OH)₃ στο δεύτερο μέλος.



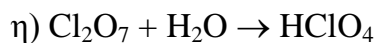
Ισοσταθμίζουμε τα άτομα του S οπότε εφ' όσον υπάρχουν 3 άτομα S στο πρώτο μέλος επιλέγουμε 3 μόρια H₂S στο δεύτερο μέλος.



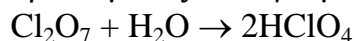
Ελέγχουμε τα άτομα του οξυγόνου στο δεύτερο μέλος και θέτουμε συντελεστή 6 στο H₂O.



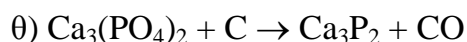
Τέλος ελέγχουμε τα άτομα του Η στα δύο μέλη τα οποία είναι ήδη ισοσταθμισμένα.



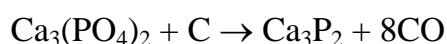
Ισοσταθμίζουμε τα άτομα του Cl οπότε εφ' όσον υπάρχουν 2 άτομα Cl στο πρώτο μέλος επιλέγουμε 2 μόρια HClO_4 στο δεύτερο μέλος.



Ελέγχουμε τα υπόλοιπα άτομα στα δύο μέλη τα οποία είναι ήδη ισοσταθμισμένα.

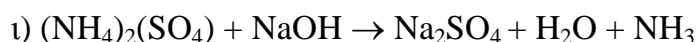


Ελέγχουμε τα άτομα του οξυγόνου στο πρώτο μέλος και θέτουμε συντελεστή 8 στο CO.

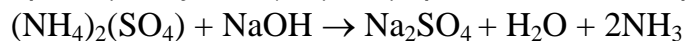


Ελέγχουμε τα άτομα του C στο δεύτερο μέλος και θέτουμε συντελεστή 8 στον C στο πρώτο μέλος.

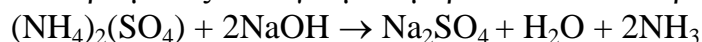
Ελέγχουμε τα υπόλοιπα άτομα στα δύο μέλη τα οποία είναι ήδη ισοσταθμισμένα.



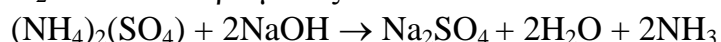
Ισοσταθμίζουμε τα άτομα του N οπότε εφ' όσον υπάρχουν 2 άτομα N στο πρώτο μέλος επιλέγουμε 2 μόρια NH_3 στο δεύτερο μέλος.



Ισοσταθμίζουμε τα άτομα του Na οπότε εφ' όσον υπάρχουν 2 άτομα Na στο δεύτερο μέλος επιλέγουμε 2 μόρια NaOH στο πρώτο μέλος.



Ελέγχουμε τα άτομα του H στο πρώτο μέλος και θέτουμε συντελεστή 2 στο H_2O στο δεύτερο μέλος.



Ελέγχουμε τα υπόλοιπα άτομα στα δύο μέλη τα οποία είναι ήδη ισοσταθμισμένα.

4.3 Θερμοχημεία

4.3.1 Γενικά

Θερμοχημεία ονομάζεται ο κλάδος της χημείας ο οποίος μελετά τις ενεργειακές μεταβολές που συνοδεύουν τις χημικές αντιδράσεις και οι οποίες οφείλονται στις μετατροπές που υφίστανται οι χημικοί δεσμοί κατά την μετάβαση ενός συστήματος αντιδρώντων σε παραγωγή νέων προϊόντων όπως επίσης και τις ενεργειακές μεταβολές που συμβαίνουν κατά τις φυσικές μεταβολές.

Ως θερμότητα αντίδρασης ορίζεται η θερμότητα που απορροφάται ή εκλύεται κατά την ολοκλήρωση μιας χημικής αντίδρασης (σε δεδομένη θερμοκρασία) από ένα θερμοδυναμικό σύστημα αντιδρώντων-προϊόντων ώστε το σύστημα να επανέλθει στη δεδομένη θερμοκρασία μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης.

Ως εκ τούτου οι θερμοχημικές αντιδράσεις διακρίνονται σε ενδόθερμες και εξώθερμες.

Ενδόθερμες ορίζονται οι χημικές αντιδράσεις οι οποίες συνοδεύονται από απορρόφηση θερμότητας του συστήματος από το περιβάλλον.

Εξώθερμες ορίζονται οι χημικές αντιδράσεις κατά τις οποίες εκλύεται θερμότητα από το σύστημα προς το περιβάλλον.

Για την απόδοση των ενεργειακών μεταβολών κατά την εξέλιξη μιας αντίδρασης χρησιμοποιείται ο όρος της ενθαλπίας αντίδρασης. Ως ενθαλπία (H) ορίζεται η εκτατική ιδιότητα ουσιών (εξαρτάται από την ποσότητα των ουσιών) η οποία εκφράζει την θερμότητα που απορροφάται ή εκλύεται σε μία χημική αντίδραση περιγράφει δηλαδή το σύνολο των ενεργειακών μεταβολών που συμβαίνουν στο θερμοδυναμικό σύστημα της αντίδρασης, κατά την μετάβαση από τα αντιδρώντα στα προϊόντα.

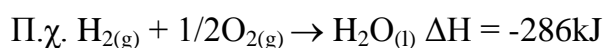
Ως ενθαλπία αντίδρασης ορίζεται η μεταβολή της ενθαλπίας (ΔH) η οποία ισούται με τη διαφορά της ενθαλπίας των προϊόντων μείον την ενθαλπία των αντιδρώντων.

$$\Delta H = H_{\text{προϊόντων}} - H_{\text{αντιδρώντων}}$$

Η ενθαλπία αντίδρασης ισούται με τη θερμότητα της αντίδρασης υπό σταθερή πίεση.

4.3.2 Γραφή θερμοχημικών εξισώσεων

Θερμοχημική εξίσωση είναι η χημική εξίσωση η οποία περιγράφει μια αντίδραση και η οποία περιλαμβάνει το σύστημα αντιδρώντων και προϊόντων, με την αναγραφή της φυσικής κατάστασης όλων των συστατικών και την μεταβολή ενθαλπίας αντιδράσεως για τις γραμμομοριακές ποσότητες αντιδρώντων και προϊόντων που φαίνονται από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης.



Με βάση τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι 1 mol $\text{H}_{2(\text{g})}$ αντιδρά με 0,5 mol $\text{O}_{2(\text{g})}$ παράγοντας 1 mol $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ με παράλληλη έκλυση 286kJ από το σύστημα προς το περιβάλλον.

4.3.3 Μέτρηση θερμότητας αντίδρασης Θερμιδομετρία

Η θερμότητα αντίδρασεως μετρείται πειραματικά με μία συσκευή που ονομάζεται θερμιδόμετρο (Σχήμα 4.3.3.1). Στο θερμιδόμετρο του σχήματος ή θερμιδόμετρο τύπου βόμβας θέτουμε το αντιδρών μίγμα (οξυγόνο αέριο με γραφίτη) σε χαλύβδινο δοχείο ή βόμβα η οποία περιβάλλεται από νερό το οποίο με τη σειρά του περιέχεται σε θερμικά μονωμένο δοχείο. Κατά την εξέλιξη της αντιδράσεως καύσης εντός της χαλύβδινης βόμβας εκλύεται θερμότητα εντός του θερμιδομέτρου μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία του ύδατος και των τοιχωμάτων του θερμιδομέτρου. Με το θερμόμετρο μετράμε την αρχική και τελική θερμοκρασία στο θερμιδόμετρο και από την μεταβολή της υπολογίζουμε την θερμότητα της αντίδρασης.

Συγκεκριμένα υπολογίζουμε τη θερμότητα που απορροφά το νερό και το θερμιδόμετρο. Ισχύει η ποσοτική έκφραση της θερμιδομετρίας:

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta\theta \text{ ή } Q = C \cdot \Delta\theta$$

Όπου

Q η θερμότητα σε cal ή J

m η μάζα σε g

$\Delta\theta$ η μεταβολή της θερμοκρασίας ($\theta_{\tau} - \theta_{\alpha}$) σε $^{\circ}\text{C}$

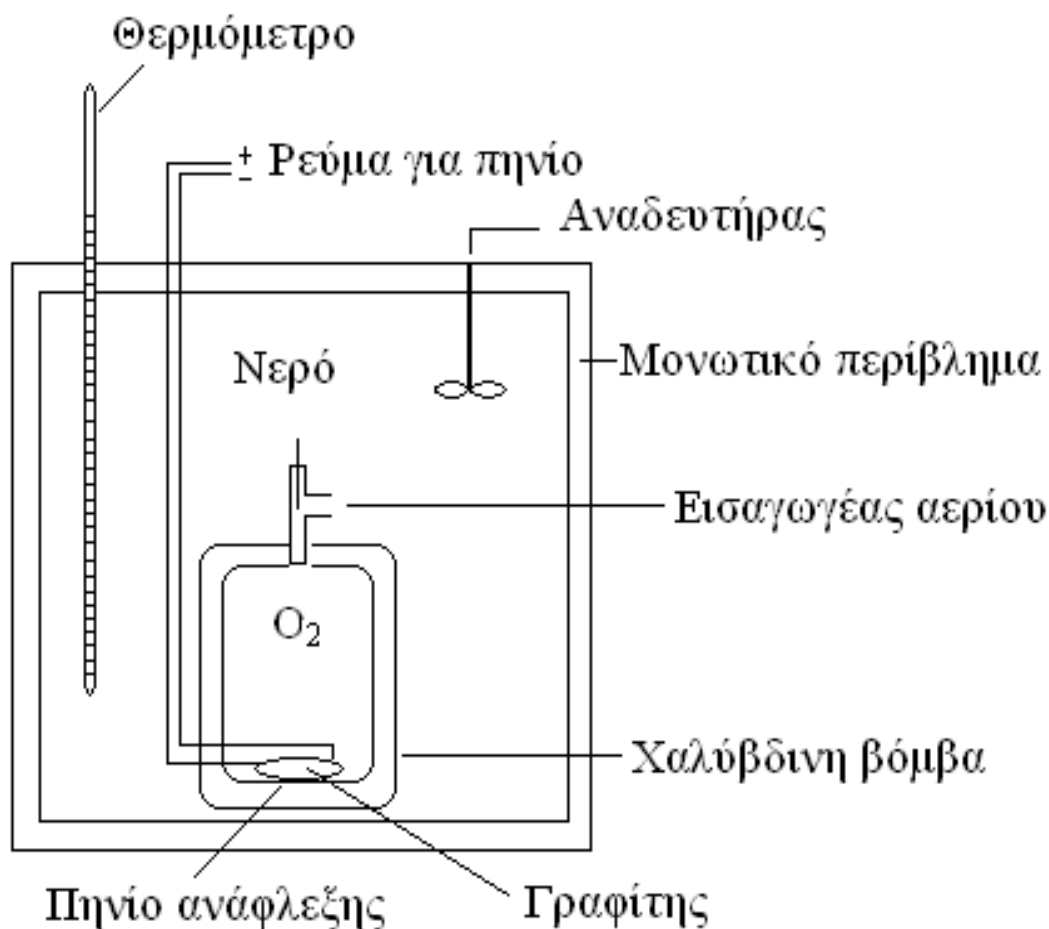
c είναι η ειδική θερμότητα ή ειδική θερμοχωρητικότητα

και C είναι η θερμοχωρητικότητα

Ειδική θερμότητα ή ειδική θερμοχωρητικότητα c ονομάζεται η χαρακτηριστική ιδιότητα υλικού η οποία εκφράζει τη θερμότητα που εκλύεται ή απορροφάται από 1g του υλικού αυτού ώστε να μεταβληθεί η θερμοκρασία του κατά 1°C (ή 1K). Η ειδική θερμότητα έχει μονάδες $\text{cal/g}\cdot^{\circ}\text{C}$ ή $\text{J/g}\cdot^{\circ}\text{C}$.

Σε περίπτωση που η μάζα του υλικού είναι σταθερή τότε το γινόμενο της μάζας επί την ειδική του θερμότητα είναι σταθερό και ονομάζεται θερμοχωρητικότητα, συμβολίζεται δε με C.

Θερμοχωρητικότητα σώματος ονομάζεται το χαρακτηριστικό μέγεθος του σώματος, το οποίο εκφράζει τη θερμότητα που εκλύεται ή απορροφάται από το σώμα ώστε να μεταβληθεί η θερμοκρασία του κατά 1°C (ή 1K). Η θερμοχωρητικότητα έχει μονάδες $\text{cal}/^{\circ}\text{C}$ ή $\text{J}/^{\circ}\text{C}$.



Σχήμα 4.3.3.1: θερμιδόμετρο τύπου βόμβας

Με βάση τα παραπάνω η θερμότητα που εκλύεται κατά την καύση του γραφίτη στο πείραμα με το θερμιδόμετρο ισχύει:

$$Q_{\text{αντ}} = Q(\text{H}_2\text{O}) + Q_{\text{θερμ}}$$

$$\text{Επίσης } Q(\text{H}_2\text{O}) = m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta\theta \text{ και } Q_{\text{θερμ}} = C_{\text{θερμ}} \cdot \Delta\theta$$

Άρα προκύπτει:

$$Q_{\text{αντ}} = m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta\theta + C_{\text{θερμ}} \cdot \Delta\theta \text{ ή } Q_{\text{αντ}} = (m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} + C_{\text{θερμ}}) \cdot \Delta\theta$$

4.3.4 Νόμοι θερμοχημείας

Νόμος και αρχή Lavoisier

Για την ευκολότερη διαχείριση των θερμοχημικών εξισώσεων εφαρμόζουμε τα παρακάτω απλά αξιώματα.

- Το ποσό της εκλυόμενης ή απορροφούμενης θερμότητας είναι ανάλογο προς τις γραμμομοριακές ποσότητες αντιδρώντων και προϊόντων. Βάση αυτού όταν οι συντελεστές θερμοχημικής εξίσωσης πολλαπλασιάζονται επί κάποιον παράγοντα πολλαπλασιάζεται και η αριθμητική τιμή της μεταβολή της ενθαλπίας επί τον ίδιο παράγοντα.
- Το ποσό της εκλυόμενης ή απορροφούμενης θερμότητας κατά την παραγωγή ουσίας από συγκεκριμένα αντιδρώντα συστατικά ισούται με το ποσό της απορροφούμενης ή εκλυόμενης θερμότητας κατά την μετατροπή της ουσίας αυτής στα αρχικά συστατικά. Βάση αυτού όταν μια θερμοχημική εξίσωση αντιστρέφεται η αριθμητική τιμή της ΔH αλλάζει πρόσημο.

Νόμος Hess

Το ποσό της εκλυόμενης ή απορροφούμενης θερμότητας είναι ανεξάρτητο του αριθμού των σταδίων μέσω των οποίων βαίνει η χημική αντίδραση και εξαρτάται μόνο από την αρχική και τελική κατάσταση. Βάση αυτού αν μια χημική εξίσωση προκύπτει ως το άθροισμα δύο ή περισσότερων σταδίων τότε η μεταβολή της ενθαλπίας της συνολικής αντιδράσεως ισούται με το αλγεβρικό άθροισμα των μεταβολών ενθαλπίας των επιμέρους σταδίων.

4.3.5 Εφαρμογές θερμοχημείας

Εφαρμογή 4.3.5.1

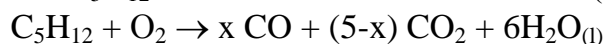
Καίγονται σε ορισμένες συνθήκες 18g πεντανίου C_5H_{12} προς μίγμα CO , CO_2 και $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ και εκλύονται 160Kcal. Δίνονται οι μεταβολές ενθαλπίας σχηματισμού των CO και CO_2 -26 και -94Kcal/mol αντιστοίχως, ενώ η μεταβολή ενθαλπίας πλήρους καύσης του C_5H_{12} είναι -844Kcal/mol. Να γραφεί η θερμοχημική εξίσωση της αντίδρασης.

$$n(\text{C}_5\text{H}_{12}) = m/\text{MB} = 18\text{g} / 72(\text{g}/\text{mol}) = 0,25\text{mol } \text{C}_5\text{H}_{12}$$

Αναγράφονται όλες οι εξισώσεις των χημικών μεταβολών που αναφέρονται στην εκφώνηση:



Εφ' όσον δεν γνωρίζουμε τους συντελεστές υποθέτουμε ότι από τα 5 άτομα C του C₅H₁₂ έστω τα x δίνουν CO οπότε τα (5-x) δίνουν CO₂ και έχουμε:



Επίσης τα 12 άτομα H δίνουν 6 μόρια H₂O_(l)

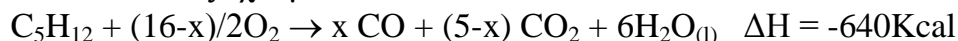
Ελέγχουμε τους συντελεστές στο δεύτερο μέλος ώστε να βρούμε τον συντελεστή του O₂. Στο δεύτερο μέλος περιέχονται (16-x) άτομα O. Άρα τελικώς προκύπτει:



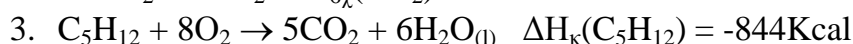
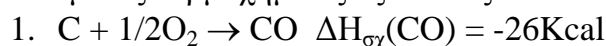
Επίσης αναφέρεται ότι εκλύονται 160Kcal οπότε ανά mol. C₅H₁₂ η ΔH θα ισούται με:

$$\Delta H(C_5H_{12}) = -Q/n = -160Kcal/0,25mol = -640Kcal/mol$$

Οπότε τελικώς έχουμε:

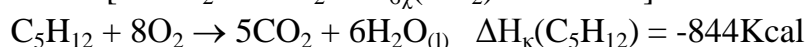
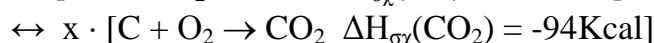


Οι δεδομένες θερμοχημικές εξισώσεις είναι:

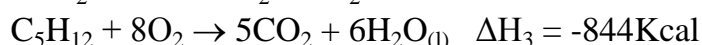
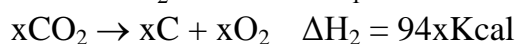


Εφαρμόζοντας το νόμο Hess θα πρέπει να τροποποιήσουμε τις εξισώσεις 1, 2 και 3 έτσι ώστε προστιθέμενες κατά μέλη να παράγουν τη ζητούμενη θερμοχημική εξίσωση οπότε και το αλγεβρικό άθροισμα των μεταβολών ενθαλπίας των επιμέρους αυτών τροποποιημένων εξισώσεων να ισούται με τη μεταβολή ενθαλπίας της ζητούμενης εξίσωσης.

Με βάση τους συντελεστές της ζητούμενης θερμοχημικής εξίσωσης πολλαπλασιάζουμε την 1 επί x (από τον έλεγχο του συντελεστή του CO), την 3 την αφήνουμε ως έχει (από τον έλεγχο του συντελεστή του H₂O_(l)), και την 2 την πολλαπλασιάζουμε επί x και την αντιστρέφουμε (από τον έλεγχο του συντελεστή του CO₂), οπότε προκύπτει:



Και τελικώς έχουμε:



Προσθέτοντας τις νέες εξισώσεις κατά μέλη προκύπτει η ζητούμενη εξίσωση οπότε για τις μεταβολές ενθαλπίας θα ισχύει:

$$\Delta H_{κ}(C_5H_{12}) = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \text{ και με αντικατάσταση προκύπτει}$$

$$-640 = -26x + 94x - 844 \text{ οπότε } 68x = 204 \text{ και τελικώς } x = 3$$

Άρα η θερμοχημική εξίσωση της ζητούμενης αντίδρασης είναι:



Εφαρμογή 4.3.5.2

Οι μεταβολές ενθαλπίας καύσης του αιθυλενίου (C_2H_4) και του μεθανίου (CH_4) είναι $-358,5$ και -212kcal/mol αντίστοιχα. Αν το μίγμα των δύο υδρογονανθράκων που έχει όγκο 3.36L σε 0°C και 2atm πίεση, καεί πλήρως τότε το ποσό της θερμότητας που εκλύεται ανεβάζει τη θερμοκρασία 2000g νερού σε θερμοδόμετρο τύπου βόμβας, κατά $38,4^\circ\text{C}$. Αν $C_{\text{θερμ}} = 40\text{cal}/^\circ\text{C}$, βρείτε την v/v σύσταση του μίγματος.

Δίνεται c (νερού) $= 1\text{cal}/\text{g } ^\circ\text{C}$, $R = 0,082\text{atm}\cdot\text{L}/\text{mol}\cdot\text{K}$

Από τον θερμοδομετρικό προσδιορισμό μπορούμε να υπολογίσουμε την συνολική θερμότητα η οποία εκλύεται από την πλήρη καύση του μίγματος των υδρογονανθράκων. Γνωρίζουμε ότι:

$$Q_{\text{αντ}} = Q(\text{H}_2\text{O}) + Q_{\text{θερμ}}$$

$$\text{Επίσης } Q(\text{H}_2\text{O}) = m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta\theta \text{ και } Q_{\text{θερμ}} = C_{\text{θερμ}} \cdot \Delta\theta$$

Άρα προκύπτει:

$$Q_{\text{αντ}} = m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta\theta + C_{\text{θερμ}} \cdot \Delta\theta \text{ ή } Q_{\text{αντ}} = (m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} + C_{\text{θερμ}}) \cdot \Delta\theta$$

Με αντικατάσταση στην παραπάνω μαθηματική σχέση προκύπτει:

$$Q_{\text{αντ}} = (2000\text{g} \cdot 1\text{cal}/\text{g } ^\circ\text{C} + 40\text{cal}/^\circ\text{C}) \cdot 38,4^\circ\text{C} \text{ οπότε } Q_{\text{αντ}} = 78336\text{cal} \text{ ή}$$

$$Q_{\text{αντ}} = 78,336\text{kcal}$$

Επίσης εφαρμόζοντας την καταστατική εξίσωση για το μίγμα των υδρογονανθράκων, θέτοντας ως $n_{\text{ολ}}$ τα ολικά moles των δύο υδρογονανθράκων προκύπτει:

$$P \cdot V = n_{\text{ολ}} \cdot R \cdot T \text{ και } n_{\text{ολ}} = P \cdot V / R \cdot T$$

Στη συνέχεια αντικαθιστούμε τα δεδομένα μεγέθη αφού πρώτα μετατρέψουμε τις μονάδες στις εκφράσεις μονάδων της σταθεράς R όπου απαιτείται ως εξής:

$$T = \theta + 273 \text{ οπότε } T = 0 + 273 = 273\text{K}$$

$$\text{Επίσης γνωρίζουμε ότι } R = 0,082\text{atm}\cdot\text{L}/\text{mol}\cdot\text{K}$$

Αντικαθιστώντας προκύπτει:

$$n_{\text{ολ}} = 2\text{atm} \cdot 3.36\text{L} / 0,082(\text{atm}\cdot\text{L}/\text{mol}\cdot\text{K}) \cdot 273\text{K} \text{ οπότε } n_{\text{ολ}} = 0,3\text{mol}$$

$$\text{Άρα } n(\text{C}_2\text{H}_4) + n(\text{CH}_4) = n_{\text{ολ}} = 0,3\text{mol}$$

$$\text{Επίσης } \Delta H(\text{C}_2\text{H}_4) n(\text{C}_2\text{H}_4) + \Delta H(\text{CH}_4) n(\text{CH}_4) = -Q_{\text{αντ}} = -78,336\text{kcal}$$

Από την επίλυση του παραπάνω συστήματος προκύπτει ότι

$$n(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,1\text{mol}$$

$$n(\text{CH}_4) = 0,2\text{mol}$$

Γνωρίζουμε όμως ότι η αναλογία όγκων αερίων υπό σταθερή πίεση και απόλυτη θερμοκρασία αντιστοιχούν σε ίδια αναλογία γραμμομοριακών ποσοτήτων των αερίων αυτών. Άρα

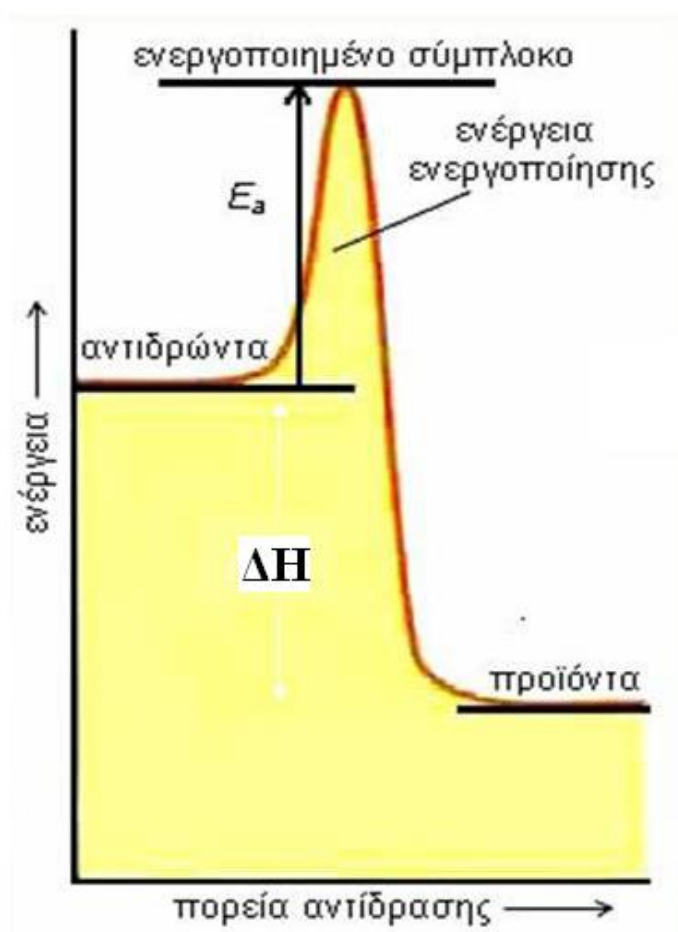
$$n(\text{C}_2\text{H}_4)/n(\text{CH}_4) = V(\text{C}_2\text{H}_4)/V(\text{CH}_4) = 1/2$$

4.4 Χημική κινητική

4.4.1 Γενικά – Θεωρία συγκρούσεων

Η χημική κινητική μελετά την ταχύτητα των αντιδράσεων, τους φυσικοχημικούς παράγοντες που την επηρεάζουν (θερμοκρασία, πίεση, καταλύτες, κλπ.) και τον μηχανισμό με τον οποίο εξελίσσεται μία αντίδραση (απλή ή σύνθετη αντίδραση).

Για να γίνει μία αντίδραση πρέπει τα μόρια των αντιδρώντων να συγκρουσθούν διαθέτοντας ενέργεια μεγαλύτερη από μια ελάχιστη τιμή όπως και κατάλληλο προσανατολισμό. Η ελάχιστη ενέργεια η οποία απαιτείται για να αντιδράσουν συγκεκριμένα μόρια λέγεται ενέργεια ενεργοποίησης (E_A) και είναι καθορισμένη για κάθε αντιδρών σύστημα.



Σχήμα 4.4.1.1: Ενέργεια ενεργοποίησης (E_A)

Οι παράγοντες που επιδρούν στην ολοκλήρωση μιας αντίδρασης είναι η συχνότητα των συγκρούσεων, το κλάσμα των συγκρούσεων των οποίων η ενέργεια είναι μεγαλύτερη ή έστω ίση με την ενέργεια ενεργοποίησης και το κλάσμα των συγκρούσεων όπου τα συμμετέχοντα μόρια διαθέτουν τον κατάλληλο προσανατολισμό. Όταν μία σύγκρουση πληρεί τις παραπάνω προϋποθέσεις και επιπλέον οδηγεί στον σχηματισμό προϊόντος χαρακτηρίζεται ως ενεργή και αποτελεσματική. Το ποσοστό των ενεργών και αποτελεσματικών συγκρούσεων έχει ως μέτρο την ταχύτητα της αντίδρασης.

4.4.2 Υπολογισμός ταχύτητας αντίδρασης

Ως ταχύτητα αντίδρασης ορίζουμε την μεταβολή της γραμμομοριακής συγκέντρωσης αντιδρώντος ή προϊόντος ανά χρονική μονάδα. Συγκεκριμένα η ταχύτητα αντίδρασης εκφράζει τον ρυθμό παραγωγής προϊόντος και αυξήσεως της γραμμομοριακής του συγκέντρωσης ή τον ρυθμό καταναλώσεως αντιδρώντος και μειώσεως της γραμμομοριακής του συγκέντρωσης.

Ισχύει η μαθηματική εξίσωση:

Ταχύτητα αντιδρώντος ή προϊόντος = $v = \Delta c / \Delta t = (c_{\tau} - c_{\alpha}) / (t_{\tau} - t_{\alpha})$ έχει δε μονάδες mol/L·s

Ως στιγμιαία ταχύτητα ορίζεται η ταχύτητα που αφορά σε ιδιαιτέρως μικρή χρονική μεταβολή κατά την εξέλιξη της αντίδρασης μπορεί δε να μετρηθεί σε οποιαδήποτε φάση εξελίξεώς της.

Αντιθέτως ως μέση ταχύτητα ορίζεται η ταχύτητα που υπολογίζεται λαμβάνοντας μεγαλύτερη χρονική περίοδο ή και το συνολικό χρόνο για την ολοκλήρωση της αντίδρασης.

Το πρόσημο της ταχύτητας είναι αρνητικό αν πρόκειται για αντιδρών λόγω της μειώσεως της γραμμομοριακής του συγκέντρωσης ενώ είναι θετικό για προϊόν λόγω της αυξήσεως της γραμμομοριακής του συγκέντρωσης. Επίσης για δεδομένη χρονική περίοδο οι αριθμητικές τιμές των ταχυτήτων αντιδρώντων και προϊόντων είναι ανάλογες προς τη στοιχειομετρία της αντιδράσεως.

Παρακάτω θα ακολουθήσει σχετική εφαρμογή.

Κατά τη θερμική διάσπαση του διοξειδίου του αζώτου (NO_2) σε μονοξείδιο του αζώτου (NO) και μοριακό οξυγόνο (O_2) δίνονται οι μεταβολές της γραμμομοριακής συγκέντρωσης του NO_2 σε κάποιες χρονικές στιγμές.



Σε $t = 0\text{s}$ η $c(\text{NO}_2) = 0,20\text{mol/L}$

Σε $t = 10\text{s}$ η $c(\text{NO}_2) = 0,14\text{mol/L}$

Σε $t = 20\text{s}$ η $c(\text{NO}_2) = 0,10\text{mol/L}$

Σε $t = 30\text{s}$ η $c(\text{NO}_2) = 0,07\text{mol/L}$

Σε $t = 40\text{s}$ η $c(\text{NO}_2) = 0,05\text{mol/L}$

Σε $t = 50\text{s}$ η $c(\text{NO}_2) = 0,04\text{mol/L}$

Να υπολογισθούν οι στιγμιαίες ταχύτητες καταναλώσεως του NO_2 ανά 10s, όπως και η μέση ταχύτητα από $t = 0\text{s}$ σε $t = 50\text{s}$. Επίσης να υπολογισθεί η μέση ταχύτητα από $t = 0\text{s}$ σε $t = 50\text{s}$ για τα $\text{NO}_{(g)}$ και $\text{O}_{2(g)}$.

Από $t=0\text{s}$ σε $t=10\text{s}$ $v(\text{NO}_2)_{\text{στιγ}} = \Delta c / \Delta t = (0,14 - 0,20)\text{mol/L} / 10\text{s} = -0,006 \text{ mol/L}\cdot\text{s}$

Από $t=10\text{s}$ σε $t=20\text{s}$ $v(\text{NO}_2)_{\text{στιγ}} = \Delta c / \Delta t = (0,10 - 0,14)\text{mol/L} / 10\text{s} = -0,004 \text{ mol/L}\cdot\text{s}$

Από $t=20\text{s}$ σε $t=30\text{s}$ $v(\text{NO}_2)_{\text{στιγ}} = \Delta c / \Delta t = (0,07 - 0,10)\text{mol/L} / 10\text{s} = -0,003 \text{ mol/L}\cdot\text{s}$

Από $t=30\text{s}$ σε $t=40\text{s}$ $v(\text{NO}_2)_{\text{στιγ}} = \Delta c / \Delta t = (0,05 - 0,07)\text{mol/L} / 10\text{s} = -0,002 \text{ mol/L}\cdot\text{s}$

Από $t=40\text{s}$ σε $t=50\text{s}$ $v(\text{NO}_2)_{\text{στιγ}} = \Delta c / \Delta t = (0,04 - 0,05)\text{mol/L} / 10\text{s} = -0,001 \text{ mol/L}\cdot\text{s}$

Από $t=0\text{s}$ σε $t=50\text{s}$ $v(\text{NO}_2)_{\text{μέση}} = \Delta c / \Delta t = (0,04 - 0,20)\text{mol/L} / 50\text{s} = -0,0032 \text{ mol/L}\cdot\text{s}$

Η μέση ταχύτητα για τα $\text{NO}_{(g)}$ θα είναι αριθμητικά ίση με την $v(\text{NO}_2)_{\text{μέση}}$ διότι από 2mol NO_2 προκύπτουν 2mol NO ενώ η μέση ταχύτητα για τα $\text{O}_{2(g)}$ θα είναι

αριθμητικά ίση με την $v(\text{NO}_2)_{\text{μέση}}/2$ διότι από 2mol NO_2 προκύπτει 1mol O_2 . Επίσης οι μέση ταχύτητα NO και O_2 θα έχει θετικό πρόσημο διότι αφορά προϊόντα.

Άρα $v(\text{NO})_{\text{μέση}} = 0,0032 \text{ mol/L}\cdot\text{s}$ και $v(\text{O}_2)_{\text{μέση}} = 0,0016 \text{ mol/L}\cdot\text{s}$

4.4.3 Παράγοντες που επιδρούν στην ταχύτητα αντίδρασης

4.4.3.1 Συγκέντρωση αντιδρώντων

Η ταχύτητα της αντίδρασης εξαρτάται από τη συγκέντρωση ορισμένων αντιδρώντων όπως και σε κάποιες περιπτώσεις από τη συγκέντρωση του καταλύτη. Αύξηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του αριθμού των αντιδρώντων μορίων, οπότε και της συχνότητας των συγκρούσεων με αποτέλεσμα να αυξάνεται το κλάσμα των ενεργών και αποτελεσματικών συγκρούσεων άρα και η ταχύτητα.

4.4.3.2 Θερμοκρασία αντίδρασης

Αυξανόμενη της θερμοκρασίας ενώ η συχνότητα των συγκρούσεων επηρεάζεται ελάχιστα, το κλάσμα των συγκρούσεων των οποίων η ενέργεια είναι μεγαλύτερη ή έστω ίση με την ενέργεια ενεργοποίησης αυξάνεται σημαντικά και για μικρές ακόμα μεταβολές της θερμοκρασίας. Άρα αύξηση της θερμοκρασίας των αντιδρώντων έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του κλάσματος των ενεργών και αποτελεσματικών συγκρούσεων άρα και της ταχύτητας.

4.4.3.3 Όγκος αντιδρώντος μίγματος (μόνο για αέρια συστήματα)

Όταν μεταβάλλεται ο όγκος που καταλαμβάνει το αντιδρών μίγμα, μεταβάλλεται η συγκέντρωση των αντιδρώντων οπότε και η ταχύτητα. Έτσι συμπίεση του αντιδρώντος συστήματος έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων και κατ' επέκταση την αύξηση της ταχύτητας.

4.4.3.4 Επιφάνεια επαφής στερεών αντιδρώντων σε ετερογενή συστήματα στερεού-υγρού ή στερεού-αερίου

Όσο μεγαλύτερη είναι η επιφάνεια επαφής στερεού αντιδρώντος με υγρό ή αέριο αντιδρών σε ετερογενές αντιδρών σύστημα τόσο μεγαλύτερη είναι η ταχύτητα της αντιδράσεως. Αυτό οφείλεται στο ότι η αντίδραση εξελίσσεται στην επιφάνεια του στερεού οπότε όσο περισσότερη διαθέσιμη επιφάνεια υπάρχει τόσο αυξάνεται η συγκέντρωση του υγρού ή αερίου που αντιδρά με αυτή. Για τον λόγο αυτό τα στερεά πρέπει να τίθενται λεπτότατα διαμερισμένα δηλαδή είτε κονιοποιημένα αν πρόκειται για χημικές ενώσεις, ή ως ρινίσματα αν πρόκειται για μεταλλικά υλικά.

4.4.3.5 Καταλύτες

Καταλύτες είναι κάποιες ουσίες οι οποίες προστιθέμενες σε ένα αντιδρών σύστημα επιταχύνουν την αντίδραση χωρίς να συμμετέχουν οι ίδιοι στα προϊόντα της. Θεωρητικά παραμένουν χημικά και φυσικά αναλλοίωτοι στην πράξη όμως είτε απαιτείται αναγέννηση (καθαρισμός) του καταλύτη ή κάποιο μέρος αυτού καταναλώνεται σε δευτερεύουσες αντιδράσεις;

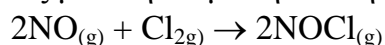
Το σημαντικό όσο αφορά τη δράση των καταλυτών είναι ότι δεν επηρεάζουν το θερμικό αποτέλεσμα της αντιδράσεως αλλά ούτε και την απόδοσή της. Τέλος οι καταλύτες παρουσιάζουν σχετική εξειδίκευση ως προς τα καταλυόμενα συστήματα όπου μπορούν να δράσουν η δε δράση τους βασίζεται σε διαφορετικούς μηχανισμούς. Έπεται αναλυτικότερη αναφορά για την κατάλυση σε επόμενη παράγραφο.

4.4.4 Νόμος ταχύτητας αντίδρασης

Ως νόμο ταχύτητας αντίδρασης ορίζουμε την εξίσωση που συσχετίζει μαθηματικά την ταχύτητα αντιδράσεως με τις γραμμομοριακές συγκεντρώσεις κάποιων αντιδρώντων (ή και του καταλύτη) υψωμένες σε εκθέτη ο οποίος εκφράζει το διακεκριμένο πλήθος των μορίων κάθε αντιδρώντος που αναλογικά συμμετέχει στη διαδικασία ενεργοποίησης για την παραγωγή προϊόντος.

Η παραπάνω έκφραση της γραμμομοριακής συγκέντρωσης χαρακτηρίζεται ως δρῶσα και ενεργή μάζα αντιδρώντος ο δε αριθμητικός εκθέτης τάξη αντιδρώντος. Το άθροισμα όλων των εκθετών των δρῶσών μαζών παρέχει την τάξη της αντίδρασης.

Ας μελετήσουμε την απλή αντίδραση (εξελίσσεται σε ένα μόνο στάδιο):



Ο νόμος ταχύτητας δίνεται από τη σχέση:

$$\text{ταχύτητα} = v = k[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]$$

όπου οι γραμμομοριακές συγκεντρώσεις έχουν μονάδες mol/L και k είναι σταθερά αναλογίας της σχέσεως μεταξύ ταχύτητας και δρῶσών μαζών και η οποία ονομάζεται σταθερά ταχύτητας.

Η σταθερά ταχύτητας k είναι συνάρτηση των παραγόντων της συχνότητας των συγκρούσεων, του κλάσματος των συγκρούσεων των οποίων η ενέργεια είναι μεγαλύτερη ή έστω ίση με την ενέργεια ενεργοποίησης και του κλάσματος των συγκρούσεων όπου τα συμμετέχοντα μόρια διαθέτουν τον κατάλληλο προσανατολισμό και μεταβάλλεται σε ορισμένη αντίδραση μόνο όταν μεταβάλλεται η θερμοκρασία.

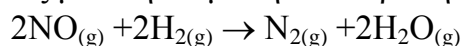
Οι μονάδες της σταθεράς k προκύπτουν από την μαθηματική έκφραση του νόμου ταχύτητας και εξαρτώνται από την ολική της τάξη.

Για το παραπάνω παράδειγμα οι μονάδες της σταθεράς k προκύπτουν ως εξής:

$$k = v/[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2] \rightarrow \text{L}^2\text{mol}^{-2}\text{s}^{-1}$$

4.4.4 1 Νόμος ταχύτητας και μηχανισμός αντίδρασης

Ας μελετήσουμε την αντίδραση:



Αν η παραπάνω αντίδραση ήταν απλή ο προβλεπόμενος νόμος ταχύτητας θα δινόταν από τη σχέση:

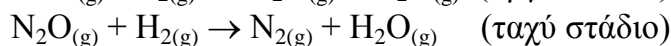
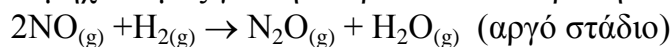
$$\text{ταχύτητα} = v = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]^2$$

Ο πειραματικός όμως νόμος της ταχύτητας δίνεται από τη σχέση:

$$\text{ταχύτητα} = v = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$$

Παρατηρούμε από την έκφραση του πειραματικού νόμου ταχύτητας ότι δεν συμφωνεί με τον προβλεπόμενο οπότε καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η αντίδραση είναι σύνθετη δηλαδή εξελίσσεται σε περισσότερα στάδια.

Ο μηχανισμός για την παραπάνω αντίδραση είναι:



Αν προσθέσουμε κατά μέλη τα παραπάνω στάδια προκύπτει η συνολική αντίδραση το δε $\text{N}_2\text{O}_{(g)}$ είναι ενδιάμεσο προϊόν του πρώτου σταδίου το οποίο καταναλώνεται πλήρως στο επόμενο στάδιο.

Παρατηρούμε ότι ο πειραματικός όμως νόμος της ταχύτητας καθορίζεται από το αργό μόνο στάδιο.

4.4.4.2 Εφαρμογές στο νόμο ταχύτητας και στην εύρεση του μηχανισμού αντίδρασης

1^η Εφαρμογή

Δίνεται η αντίδραση: $2\text{A} + 3\text{B} \rightarrow \text{Π}$ (αέριο σύστημα).

Αν διπλασιαστεί η συγκέντρωση του Α η ταχύτητα τετραπλασιάζεται ενώ αν υποδιπλασιαστεί ο όγκος του δοχείου η ταχύτητα οκταπλασιάζεται.

Να βρεθούν:

α). Ο νόμος της ταχύτητας και οι μονάδες της σταθεράς ταχύτητας k,

β) Να προταθεί πιθανός μηχανισμός αν είναι σύνθετη.

α) Για να προσδιορίσουμε το νόμο της ταχύτητας της αντίδρασης θα πρέπει να υπολογίσουμε την τάξη κάθε αντιδρώντος. Για τον λόγο αυτό λαμβάνουμε ως υποθετικό νόμο ταχύτητας την έκφραση:

$$v = k[\text{A}]^x[\text{B}]^y$$

όπου ισχύει $0 \leq x \leq 2$ και $0 \leq y \leq 3$

Λαμβάνουμε τώρα την παραπάνω έκφραση του νόμου ταχύτητας και συγκρίνουμε τις ταχύτητες μετά τις δεδομένες από την εκφώνηση μεταβολές:

$$v = k[\text{A}]^x[\text{B}]^y \quad \text{I}$$

$$4v = k[2\text{A}]^x[\text{B}]^y \quad \text{II}$$

Διαιρούμε τις σχέσεις I και II κατά μέλη οπότε προκύπτει $v/4v = [\text{A}]^x/[2\text{A}]^x$ και τελικώς $1/4 = 1/2^x$ οπότε $x = 2$. Άρα η αντίδραση είναι 2^{ης} τάξεως ως προς το αντιδρών Α.

Αν υποδιπλασιαστεί ο όγκος του δοχείου οι συγκεντρώσεις των αερίων Α και Β διπλασιάζονται, οπότε έχουμε:

$$v = k[\text{A}]^2[\text{B}]^y \quad \text{I}$$

$$8v = k[2\text{A}]^2[2\text{B}]^y \quad \text{III}$$

Διαιρούμε τις σχέσεις I και III κατά μέλη οπότε προκύπτει

$$v/8v = 1/4([\text{B}]^y/[2\text{B}]^y)$$

και τελικώς $1/2 = 1/2^y$ οπότε $y = 1$. Άρα η αντίδραση είναι 1^{ης} τάξεως ως προς το αντιδρών Β.

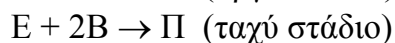
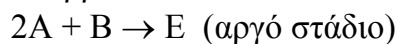
Συμπεραίνουμε ότι πρόκειται για σύνθετη αντίδραση με νόμο ταχύτητας:

$$v = k[\text{A}]^2[\text{B}]$$

Οι μονάδες της σταθεράς k προκύπτουν από την μαθηματική έκφραση του νόμου ταχύτητας

$$k = v/[A]^2[B] \rightarrow L^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$$

β) Ο πιθανός μηχανισμός θα περιλαμβάνει δύο στάδια ένα αργό και ένα ταχύ το δε αργό δεδομένου ότι καθορίζει τον πειραματικό νόμο της ταχύτητας θα απορρέει από αυτόν.



Αν προσθέσουμε κατά μέλη τα παραπάνω στάδια προκύπτει η συνολική αντίδραση το δε E είναι ενδιάμεσο προϊόν του πρώτου σταδίου το οποίο καταναλώνεται πλήρως στο επόμενο στάδιο.

2^η Εφαρμογή

Δίνεται η αντίδραση : $2A + 3B + 2\Gamma \rightarrow 2\Delta + 3E$ (αέριο σύστημα).

Πείραμα	[A] mol/L	[B] mol/L	[Γ] mol/L	v αρχική mol/L s
1	0,1	0,1	0,1	$8 \cdot 10^{-4}$
2	0,2	0,1	0,3	$16 \cdot 10^{-4}$
3	0,1	0,2	0,1	$64 \cdot 10^{-4}$
4	0,2	0,1	0,5	$16 \cdot 10^{-4}$

Να βρεθούν:

α) ο νόμος της ταχύτητας και η τάξη ως προς το A, ως προς το B και ως προς το Γ

β) ποια η σταθερά ταχύτητας k

γ) προτείνετε πιθανό μηχανισμό

α) Για να προσδιορίσουμε το νόμο της ταχύτητας της αντίδρασης θα πρέπει να υπολογίσουμε την τάξη κάθε αντιδρώντος. Για τον λόγο αυτό λαμβάνουμε ως υποθετικό νόμο ταχύτητας την έκφραση:

$$v = k[A]^x[B]^y[\Gamma]^z$$

Λαμβάνουμε τώρα την παραπάνω έκφραση του νόμου ταχύτητας και συγκρίνουμε τις αρχικές ταχύτητες μετά τις δεδομένες από την εκφώνηση μεταβολές:

Σύγκριση πειραμάτων 1 και 3 όπου μεταβάλλεται μόνο η συγκέντρωση του συστατικού B (διπλασιασμός) ώστε να υπολογίσουμε την τάξη του B.

$$8 \cdot 10^{-4} = k[A]^x[B]^y[\Gamma]^z$$

$$64 \cdot 10^{-4} = k[A]^x[2B]^y[\Gamma]^z$$

Διαιρούμε τις παραπάνω σχέσεις κατά μέλη οπότε προκύπτει $v/4v = [B]^x/[2B]^y$ και τελικώς $1/2 = 1/2^y$ οπότε $y = 2$. Άρα η αντίδραση είναι 2^{ης} τάξεως ως προς το αντιδρών B.

Σύγκριση πειραμάτων 2 και 4 όπου μεταβάλλεται μόνο η συγκέντρωση του συστατικού Γ ώστε να υπολογίσουμε την τάξη του Γ.

$$16 \cdot 10^{-4} = k[A]^x[B]^2[3\Gamma]^z$$

$$16 \cdot 10^{-4} = k[A]^x[B]^2[5\Gamma]^z$$

Διαιρούμε τις παραπάνω σχέσεις κατά μέλη οπότε προκύπτει $v/v = [3\Gamma]^z/[5\Gamma]^z$ και τελικώς $1/1 = 3^z/5^z$ οπότε $z = 0$. Άρα η αντίδραση είναι 0^{ος} τάξεως ως προς το αντιδρών Γ.

Σύγκριση πειραμάτων 1 και 2 όπου μεταβάλλεται μόνο η συγκέντρωση του συστατικού Α ώστε να υπολογίσουμε την τάξη του Α.

$$8 \cdot 10^{-4} = k[A]^x[B]^2$$

$$16 \cdot 10^{-4} = k[A]^x[B]^2$$

Διαιρούμε τις παραπάνω σχέσεις κατά μέλη οπότε προκύπτει $v/2v = [A]^x/[2A]^x$ και τελικώς $1/2 = 1/2^x$ οπότε $x = 1$. Άρα η αντίδραση είναι 1^{ος} τάξεως ως προς το αντιδρών Α.

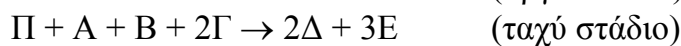
Συμπεραίνουμε ότι πρόκειται για σύνθετη αντίδραση με νόμο ταχύτητας:

$$v = k[A][B]^2$$

β) Η αριθμητική τιμή της σταθεράς k προκύπτει από την μαθηματική έκφραση του νόμου ταχύτητας

$$k = v/[A][B]^2 = 8 \cdot 10^{-4} / 10^{-3} \text{L}^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1} = 0,8 \text{L}^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$$

γ) Ο πιθανός μηχανισμός θα περιλαμβάνει δύο στάδια ένα αργό και ένα ταχύ το δε αργό δεδομένου ότι καθορίζει τον πειραματικό νόμο της ταχύτητας θα απορρέει από αυτόν.



Αν προσθέσουμε κατά μέλη τα παραπάνω στάδια προκύπτει η συνολική αντίδραση το δε Π είναι ενδιάμεσο προϊόν του πρώτου σταδίου το οποίο καταναλώνεται πλήρως στο επόμενο στάδιο.

4.4.5 Κατάλυση

4.4.5.1 Είδη καταλυτών

Οι καταλύτες διακρίνονται σε ανόργανους οι οποίοι μπορεί να είναι ανόργανη ένωση (οξύ ή οξειδίο, κλπ.) ή κάποιο μέταλλο από τα μεταβατικά στοιχεία και σε οργανικούς ή βιοκαταλύτες οι οποίοι ονομάζονται ένζυμα και είναι ενώσεις πρωτεϊνικής φύσεως.

Οι ανόργανοι καταλύτες παρουσιάζουν σχετική εκλεκτικότητα και γενικώς δεν είναι ευαίσθητοι ως προς τη δράση σε ποικίλες φυσικοχημικές συνθήκες. Σημαντικοί ανόργανοι καταλύτες είναι οι ενώσεις H_2SO_4 , Al_2O_3 , NO , κλπ. Όπως και τα μεταβατικά μέταλλα Ni, Pd, Fe, Pt, Co κλπ.

Τα ένζυμα δρουν ιδιαίτερος εκλεκτικά και καταλύουν αντιδράσεις βιολογικών συστημάτων. Όλες οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε ζώντες οργανισμούς είναι ενζυμικές. Τα ένζυμα λόγω της πρωτεϊνικής τους φύσης έχουν ως βέλτιστη θερμοκρασία δράσης τους 35-40°C όπως και βέλτιστο pH δράσης 6,5. Σε θερμοκρασίες άνω των 60°C κινδυνεύουν να μετουσιωθούν ενώ σε χαμηλές θερμοκρασίες αδρανοποιούνται. Η ουσία την αντίδραση της οποίας καταλύει το ένζυμο χαρακτηρίζεται ως υπόστρωμα. Η κατάλυση βασίζεται στην δημιουργία ενός συμπλόκου του ενζύμου με το υπόστρωμα μέσω της συνδέσεως του υποστρώματος με την ενεργή ομάδα του ενζύμου. Το

σύμπλοκο αυτό ενεργοποιεί την δημιουργία νέων δεσμών στο υπόστρωμα και την παραγωγή του προϊόντος.

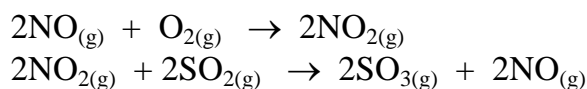
4.4.5.2 Θεωρίες δράσης καταλυτών

α) Ομογενής κατάλυση

Ο καταλύτης βρίσκεται στην ίδια φάση με το καταλυόμενο σύστημα, όπου αντιδρά εκλεκτικά με ένα από τα αντιδρώντα αυξάνοντας τη συχνότητα των συγκρούσεων ή πιθανότερα μεταβάλλοντας το μηχανισμό της αντίδρασης ελαττώνει την απαιτούμενη ενέργεια ενεργοποίησης. Κλασσικό παράδειγμα ομογενούς κατάλυσης είναι η επίδραση του NO στην οξείδωση του διοξειδίου του θείου προς τριοξείδιο, η οποία παρατίθεται στη συνέχεια.



Το NO αντιδρά εκλεκτικά με το O₂ σύμφωνα με τον πιθανό μηχανισμό που ακολουθεί:



Παρατηρούμε ότι με την ολοκλήρωση της αντιδράσεως ο καταλύτης αναδημιουργείται χωρίς να συμμετέχει στα τελικά προϊόντα.

β) Ετερογενής κατάλυση

Ο καταλύτης βρίσκεται σε διαφορετική φάση με το καταλυόμενο σύστημα, όπου ο καταλύτης προσροφά μόρια αντιδρώντων στην επιφάνειά του είτε μέσω διαμοριακών δυνάμεων (φυσική κατάλυση) ή με χημιορρόφηση όπου ο καταλύτης συγκρατεί τα μόρια των αντιδρώντων σχηματίζοντας με αυτά χημικούς δεσμούς. Κλασσικό παράδειγμα ετερογενούς κατάλυσης είναι η καταλυτική υδρογόνωση ακορέστων οργανικών ενώσεων παρουσία μεταλλικού Ni η οποία βασίζεται σε χημιορρόφηση.

γ) Αυτοκατάλυση

Ο καταλύτης στην περίπτωση αυτή είναι ένα από τα αντιδρώντα ή συνηθέστερα προϊόντα της αντίδρασης. Ως παράδειγμα αναφέρεται η καταλυτική δράση των ιόντων Mn⁺² κατά την οξειδωτική δράση του υπερμαγγανικού καλίου (KMnO₄), όπου όταν αρχίσουν να παράγονται μέσω της αναγωγής του MnO₄⁻ η αντίδραση αναγωγής του επιταχύνεται.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

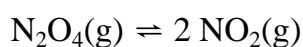
5.1. Περιγραφή φαινομένου χημικής ισορροπίας

Στις περισσότερες χημικές αντιδράσεις, εφ' όσον λαμβάνουν χώρα σε κλειστό και θερμικά μονωμένο δοχείο, παρατηρείται μετά από ορισμένο χρόνο και χωρίς την πλήρη κατανάλωση των αντιδρώντων σταθεροποίηση της ποιοτικής και ποσοτικής συστάσεως του μίγματος αντιδρώντων και προϊόντων χωρίς την ολοκλήρωση του φαινομένου. Οι αντιδράσεις αυτές χαρακτηρίζονται ως αμφίδρομες ή αντιστρεπτές και περιγράφονται μέσω μιας αντίδρασης σχηματισμού των προϊόντων από τα αντιδρώντα και μίας αντίθετης αντίδρασης όπου τα προϊόντα αντιδρούν προς τα αντιδρώντα. Κατά την έναρξη των αντιδράσεων αυτών η ταχύτητα σχηματισμού των προϊόντων είναι μέγιστη και βαίνει σταδιακά μειούμενη ενώ αυξάνεται η ταχύτητα της αντίθετης αντίδρασης. Τελικώς εξισώνονται οι ταχύτητες των αντιθέτων αντιδράσεων και αποκαθίσταται δυναμική ισορροπία, η οποία χαρακτηρίζεται ειδικότερα ως χημική ισορροπία αφού αφορά εξέλιξη χημικού φαινομένου.

5.2 Συνθήκες χημικής ισορροπίας

Χημική ισορροπία είναι η φάση κατά την εξέλιξη αντιδράσεως κατά την οποία οι ταχύτητες σχηματισμού προϊόντων και καταναλώσεως αυτών προς τα αντιδρώντα εξισώνονται (κινητική συνθήκη). Όταν αποκαθίσταται χημική ισορροπία οι συγκεντρώσεις των σωμάτων που συμμετέχουν στην αντίδραση (μίγμα αντιδρώντων και προϊόντων) σταθεροποιούνται. Επίσης η θερμοκρασία του συστήματος διατηρείται πλέον σταθερή διότι η μεταβολή της ενθαλπίας μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας ισούται με μηδέν (θερμοδυναμική συνθήκη). Σε όλες τις αμφίδρομες αντιδράσεις έχουμε επίτευξη ισορροπίας από όποια κατεύθυνση και αν γίνει η έναρξη της αντίδρασης.

Ας μελετήσουμε ως παράδειγμα την διάσπαση του $N_2O_4(g)$, η οποία περιγράφεται από την παρακάτω αμφίδρομη αντίδραση:



Η συγκέντρωση του N_2O_4 μειώνεται προσεγγίζοντας μία σταθερή τιμή.

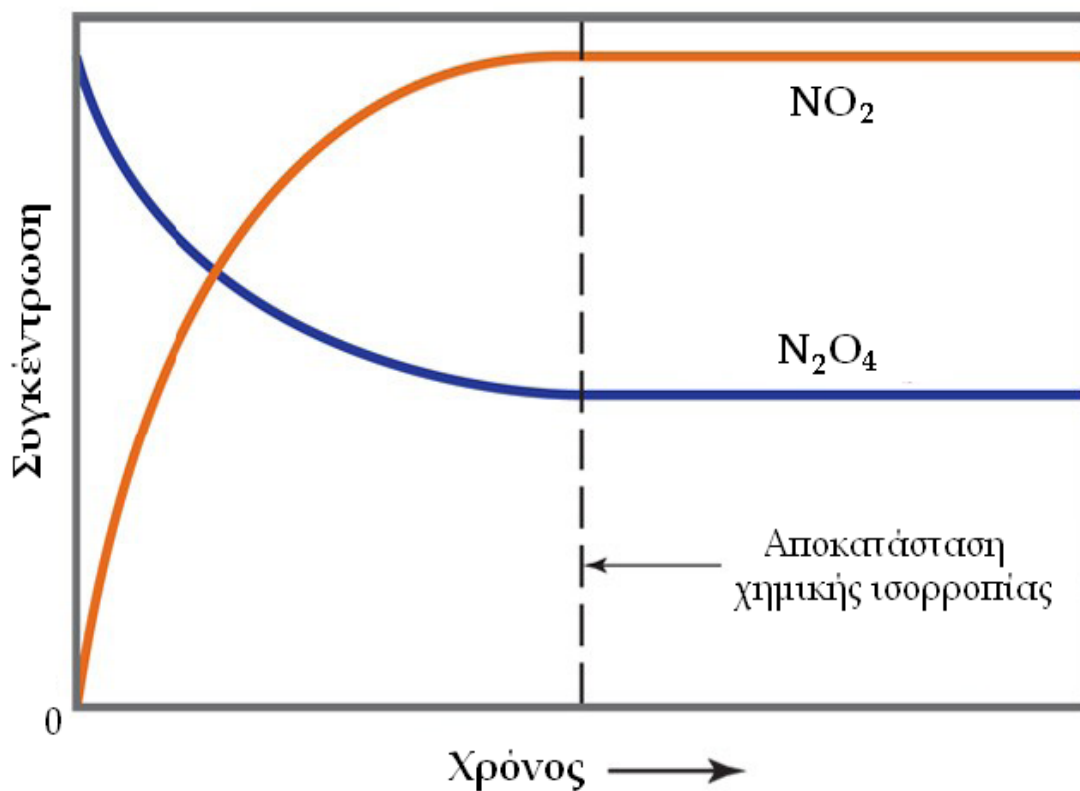
Η συγκέντρωση του NO_2 αυξάνεται από το μηδέν προς μία σταθερή τιμή

Όταν οι συγκεντρώσεις των N_2O_4 και NO_2 σταθεροποιηθούν τότε έχουμε αποκατάσταση ισορροπίας. Στο Σχήμα 5.2.1 περιγράφεται η μεταβολή της συγκεντρώσεως του αντιδρώντος N_2O_4 και του προϊόντος NO_2 συναρτήσει του χρόνου. Η αύξηση της συγκεντρώσεως του προϊόντος NO_2 είναι διπλάσια της καταναλώσεως του αντιδρώντος N_2O_4 και ανάλογες προς τη στοιχειομετρία της αντίδρασεως.

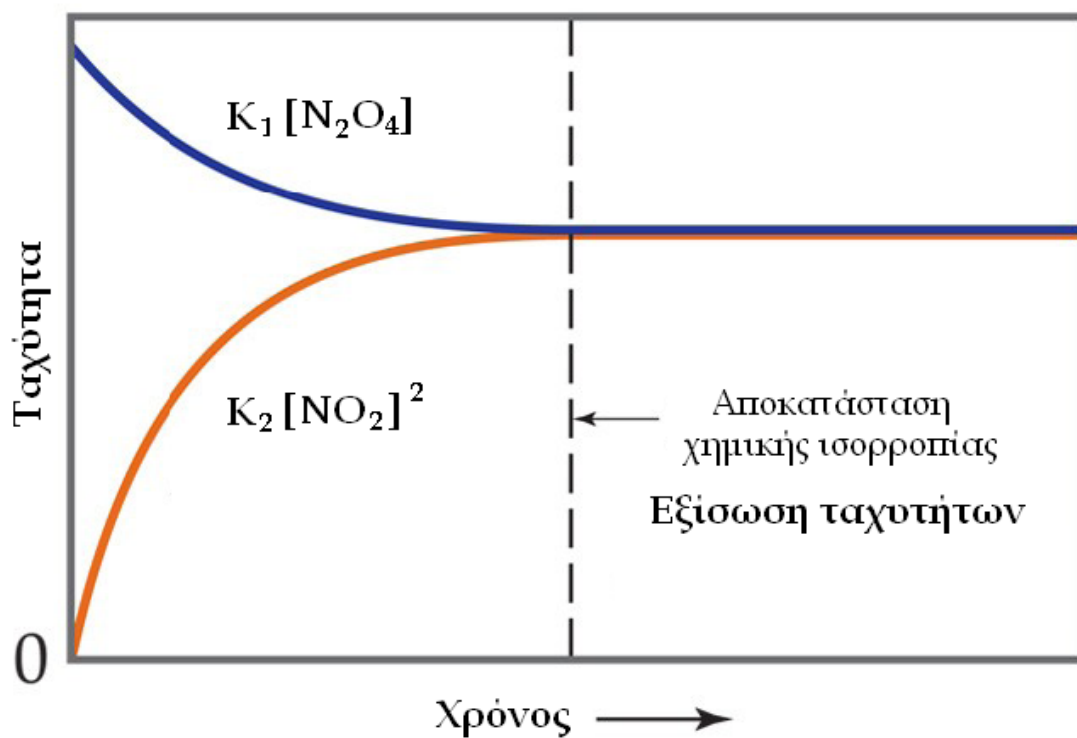
Δεδομένου ότι οι δύο αντίθετες αντιδράσεις είναι απλές οι αντίστοιχες ταχύτητες διασπάσεως του N_2O_4 και αντιδράσεως του NO_2 δίνονται από τις σχέσεις:

$$v(\text{διασπάσεως αντιδρώντος}) = v_1 = K_1[N_2O_4]$$

$$v(\text{αντιδράσεως προϊόντος}) = v_2 = K_2[\text{NO}_2]^2$$



Σχήμα 5.2.1: Γραφική παράσταση της μεταβολής των συγκεντρώσεων των συστατικών της αντίδρασης.

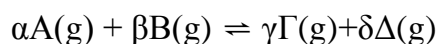


Σχήμα 5.2.2: Γραφική παράσταση της μεταβολής των ταχυτήτων των αντιθέτων αντιδράσεων.

Η v_1 διασπάσεως του αντιδρώντος αρχικά είναι μέγιστη και μειώνεται προσεγγίζοντας μία σταθερή τιμή. Η v_2 αντιδράσεως του προϊόντος αρχικά είναι μηδέν αφού η αρχική συγκέντρωση του NO_2 είναι μηδέν και αυξάνεται προσεγγίζοντας την ίδια σταθερή τιμή (Σχήμα 5.2.2).

5.3. Νόμος χημικής ισορροπίας

Έστω η παρακάτω γενική αντίδραση όπου όλα τα συστατικά της είναι σε αέρια κατάσταση και αποκαθίσταται χημική ισορροπία:



Εφαρμόζοντας το νόμο ταχύτητας για τις δύο απλές και αντίθετες αντιδράσεις έχουμε:

$$v_1 = K_1 [\text{A}]^\alpha [\text{B}]^\beta$$

$$v_2 = K_2 [\text{Γ}]^\gamma [\Delta]^\delta$$

Όταν αποκατασταθεί χημική ισορροπία ισχύει:

$$v_1 = v_2 \text{ οπότε } K_1 [\text{A}]^\alpha [\text{B}]^\beta = K_2 [\text{Γ}]^\gamma [\Delta]^\delta$$

Ορίζουμε το πηλίκο $K_1 / K_2 = K_c$ οπότε προκύπτει ότι:

$$K_c = [\text{Γ}]^\gamma [\Delta]^\delta / [\text{A}]^\alpha [\text{B}]^\beta$$

Η σταθερά K_c χαρακτηρίζεται ως σταθερά συγκεντρώσεων χημικής ισορροπίας και εκφράζει το πηλίκο του γινόμενου των δρωσών μαζών του σωμάτων του δευτέρου μέλους προς το γινόμενο των δρωσών μαζών των σωμάτων του πρώτου μέλους, μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας.

Η σταθερά K_c είναι ανεξάρτητη του μηχανισμού της αντίδρασης και των δρωσών μαζών των συστατικών της ισορροπίας και εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία. Είναι συνήθως αδιάστατο μέγεθος. Οι συγκεντρώσεις καθαρών στερεών, υγρών και διαλυτών παραλείπονται από την έκφραση του νόμου της ταχύτητας άρα και της σταθεράς της χημικής ισορροπίας.

Αν στην χημική ισορροπία συμμετέχουν αέρια τότε μπορούμε επίσης να εκφράσουμε τη σταθερά K_p μερικών πιέσεων των αερίων ως εξής:

$$v_1 = K_1 P_A^\alpha P_B^\beta$$

$$v_2 = K_2 P_\Gamma^\gamma P_\Delta^\delta$$

Όταν αποκατασταθεί χημική ισορροπία ισχύει:

$$v_1 = v_2 \text{ οπότε } K_1 P_A^\alpha P_B^\beta = K_2 P_\Gamma^\gamma P_\Delta^\delta$$

Ορίζουμε το πηλίκο $K_1 / K_2 = K_p$ οπότε προκύπτει ότι:

$$K_p = P_\Gamma^\gamma P_\Delta^\delta / P_A^\alpha P_B^\beta$$

όπου $P_A, P_B, P_\Gamma, P_\Delta$ οι μερικές πιέσεις των αερίων σωμάτων που συμμετέχουν στην ισορροπία

Για την σταθερά K_p ισχύουν όσα ισχύουν και για την K_c .

Γενικώς ισχύουν τα παρακάτω:

Όταν $K \gg 1$ η αντίδραση είναι πρακτικώς μονόδρομη ή ποσοτική.

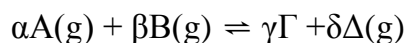
Όταν $K > 1$ ευνοείται η παραγωγή των συστατικών του δευτέρου μέλους (προϊόντων)

Όταν $K < 1$ ευνοείται η παραγωγή των συστατικών του πρώτου μέλους (αντιδρώντα)

Όταν $K \ll 1$ η αντίδραση είναι πρακτικώς αδύνατη προς τα δεξιά.

5.4. Σχέση μεταξύ των σταθερών K_p και K_c

Για την γενική αντίδραση όπου όλα τα συστατικά της είναι σε αέρια κατάσταση και αποκαθίσταται χημική ισορροπία ισχύει:



$$K_p = P_{\Gamma}^{\gamma} P_{\Delta}^{\delta} / P_A^{\alpha} P_B^{\beta} \text{ οπότε } K_p = ([\Gamma] RT)^{\gamma} ([\Delta] RT)^{\delta} / ([A] RT)^{\alpha} ([B] RT)^{\beta} \text{ και}$$

$$K_p = [\Gamma]^{\gamma} [\Delta]^{\delta} / [A]^{\alpha} [B]^{\beta} \cdot (RT)^{(\gamma+\delta)} / (RT)^{(\alpha+\beta)} \text{ οπότε } K_p = K_c \cdot (RT)^{[(\gamma+\delta) - (\alpha+\beta)]}$$

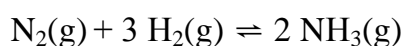
Όταν $(\alpha+\beta) = (\gamma+\delta)$ ισχύει $K_p = K_c$.

5.5. Παράγοντες που επηρεάζουν τη θέση της χημικής ισορροπίας - Αρχή Le Chatelier

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη θέση της χημικής ισορροπίας είναι:

- 1) Η μεταβολή της συγκέντρωσης ενός συστατικού που συμμετέχει στην ισορροπία.
 - 2) Η μεταβολή του όγκου του δοχείου όπου αποκαθίσταται η ισορροπία και η οποία μεταβάλλει την ολική πίεση των αερίων συστατικών που συμμετέχουν στην ισορροπία.
 - 3) Η μεταβολή της θερμοκρασίας συστήματος σε ισορροπία.
- Η αρχή Le Chatelier ορίζει ότι όταν μεταβάλλεται κάποιος από τους παράγοντες που επηρεάζουν τη χημική ισορροπία, αυτή μετατοπίζεται προς εκείνη την κατεύθυνση που τείνει να αναιρέσει τη μεταβολή.

Ας μελετήσουμε ως παράδειγμα την αμφίδρομη αντίδραση:



α) Αν αυξήσουμε τη συγκέντρωση του αζώτου ή του υδρογόνου η ταχύτητα v_1 σχηματισμού της αμμωνίας αυξάνεται προσωρινώς έναντι της v_2 (αύξηση συγκέντρωσης αντιδρώντος \rightarrow αύξηση αποτελεσματικών συγκρούσεων \rightarrow αύξηση ταχύτητας) οπότε η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά, παράγεται αμμωνία και καταναλώνεται το προστιθέμενο αντιδρών μέχρι την αποκατάσταση νέας ισορροπίας. Επίσης αν αυξήσουμε τη συγκέντρωση της αμμωνίας η ταχύτητα v_2 διασπάσεως της αμμωνίας αυξάνεται προσωρινώς έναντι της v_1 οπότε η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αριστερά και καταναλώνεται η προστιθέμενη αμμωνία μέχρι την αποκατάσταση νέας ισορροπίας. Παρατηρούμε λοιπόν ότι το σύστημα αντιδρά προς την κατεύθυνση εκείνη που τείνει να ανατρέψει την μεταβολή, δηλαδή έχουμε φαινόμενο δράσης και αντίδρασης.

Συνοψίζοντας, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι αν σε σύστημα που βρίσκεται σε χημική ισορροπία προστεθεί (ή απομακρυνθεί) καταλλήλως ένα

συστατικό που συμμετέχει στην αντίδραση τότε η ισορροπία μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση εκείνη που τείνει να εξουδετερώσει τη μεταβολή, δηλαδή την κατεύθυνση που καταναλώνεται (ή αναπαράγεται) το συστατικό αυτό.

«Δράση → προσθήκη συστατικού → μετατόπιση ισορροπίας → αποτέλεσμα μετατόπισης → αντίδραση → μερική κατανάλωση συστατικού».

«Δράση → απομάκρυνση συστατικού → μετατόπιση ισορροπίας → αποτέλεσμα μετατόπισης → αντίδραση → μερική αναπαραγωγή συστατικού».

β) Αν αυξήσουμε τον όγκο του δοχείου (εκτόνωση) μειώνεται η ολική πίεση και η ισορροπία μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση που τείνει να αυξήσει την πίεση του συστήματος, δηλαδή προς το μέλος με τα περισσότερα στοιχειομετρικά moles αερίων. Αν μειώσουμε τον όγκο του δοχείου (συμπύκνωση) αυξάνεται η ολική πίεση και η ισορροπία μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση που τείνει να μειώσει την πίεση του συστήματος, δηλαδή προς το μέλος με τα λιγότερα στοιχειομετρικά moles αερίων.

«Δράση → εκτόνωση → μείωση ολικής πίεσης → μετατόπιση ισορροπίας προς το μέλος με τα περισσότερα στοιχειομετρικά moles αερίων → αποτέλεσμα μετατόπισης → αντίδραση → αύξηση ολικής πίεσης».

«Δράση → συμπύκνωση → αύξηση ολικής πίεσης → μετατόπιση ισορροπίας προς το μέλος με τα λιγότερα στοιχειομετρικά moles αερίων → αποτέλεσμα μετατόπισης → αντίδραση → μείωση ολικής πίεσης».

γ) Αν αυξήσουμε τη θερμοκρασία η ισορροπία μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση που τείνει να μειώσει τη θερμοκρασία του συστήματος, δηλαδή προς το μέλος που απορροφάται θερμότητα. Αν μειώσουμε τη θερμοκρασία η ισορροπία μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση που τείνει να αυξήσει τη θερμοκρασία του συστήματος, δηλαδή προς το μέλος που εκλύεται θερμότητα.

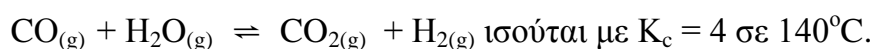
«Δράση → αύξηση θερμοκρασίας → ευνοείται η ενδόθερμη αντίδραση → αποτέλεσμα μετατόπισης → αντίδραση → μείωση θερμοκρασίας».

«Δράση → μείωση θερμοκρασίας → ευνοείται η εξώθερμη αντίδραση → αποτέλεσμα μετατόπισης → αντίδραση → αύξηση θερμοκρασίας».

5.6 Εφαρμογές χημικής ισορροπίας

5.6 1 Πρόβλεψη κατεύθυνσης αντίδρασης

Η σταθερά χημικής ισορροπίας για την αντίδραση



Σε δοχείο 0,5L εισάγονται 2 mol $\text{CO}_{(g)}$, 2 mol $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$, 3 mol $\text{CO}_{2(g)}$ και 3 mol $\text{H}_{2(g)}$. Να υπολογισθούν οι συγκεντρώσεις όλων των συστατικών στη χημική ισορροπία.

Λαμβάνουμε τη σταθερά ελέγχου Q_c , η οποία εκφράζεται όπως η K_c αλλά περιλαμβάνει τις συγκεντρώσεις των συστατικών σε τυχαία χρονική στιγμή και όχι στη φάση της χημικής ισορροπίας και τη συγκρίνουμε με τη σταθερά K_c :

Αν $Q_c < K_c$ γίνεται αντίδραση προς το δεύτερο μέλος

Αν $Q_c > K_c$ γίνεται αντίδραση προς το πρώτο μέλος

Αν $Q_c = K_c$ το σύστημα βρίσκεται ήδη σε ισορροπία

Για την δεδομένη αντίδραση υπολογίζουμε την σταθερά Q_c και τη συγκρίνουμε με τη σταθερά K_c :

$$Q_c = [\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2] / [\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] = (3 \cdot 3 / 2 \cdot 2) \cdot (V^2 / V^2) = 9/4$$

Επειδή $Q_c < K_c$ θα αντιδράσουν τα συστατικά του πρώτου μέλους.

Πορεία επιλύσεως:

1) Γραφή ισοσταθμισμένης αντίδρασης

2) Συμπλήρωση πίνακα με τις αρχικές συγκεντρώσεις, τις μεταβολές των συγκεντρώσεων των συστατικών με βάση τη στοιχειομετρία και τις συγκεντρώσεις των συστατικών στη χημική ισορροπία.

3) Υπολογισμός των ποσοτήτων ισορροπίας

	$\text{CO}_{(g)}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	\rightleftharpoons	$\text{CO}_{2(g)}$	+	$\text{H}_2_{(g)}$
Αρχικά	2		2		3		3
Αντιδρούν	x		x		-		-
Παράγονται	-		-		x		x
Χημική ισορροπία	2-x		2-x		3+x		3+x

$$K_c = [\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2] / [\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [(3+x) \cdot (3+x)] / [(2-x) \cdot (2-x)] \cdot (V^2 / V^2) = 4$$

Από την επίλυση του συστήματος προκύπτει $x = 1/3 \text{ mol}$

Άρα οι συγκεντρώσεις των συστατικών στη χημική ισορροπία είναι:

$$[\text{CO}] = 5/3 \text{ mol} / 0,5 \text{ L} = 10/3 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 5/3 \text{ mol} / 0,5 \text{ L} = 10/3 \text{ M}$$

$$[\text{CO}_2] = 10/3 \text{ mol} / 0,5 \text{ L} = 20/3 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2] = 10/3 \text{ mol} / 0,5 \text{ L} = 20/3 \text{ M}$$

5.6 2 Μελέτη ετερογενούς ισορροπίας

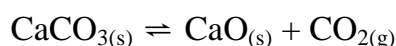
Ετερογενής ισορροπία \rightarrow ισορροπία όπου όλα τα σώματα που συμμετέχουν δε βρίσκονται στην ίδια φάση.

Κατά την θερμική διάσπαση του στερεού CaCO_3 στους 723°C το παραγόμενο αέριο ασκεί πίεση 760 mmHg. Σε δοχείο όγκου 1L θέτουμε 2g $\text{CaCO}_{3(s)}$. Ποια η σύσταση όλων των στερεών στην χημική ισορροπία.

Δίνονται: MB (CaCO_3) = 100, MB (CaO) = 56, 1atm = 760 mmHg, $^\circ\text{C} = 273\text{K}$,

$R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} / \text{mol} \cdot \text{K}$

Η χημική εξίσωση της θερμικής διασπάσεως του στερεού CaCO_3 είναι:



Δεδομένου ότι οι συγκεντρώσεις καθαρών στερεών παραλείπονται από την έκφραση του νόμου της ταχύτητας άρα και της σταθεράς της χημικής ισορροπίας, ισχύει:

$$K_c = [\text{CO}_2]$$

Αφού K_c σταθερό, θα πρέπει $[\text{CO}_2] = \text{σταθερή}$

Άρα η συγκέντρωση του αερίου διοξειδίου του άνθρακα δεν εξαρτάται από τις ποσότητες των στερεών σωμάτων δηλαδή από την ποσότητα των CaO και CaCO_3 .

Από την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων προκύπτει ότι:

$$K_c = [\text{CO}_2] = P / RT = (760 / 760) / 0,082 \cdot 1000 \text{ mol/L} = 0,012 \text{ mol/L}$$

οπότε στη χημική ισορροπία $n(\text{CO}_2) = 0,012 \text{ mol/L} \cdot 1\text{L} = 0,012 \text{ mol}$

$$\text{Επίσης } n(\text{CaCO}_3)_{\text{αρχ}} = 2/100 = 0,02 \text{ mol}$$

	$\text{CaCO}_{3(s)}$	\rightleftharpoons	$\text{CaO}_{(s)}$	+	$\text{CO}_{2(g)}$
Αρχικά	0,02		–		–
Αντιδρούν	x		–		–
Παράγονται	–		x		x
Χημική ισορροπία	0,02-x		x		x

Αλλά με βάση τα παραπάνω πρέπει $x = 0,012 \text{ mol}$. Άρα στη χημική ισορροπία περιέχονται:

$$0,02-x = 0,02-0,012 = 0,008 \text{ mol CaCO}_3 \text{ ή } 0,008 \cdot 100 = 0,8\text{g CaCO}_3$$

$$x = 0,012 \text{ mol CaO ή } 0,012 \cdot 56 = 0,672\text{g CaO}$$

5.6 3 Επίδραση παραγόντων στη θέση χημικής ισορροπίας

Δίνεται η ισορροπία: $4\text{HCl}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{Cl}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)} + Q$ ($\Delta H < 0$)

όπου $[\text{HCl}] > [\text{O}_2] > [\text{Cl}_2] > [\text{H}_2\text{O}]$

Ποια επίδραση έχουν στη θέση ισορροπίας οι παρακάτω μεταβολές:

ι) Αύξηση του όγκου του δοχείου, ιι) Προσθήκη αφυδατικού μέσου, ιιι) Προσθήκη ποσότητας HCl , ιιιι) Προσθήκη καταλύτη ν) Διπλασιασμός της συγκέντρωσης του O_2 και του Cl_2 , νι) Τετραπλασιασμός της συγκέντρωσης του Cl_2 και διπλασιασμός του HCl .

ι) Αύξηση του όγκου του δοχείου (εκτόνωση) σημαίνει μείωση της ολικής πίεσεως οπότε η ισορροπία μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση που τείνει να αυξήσει την πίεση του συστήματος, δηλαδή προς το μέλος με τα περισσότερα στοιχειομετρικά moles αερίων, δηλαδή προς τα αριστερά.

ιι) Προσθήκη αφυδατικού μέσου προσροφά το νερό, απομακρύνεται μέρος αυτού οπότε η ισορροπία μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση εκείνη που αναπαράγεται το συστατικό αυτό, δηλαδή προς τα δεξιά.

ιιι) Προσθήκη ποσότητας HCl οπότε η ισορροπία μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση εκείνη που καταναλώνεται το συστατικό αυτό, δηλαδή προς τα δεξιά..

iv) Η προσθήκη καταλύτη δεν επιδρά στη θέση της χημικής ισορροπίας παρά μόνο στο μηχανισμό της αντίδρασης.

v) Διπλασιασμός της συγκέντρωσης του O_2 και του Cl_2 . Λαμβάνουμε τη σταθερά ελέγχου Q_c και τη συγκρίνουμε με τη σταθερά K_c :

$Q_c = 2^2 \cdot [Cl_2]^2 [H_2O]^2 / [HCl]^4 \cdot 2 \cdot [O_2] > K_c$ οπότε γίνεται αντίδραση προς το πρώτο μέλος, δηλαδή αντιδρούν τα συστατικά του δευτέρου μέλους.

vi) Τετραπλασιασμός της συγκέντρωσης του Cl_2 και διπλασιασμός του HCl . Λαμβάνουμε τη σταθερά ελέγχου Q_c και τη συγκρίνουμε με τη σταθερά K_c :

$Q_c = 4^2 \cdot [Cl_2]^2 [H_2O]^2 / 2^4 [HCl]^4 \cdot [O_2] = K_c$ οπότε το σύστημα βρίσκεται ήδη σε ισορροπία.

5.6 4 Εφαρμογή στο νόμο χημικής ισορροπίας

Δίνεται η αντίδραση: $2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2SO_{3(g)}$ με $K_c = 4$ σε $123^\circ C$.

i) Ποια η σχέση των σταθερών K_c και K_p

ii) Ποια η αριθμητική τιμή της K_c για την αντίδραση: $SO_{3(g)} \rightleftharpoons SO_{2(g)} + 1/2O_{2(g)}$

iii) Αν η αριθμητική τιμή της K_c για την πρώτη αντίδραση είναι 16 στους $150^\circ C$ να βρεθεί αν είναι εξώθερμη ή ενδόθερμη.

i) $K_p = P(SO_3)^2 / P(SO_2)^2 \cdot P(O_2)$ οπότε $K_p = [SO_3]^2(RT)^2 / [SO_2]^2 RT^2 \cdot [O_2] RT$ οπότε

$K_p = [SO_3]^2 / [SO_2]^2 \cdot [O_2] \cdot (RT)^{-1}$ οπότε $K_p = K_c \cdot (RT)^{-1}$

ii) Για την αρχική ισορροπία $K_c = [SO_3]^2 / [SO_2]^2 \cdot [O_2]$

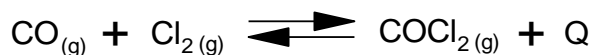
Για την ισορροπία $SO_{3(g)} \rightleftharpoons SO_{2(g)} + 1/2O_{2(g)}$

$K_c' = [SO_2] \cdot [O_2]^{1/2} / [SO_3] = (1/K_c)^{1/2} = (1/4)^{1/2} = 0,5$

iii) Παρατηρούμε ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας η K_c αυξάνεται. Αυτό σημαίνει ότι η θέρμανση ευνόησε την μετατόπιση της θέσεως της χημικής ισορροπίας προς τα δεξιά, δηλαδή προς όφελος του συστατικού SO_3 . Γνωρίζουμε όμως ότι η θέρμανση ευνοεί την ενδόθερμη αντίδραση. Άρα ο σχηματισμός του SO_3 είναι ενδόθερμη αντίδραση.

5.6 5 Επίδραση παραγόντων στη θέση χημικής ισορροπίας

Σε δοχείο όγκου 4L βρίσκονται σε ισορροπία 0.4 mol Cl_2 , 0.5 mol CO και 1 mol $COCl_2$ σύμφωνα με την:



α) Πόσα mol CO πρέπει να προσθέσουμε στο δοχείο με θ =σταθερή ώστε να ελαττωθεί η ποσότητα του Cl_2 κατά 50%.

β) Ποια η αναλογία των ολικών πιέσεων στο δοχείο της αρχικής και τελικής ισορροπίας ;

γ) Κατά την αρχική ισορροπία ελαττώνουμε τον όγκο του δοχείου στα 2 L και ταυτόχρονα μεταβάλλουμε τη θερμοκρασία οπότε στη νέα Χ.Ι. οι ποσότητες των αερίων παραμένουν ίδιες. Τι μεταβολή έπαθε η θερμοκρασία και ποια η νέα τιμή της K_c ;

Υπολογίζουμε τη σταθερά K_c :

$$K_c = [\text{COCl}_2] / [\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2] = (1/4) / (0,4 \cdot 0,5/4^2) = 20$$

α) Κατά την προσθήκη CO η ισορροπία μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση εκείνη που καταναλώνεται το συστατικό αυτό, δηλαδή προς τα δεξιά. Έστω ότι προσθέτουμε x mol CO. Συμπληρώνουμε τον πίνακα με τις νέες αρχικές συγκεντρώσεις, τις μεταβολές των συγκεντρώσεων των συστατικών με βάση τη στοιχειομετρία και τις συγκεντρώσεις των συστατικών στη χημική ισορροπία.

	$\text{CO}_{(g)}$	+	$\text{Cl}_{2(g)}$	\rightleftharpoons	$\text{COCl}_{2(g)}$
Αρχικά	$0,5 + x$		$0,4$		1
Αντιδρούν	y		y		-
Παράγονται	-		-		y
Χημική ισορροπία	$0,5 + x - y$		$0,4 - y$		$1 + y$

Εφ' όσον μετά την αποκατάσταση της νέας ισορροπίας πρέπει η ποσότητα του Cl_2 να έχει ελαττωθεί κατά 50% θα πρέπει $0,4 - y = 0,2$ οπότε $y = 0,2$ mol.

Από τη σταθερά K_c η οποία παραμένει σταθερή αφού $\theta =$ σταθερή ισχύει:

$$K_c = [\text{COCl}_2] / [\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2] = [(1 + y) / 4] / [(0,5 + x - y) \cdot (0,4 - y) / 4^2] = 20$$

Οπότε με αντικατάσταση του y έχουμε:

$$K_c = [\text{COCl}_2] / [\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2] = [1,2 / 4] / [(0,3 + x) \cdot (0,2) / 4^2] = 20 \text{ και}$$

$$2,4 = (0,3 + x) \cdot 0,2 \text{ οπότε } (0,3 + x) = 1,2$$

και τελικώς $x = 0,9$ mol CO πρέπει να προσθέσουμε.

β) Για να υπολογίσουμε την αναλογία των ολικών πιέσεων στο δοχείο της αρχικής και τελικής ισορροπίας εφαρμόζουμε την καταστατική εξίσωση για τις δύο ισορροπίες οπότε ισχύει:

$$P_{\text{X}_{\text{Ia}}} \cdot V = n_{\text{X}_{\text{Ia}}} \cdot R \cdot T \text{ και}$$

$$P_{\text{X}_{\text{Iτ}}} \cdot V = n_{\text{X}_{\text{Iτ}}} \cdot R \cdot T \text{ όπου } V, R, T = \text{σταθερά}$$

$$\text{Άρα } P_{\text{X}_{\text{Ia}}} / P_{\text{X}_{\text{Iτ}}} = n_{\text{X}_{\text{Ia}}} / n_{\text{X}_{\text{Iτ}}} \text{ και } P_{\text{X}_{\text{Ia}}} / P_{\text{X}_{\text{Iτ}}} = 1,9/2,6 = 19/26.$$

γ) Μείωση του όγκου του δοχείου (συμπύεση) σημαίνει αύξηση της ολικής πίεσεως οπότε η ισορροπία μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση που τείνει να μειώσει την πίεση του συστήματος, δηλαδή προς το μέλος με τα λιγότερα στοιχειομετρικά moles αερίων, δηλαδή προς τα δεξιά. Άρα η μεταβολή της θερμοκρασίας θα πρέπει να επιφέρει το ακριβώς αντίθετο αποτέλεσμα ώστε στη νέα X.I. οι ποσότητες των αερίων να παραμείνουν ίδιες. Ως εκ τούτου πρέπει να προηγήθηκε αύξηση της θερμοκρασίας η οποία ευνοεί την ενδόθερμη αντίδραση προς τα αριστερά.

Εφ' όσον στη νέα X.I. οι ποσότητες των αερίων παραμένουν ίδιες, η νέα τιμή της K_c θα είναι:

$$K_c = [\text{COCl}_2] / [\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2] = (1/2) / (0,4 \cdot 0,5/2^2) = 10.$$

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΟΞΕΑ ΚΑΙ ΒΑΣΕΙΣ – ΙΣΟΡΡΟΠΙΕΣ ΟΞΕΩΝ ΚΑΙ ΒΑΣΕΩΝ – ΙΣΟΡΡΟΠΙΕΣ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ

6.1. Θεωρίες οξέων και βάσεων κατά Arrhenius, Bronsted-Lowry και Lewis. Ισχύς ηλεκτρολυτών. Αυτοϊοντισμός του νερού (pH-pOH)

6.1.1. Θεωρία Arrhenius

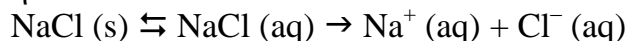
Η θεωρία του Arrhenius αφορά στη μελέτη των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά την διάλυση ορισμένων ενώσεων στο νερό, οι οποίες διαχωρίζονται μερικώς ή πλήρως στα επιμέρους ιόντα τους και ονομάζονται ηλεκτρολύτες.

Στο κρυσταλλικό πλέγμα των ιοντικών ενώσεων κατανέμονται ετερόνυμα ιόντα, τα οποία συγκρατούνται με μη εντοπισμένες ηλεκτροστατικές ελκτικές δυνάμεις. Κατά την διάλυσή τους στο νερό τα ιδιαίτερος πολικά μόρια του νερού διεισδύουν στο κρυσταλλικό πλέγμα δεσμεύουν τα ετερόνυμα ιόντα ενυδατώνοντάς τα, με αποτέλεσμα την εξασθένηση των δυνάμεων που τα συγκρατούν στο πλέγμα και τον πλήρη διαχωρισμό τους. Το φυσικό αυτό φαινόμενο χαρακτηρίζεται ως διάσταση.

Αν στερεό NaCl διαλυθεί στο νερό έχουμε:



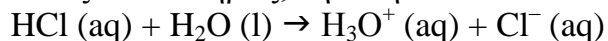
ή



Αντιθέτως όταν μοριακός ηλεκτρολύτης διαλυθεί στο νερό τα μόριά του αντιδρούν χημικώς με τα μόρια του νερού με αποτέλεσμα τον ιοντισμό.

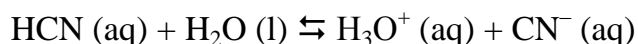
Οξύ κατά Arrhenius ορίζεται κάθε ηλεκτρολύτης που σε υδατικό του διάλυμα παρέχει κατιόντα υδρογόνου, αυξάνοντας την συγκέντρωση των ιόντων οξονίων (H_3O^+) στο διάλυμα..

Ισχυρά οξέα κατά Arrhenius είναι τα οξέα που σε υδατικό τους διάλυμα ιοντίζονται πλήρως, δηλαδή:



Ισχυρά οξέα είναι τα: HCl, HBr, HI, HClO₄, HNO₃ και το H₂SO₄ κατά το πρώτο στάδιο ιοντισμού του.

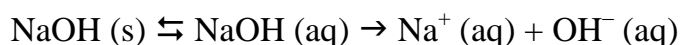
Ασθενή οξέα κατά Arrhenius είναι τα οξέα που σε υδατικό τους διάλυμα ιοντίζονται μερικώς, προς αποκατάσταση χημικής ισορροπίας με τα ιόντα τους, δηλαδή



Ασθενή οξέα είναι όλα τα υπόλοιπα ανόργανα οξέα (π.χ. HCN, HF, HClO, HNO₂,) και όλα τα οργανικά οξέα με Γενικό Μοριακό Τύπο RCOOH (π.χ. HCOOH, CH₃COOH, κλπ)

Βάση κατά Arrhenius ορίζεται κάθε ηλεκτρολύτης που σε υδατικό του διάλυμα παρέχει ανιόντα υδροξειδίου (OH^-), αυξάνοντας την συγκέντρωσή τους στο διάλυμα.

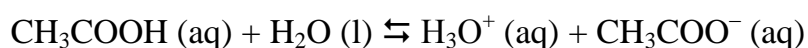
Ισχυρές βάσεις κατά Arrhenius είναι οι βάσεις που σε υδατικό τους διάλυμα δίστανται πλήρως, δηλαδή:



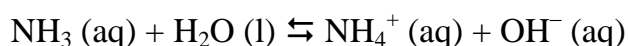
Ισχυρές βάσεις είναι τα υδροξείδια των αλκαλίων και των αλκαλικών γαιών (με εξαίρεση του Be), δηλαδή NaOH , KOH , Ca(OH)_2 , κλπ.

6.1.2.Θεωρία Bronsted-Lowry

Οξύ κατά Bronsted-Lowry ορίζεται κάθε ηλεκτρολύτης που σε υδατικό του διάλυμα παρέχει κατιόντα υδρογόνου (πρωτόνια) και χαρακτηρίζεται ως πρωτονιοδότης:

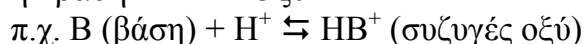
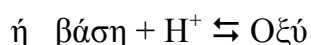
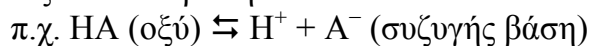


Βάση κατά Bronsted-Lowry ορίζεται κάθε ηλεκτρολύτης που σε υδατικό του διάλυμα προσλαμβάνει κατιόντα υδρογόνου (πρωτόνια) και χαρακτηρίζεται ως πρωτονιοδέκτης:



Οι βάσεις κατά Bronsted-Lowry είναι ασθενείς βάσεις και σε υδατικό τους διάλυμα ιοντίζονται μερικώς, προς αποκατάσταση χημικής ισορροπίας με τα ιόντα τους. Ασθενείς βάσεις είναι όλες οι μοριακές ανόργανες βάσεις και οι οργανικές βάσεις με Γενικούς Μοριακούς Τύπους RNH_2 ή $\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}$ ή $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N}$ (π.χ. NH_3 , CH_3NH_2 , κλπ).

Συζυγές ζεύγος οξέος και βάσεως ορίζεται κάθε ζεύγος οξέος και βάσεως, τα οποία διαφέρουν κατά ένα κατιόν υδρογόνου και σε υδατικό τους διάλυμα συμμετέχουν σε ιοντική ισορροπία.



Αμφολύτης ή αμφιπρωτικός ηλεκτρολύτης ορίζεται κάθε ασθενής ηλεκτρολύτης, ο οποίος μπορεί να συμμετέχει σε όξινη ή βασική αντίδραση αναλόγως με τη φύση του διαλύματος όπου περιέχεται, δηλαδή να αποδώσει κατιόν υδρογόνου όταν αντιδρά με βάση ή να προσλάβει κατιόν υδρογόνου από οξύ.

η πόλωση του μοριακού δεσμού H—X και τόσο αυξάνεται το έλλειμμα ηλεκτρονικής πυκνότητας του υδρογόνου οπότε και τόσο περισσότερο ευνοείται η αποβολή πρωτονίου και ο ιοντισμός του οξέος. Επίσης αύξηση της ατομικής ακτίνας οπότε και του μεγέθους του ατόμου X συνεπάγεται μείωση της ισχύος του δεσμού H—X και αύξηση της ικανότητας ιοντισμού του οξέος. Η βασική ισχύς μοριακής βάσης Γενικού Τύπου BH_x εξαρτάται από το μέγεθος της ατομικής ακτίνας του ατόμου B που είναι πρωτονιοδέκτης όπως και από την ύπαρξη πυρηνόφιλων υποκαταστατών (δότες ηλεκτρονίων) στο B.

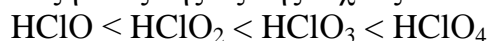
Εφαρμογή 6.1.4.1

Για τις ακόλουθες ομάδες οξέων να αποφανθείτε για την σειρά ισχύος τους με πλήρη αιτιολόγηση:

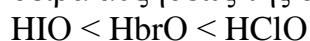
α) HCl, HI, HBr και HF, β) HClO, HClO₂, HClO₃ και HClO₄ γ) HClO, HBrO και HIO, δ) H₃PO₄, H₂PO₄⁻ και HPO₄⁻² και ε) PH₃, H₂S και HCl.

α) Τα άτομα F, Cl, Br και I ανήκουν στην ομάδα των αλογόνων. Κατά μήκος μιας ομάδας του Π.Π. και από πάνω προς τα κάτω αυξάνεται η ατομική ακτίνα, με αποτέλεσμα τη μείωση της ισχύος του δεσμού αλογόνου και υδρογόνου και την αύξηση της όξινης ισχύος. Άρα η σειρά αυξήσεως της όξινης ισχύος είναι:
HF < HCl < HBr < HI

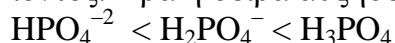
β) Στα οξυγονούχα οξέα Γενικού Τύπου (HO)_mXO_n η αύξηση των ηλεκτρονιοφίλων ατόμων οξυγόνου που συνδέονται με δοτικό ομοιοπολικό δεσμό με το αμέταλλο X, αυξάνει επαγωγικά την πολικότητα του δεσμού H—O (-I επαγωγικό φαινόμενο) οπότε και την όξινη ισχύ. Άρα η σειρά αυξήσεως της όξινης ισχύος είναι:



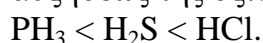
γ) Στα οξυγονούχα οξέα Γενικού Τύπου (HO)_mXO_n η αύξηση της ατομικής ακτίνας του αμετάλλου X μειώνει την ηλεκτραρνητικότητά του X και επαγωγικά την πολικότητα του δεσμού H—O οπότε και την όξινη ισχύ. Άρα η σειρά αυξήσεως της όξινης ισχύος είναι:



δ) Η ισχύς των όξινων ιόντων οξυγονούχων οξέων ελαττώνεται συγκριτικά με τα ουδέτερα μόρια αυτών λόγω της αυξήσεως του αρνητικού φορτίου του ιόντος. Άρα η σειρά αυξήσεως της όξινης ισχύος είναι:



ε) Κατά μήκος μιας περιόδου από αριστερά προς τα δεξιά η ατομική ακτίνα του στοιχείου ελαττώνεται, αυξάνοντας την ηλεκτραρνητικότητά του και την πολικότητα του δεσμού H—X οπότε και την όξινη ισχύ. Άρα η σειρά αυξήσεως της όξινης ισχύος είναι:

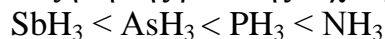


Εφαρμογή 6.1.4.2

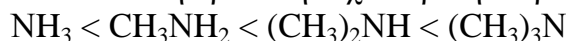
Για τις ακόλουθες ομάδες βάσεων να αποφανθείτε για την σειρά ισχύος τους με πλήρη αιτιολόγηση:

α) PH₃, NH₃, SbH₃ και AsH₃ και β) NH₃, CH₃NH₂, (CH₃)₂NH και (CH₃)₃N

α) Τα άτομα N, P, As και Sb ανήκουν στην ομάδα του αζώτου. Κατά μήκος μιας ομάδας του Π.Π. και από κάτω προς τα πάνω ελαττώνεται η ατομική ακτίνα, με αποτέλεσμα την αύξηση της τάσης πρόσληψης πρωτονίου και την αύξηση της βασικής ισχύος. Άρα η σειρά αυξήσεως της βασικής ισχύος είναι:

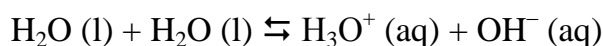


β) Η υποκατάσταση του ατόμου που δρα ως πρωτονιοδέκτης επηρεάζει την βασική ισχύ του μορίου. Έτσι η εισαγωγή πυρηνόφιλων υποκαταστατών, αυξάνει επαγωγικά την τάση πρόσληψης πρωτονίου (+I επαγωγικό φαινόμενο) οπότε και την βασική ισχύ. Άρα η σειρά αυξήσεως της βασικής ισχύος είναι:



6.1.5. Αυτοϊοντισμός του νερού – Ενεργός οξύτητα (pH)

Έχει διαπιστωθεί πειραματικά ότι το εντελώς καθαρό νερό παρουσιάζει μικρή ηλεκτρική αγωγιμότητα, η οποία αποδεικνύεται από τον αυτοϊοντισμό του νερού, την αντίδραση δηλαδή μορίων νερού με άλλα ισάριθμα μόρια νερού προς σχηματισμό ιόντων και αποκατάσταση ισορροπίας:



$$\text{Όπου } K_c = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}]^2 \quad (1)$$

Η συγκέντρωση των ιόντων που σχηματίζονται είναι ιδιαιτέρως μικρή οπότε πρακτικώς η συγκέντρωση του νερού διατηρείται σταθερή και ίση προς 55,55M σε 25°C [για 1L H₂O έχουμε m_{H₂O} = 1000g (d_{H₂O} = 1g/mL) οπότε 1000/18 mol ανά L, δηλαδή c_{H₂O} = 55,55mol/L]. Έτσι η εξίσωση (1) γίνεται:

$$K_c [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = \text{σταθερή για } \theta = \text{σταθερή} \quad (2)$$

Το παραπάνω γινόμενο των συγκεντρώσεων των ιόντων του νερού ορίζεται ως σταθερά γινόμενου ιόντων του νερού, συμβολίζεται ως K_w και εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία.

$$\text{Για } 25^\circ\text{C } K_w = 10^{-14}$$

Προκειμένου να απλοποιηθούν οι υπολογισμοί σε σχέση με την χρήση αρνητικών δεκαδικών δυνάμεων, ο Δανός βιοχημικός Sørensen εισήγαγε το σύμβολο του pH (power hydrogen / puissance hydrogène). Η εξίσωση (2) διαμορφώνεται ως εξής:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \rightarrow \log K_w = \log ([\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]) \rightarrow \log K_w = \log[\text{H}_3\text{O}^+] + \log[\text{OH}^-]$$

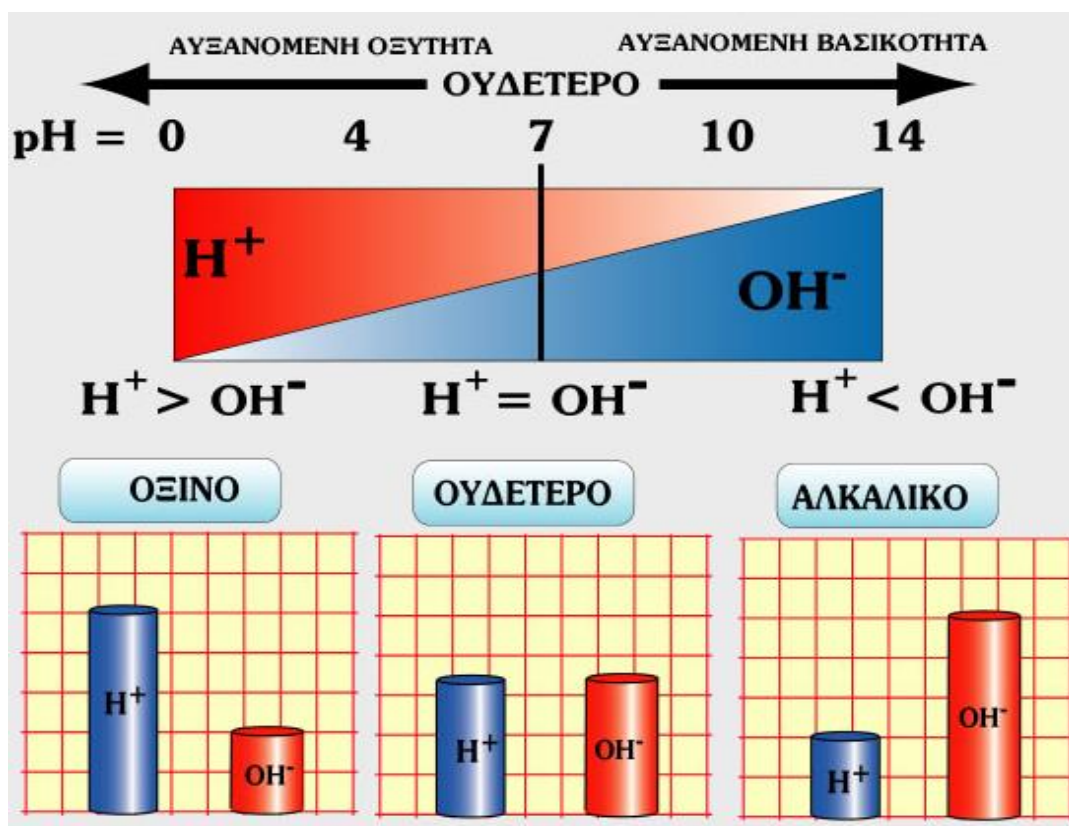
$$\rightarrow -\log K_w = (-\log[\text{H}_3\text{O}^+]) + (-\log[\text{OH}^-]) \rightarrow \text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH} \quad (3)$$

$$\text{Για } 25^\circ\text{C } \text{p}K_w = 14 \text{ ή } \text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

Για το καθαρό νερό και για ουδέτερα υδατικά διαλύματα $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ mol/L και pH = pOH = 7

Για όξινα υδατικά διαλύματα $[H_3O^+] > 10^{-7} \text{ mol/L}$ και $[OH^-] < 10^{-7} \text{ mol/L}$ και $pH < 7$

Για βασικά υδατικά διαλύματα $[H_3O^+] < 10^{-7} \text{ mol/L}$ και $[OH^-] > 10^{-7} \text{ mol/L}$ και $pH > 7$



Εφαρμογή 6.1.5.1

Αναφέρεται ότι η σταθερά K_w ισούται με 10^{-15} στους 10°C , με 10^{-14} στους 25°C και με 10^{-13} στους 60°C . Να εξετάσετε αν ο αυτοϊοντισμός του νερού είναι εξώθερμος ή ενδόθερμος και να χαρακτηρίσετε υδατικό διάλυμα με $pH = 7$ σε κάθε μία από τις παραπάνω θερμοκρασίες ως προς την οξύτητά του.

α) Παρατηρούμε ότι αυξανόμενης της θερμοκρασίας η K_w αυξάνεται, οπότε και οι συγκεντρώσεις των ιόντων του νερού. Άρα ο αυτοϊοντισμός του νερού εννοείται με την θέρμανση δηλαδή είναι ενδόθερμος.

β) Για τα ουδέτερα διαλύματα ισχύει $pH = pOH$ και $pH = pK_w/2$

Έτσι στους 10°C $pK_w/2 = 7,5$, στους 25°C $pK_w/2 = 7$ και στους 60°C $pK_w/2 = 6,5$. Υδατικό διάλυμα με $pH=7$ στους 10°C είναι όξινο διότι $pH < pK_w/2$ και $[H_3O^+] > K_w^{1/2}$

Υδατικό διάλυμα με $pH=7$ στους 25°C είναι ουδέτερο διότι $pH = pK_w/2$ και $[H_3O^+] = K_w^{1/2}$

Υδατικό διάλυμα με $pH=7$ στους 60°C είναι βασικό διότι $pH > pK_w/2$ και $[H_3O^+] < K_w^{1/2}$

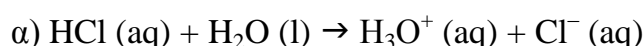
6.2. Μελέτη υδατικών διαλυμάτων οξέων, βάσεων και αλάτων

6.2.1. Μελέτη διαλυμάτων ισχυρών οξέων και βάσεων

Για τα ισχυρά οξέα που ιοντίζονται πλήρως και τις ισχυρές βάσεις που διΐστανται πλήρως οι συγκεντρώσεις των ιόντων οξωνίου και υδροξειδίου προκύπτουν από τον έλεγχο της στοιχειομετρίας του ιοντισμού ή της διαστάσεως αντιστοίχως και την αρχική συγκέντρωση του οξέος ή της βάσης.

Εφαρμογή 6.2.1.1

Να υπολογισθεί το pH των παρακάτω υδατικών διαλυμάτων σε 25°C: α) διαλύματος HCl 0,01 M, β) διαλύματος Ca(OH)₂ 0,5 M, γ) διαλύματος NaOH 10 M και δ) διαλύματος HNO₃ 10⁻⁷ M.



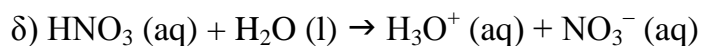
Αφού το HCl είναι ισχυρό οξύ πλήρως ιοντιζόμενο θα προκύψουν 0,01 mol/L H₃O⁺, οπότε $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ M}$ και $\text{pH} = -\log 10^{-2} = 2$.



Αφού το Ca(OH)₂ είναι ισχυρή βάση θα προκύψουν από την στοιχειομετρία 2x0,5 mol/L OH⁻, οπότε $[\text{OH}^-] = 1 \text{ M}$, $\text{pOH} = -\log 10^0 = 0$ και $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14$.



Αφού το NaOH είναι ισχυρή βάση θα προκύψουν από την στοιχειομετρία 10 mol/L OH⁻, οπότε $[\text{OH}^-] = 10 \text{ M}$, $\text{pOH} = -\log 10^1 = -1$ και $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 15$.



Αφού το HNO₃ είναι ισχυρό οξύ πλήρως ιοντιζόμενο θα προκύψουν 10⁻⁷ mol/L H₃O⁺.

Σε κάθε υδατικό διάλυμα συμβαίνει και ο αυτοϊοντισμός του νερού, οι συγκεντρώσεις των ιόντων του οποίου κρίνονται γενικώς ως αμελητέες και δεν λαμβάνονται υπ' όψιν εφ' όσον $c_{\eta\lambda\epsilon\kappa\tau\rho} > 10^{-6} \text{ mol/L}$. Στο συγκεκριμένο παράδειγμα $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, οπότε $\text{pH} = -\log 2 \cdot 10^{-7} = -\log 10^{-7} - \log 2 = 7 - 0,3 = 6,7$.

Εφαρμογή 6.2.1.2

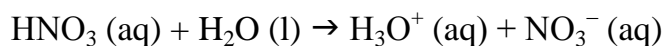
Αναμιγνύουμε 100,0 mL διαλύματος HNO₃ 1,6 M με 200,0 mL διαλύματος HNO₃ 0,7M και αραιώνουμε στα 1000,00 mL με νερό. Ποιο το pH του προκύπτοντος διαλύματος.

Θα υπολογίσουμε την συγκέντρωση του τελικού διαλύματος εφαρμόζοντας τον τύπο της ανάμιξης των διαλυμάτων σύμφωνα με τον οποίο ισχύει:

$$n_1 + n_2 = n(\text{τελ}) \text{ οπότε } C_1 V_1 + C_2 V_2 = C_t V_t$$

Άρα έχουμε:

$$1,6 \text{ M} \cdot 0,1 \text{ L} + 0,7 \text{ M} \cdot 0,2 \text{ L} = C_t \cdot 1,0 \text{ L} \text{ οπότε } C_t = 0,3 \text{ M}$$



Αφού το HNO_3 είναι ισχυρό οξύ πλήρως ιοντιζόμενο θα προκύψουν $0,3 \text{ mol/L}$ H_3O^+ , οπότε $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ και $\text{pH} = -\log 10^{-1} - \log 3 = 1 - 0,48 = 0,52$.

Εφαρμογή 6.2.1.3

$0,39 \text{ g}$ K αντιδρούν με νερό και προκύπτει διάλυμα όγκου $100,00 \text{ mL}$. Από το διάλυμα αυτό λαμβάνουμε $10,00 \text{ mL}$ και αραιώνουμε με νερό μέχρι τελικό όγκο $100,00 \text{ mL}$. Ποιο το pH του τελικού διαλύματος.

$$n_{\text{K}} = m/\text{AB} = 0,39/39 = 0,01 \text{ mol K}$$

Το K αντιδρά με το νερό προς σχηματισμό υδροξειδίου του καλίου και έκλειση αερίου υδρογόνου, ως εξής:



Από την στοιχειομετρία προκύπτει ότι παράγονται $0,01 \text{ mol KOH}$ με συγκέντρωση του διαλύματος:

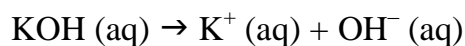
$$C_{\text{K}} = n/V = 0,01 \text{ mol}/0,1\text{L} = 0,1 \text{ M}$$

Στην συνέχεια λόγω αραιώσεως η τελική συγκέντρωση υπολογίζεται ως εξής:

$$n_{\text{αρχ}} = n_{\text{τελ}} \text{ οπότε } C_{\text{α}}V_{\text{α}} = C_{\text{τ}}V_{\text{τ}}$$

Άρα έχουμε:

$$0,1 \text{ M} \cdot 0,01 \text{ L} = C_{\text{τ}} \cdot 0,1 \text{ L} \text{ οπότε } C_{\text{τ}} = 0,01 \text{ M}$$



Αφού το KOH είναι ισχυρή βάση θα προκύψουν από την στοιχειομετρία $0,01 \text{ mol/L OH}^-$, οπότε $[\text{OH}^-] = 10^{-2} \text{ M}$, $\text{pOH} = -\log 10^{-2} = 2$ και $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 12$.

Εφαρμογή 6.2.1.4

Αναμιγνύουμε $100,0 \text{ mL}$ διαλύματος HNO_3 $0,25 \text{ M}$ με $250,0 \text{ mL}$ διαλύματος HCl $0,1 \text{ M}$ και αραιώνουμε στα $500,00 \text{ mL}$ με νερό. Ποιο το pH του προκύπτοντος διαλύματος.

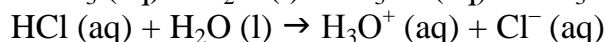
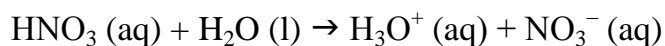
Λόγω αραιώσεως η τελική συγκέντρωση για κάθε διάλυμα υπολογίζεται σύμφωνα με το τυπολόγιο:

$$n_{\text{αρχ}} = n_{\text{τελ}} \text{ οπότε } C_{\text{α}}V_{\text{α}} = C_{\text{τ}}V_{\text{τ}}$$

Άρα έχουμε:

$$\text{Για το } \text{HNO}_3: 0,25 \text{ M} \cdot 0,1 \text{ L} = C_{\text{τ}} \cdot 0,5 \text{ L} \text{ οπότε } C_{\text{τ}} = 0,05 \text{ M}$$

$$\text{Για το } \text{HCl}: 0,1 \text{ M} \cdot 0,25 \text{ L} = C_{\text{τ}} \cdot 0,5 \text{ L} \text{ οπότε } C_{\text{τ}} = 0,05 \text{ M}$$



Αφού το HNO_3 και το HCl είναι ισχυρά οξέα πλήρως ιοντιζόμενα θα προκύψουν $0,05 + 0,05 = 0,1 \text{ mol/L H}_3\text{O}^+$, οπότε $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1} \text{ M}$ και $\text{pH} = -\log 10^{-1} = 1$.

6.2.2. Μελέτη διαλυμάτων ασθενών μονοπρωτικών οξέων και βάσεων

Έστω ότι διαθέτουμε υδατικό διάλυμα του ασθενούς μονοπρωτικού ή μονοβασικού οξέος HA συγκεντρώσεως $C \text{ mol/L}$ σε θερμοκρασία 25°C

Το οξύ HA ιοντίζεται μερικώς και αποκαθίσταται ιοντική ισορροπία:

mol/L	HA (aq)	+	H ₂ O (l)	⇌	H ₃ O ⁺ (aq)	+	A ⁻ (aq)
Αρχικά	C		55,55		—		—
Ιοντίζονται	αC ή x		αC ή x		—		—
Προκύπτουν	—		—		αC ή x		αC ή x
Ιοντική ισορροπία	C-αC ή C-x		~55,55		αC ή x		αC ή x

Όπου α είναι ο βαθμός ιοντισμού ασθενούς μονοπρωτικού οξέος και παρέχει το κλάσμα των ιοντιζόμενων μορίων, δηλαδή $\alpha = x / C$.

Η σταθερά της παραπάνω ιοντικής ισορροπίας ισούται με:

$$K_c = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{A}^-] / [\text{HA}] [\text{H}_2\text{O}] \quad (1)$$

Δεδομένου ότι τα διαλύματα που μελετάμε είναι αραιά η C(H₂O) ισούται με 55,55 mol/L και παραμένει πρακτικώς αμετάβλητη. Ως εκ τούτου η σχέση (1) λαμβάνει τη μορφή:

$$K_c[\text{H}_2\text{O}] = K_a = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{A}^-] / [\text{HA}] \quad (2)$$

Όπου K_a σταθερά ιοντισμού ασθενούς μονοπρωτικού οξέος (K_{acid}) η οποία για αραιά διαλύματα εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία και αποτελεί μέτρο ισχύος των μονοβασικών οξέων.

Με αντικατάσταση στην σχέση (2) από τον πίνακα μεταβολών στην κατάσταση ιοντικής ισορροπίας προκύπτει ότι:

$$K_a = (\alpha C)^2 / (C - \alpha C) = \alpha^2 C / (1 - \alpha) \quad \text{ή} \quad K_a = x^2 / (C - x) \quad (3)$$

Νόμος αραιώσεως Ostwald

Σε αραιά διαλύματα, στις περιπτώσεις που η K_a είναι ιδιαιτέρως μικρή και εφ' όσον $\alpha \leq 0,1$ τότε $1 - \alpha \approx 1$ και $C - x \approx C$, οπότε η σχέση (3) απλοποιείται στην έκφραση:

$$K_a = \alpha^2 C \quad \text{ή} \quad K_a = x^2 / C \quad (4)$$

Για να εφαρμόσουμε την προσεγγιστική σχέση (4) πρέπει είτε $\alpha \leq 0,1$ ή $K_a / C \leq 0,01$.

Από την (4) προκύπτει ότι $\alpha^2 = K_a / C$ και $\alpha = (K_a / C)^{1/2}$. Άρα ο βαθμός ιοντισμού εξαρτάται από την θερμοκρασία και από τη συγκέντρωση του διαλύματος αντιστρόφως ανάλογα γεγονός που αποδεικνύει ότι αυξανόμενης της συγκεντρώσεως του διαλύματος περιορίζεται ο ιοντισμός του ασθενούς ηλεκτρολύτη. Ο βαθμός ιοντισμού για να αποτελέσει μέτρο ισχύος ασθενών οξέων ή βάσεων πρέπει οι συγκρινόμενοι ηλεκτρολύτες να περιέχονται σε υδατικό διάλυμα ίδιας συγκεντρώσεως, σε ίδια θερμοκρασία και να μην λαμβάνει χώρα επίδραση κοινού ιόντος.

Αν διαθέτουμε υδατικό διάλυμα της ασθενούς μονοπρωτικής ή μονόξινης βάσης B συγκεντρώσεως C mol/L σε θερμοκρασία 25°C κατά αναλογία με τα παραπάνω έχουμε:

mol/L	B (aq)	+	H ₂ O (l)	⇌	BH ⁺ (aq)	+	OH ⁻ (aq)
Αρχικά	C		55,55		—		—
Ιοντίζονται	αC ή x		αC ή x		—		—
Προκύπτουν	—		—		αC ή x		αC ή x

Ιοντική C-αC ή C-x ~55,55 αC ή x αC ή x
ισορροπία

Όπου $K_{\beta} = [\text{BH}^+][\text{OH}^-] / [\text{B}]$ (5)

Όπου K_{β} σταθερά ιοντισμού ασθενούς μονοπρωτικής βάσης (K_{base}) η οποία για αραιά διαλύματα εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία και αποτελεί μέτρο ισχύος των μονοβασικών βάσεων.

Με αντικατάσταση στην σχέση (5) από τον πίνακα μεταβολών στην κατάσταση ιοντικής ισορροπίας προκύπτει ότι:

$$K_{\beta} = \alpha^2 C / (1-\alpha) \text{ ή } K_{\alpha} = x^2 / (C-x) \text{ (6)}$$

Και στην περίπτωση αυτή εφ' όσον ισχύουν οι περιορισμοί που ετέθησαν παραπάνω προκύπτουν οι προσεγγιστικές εξισώσεις:

$$K_{\beta} = \alpha^2 C \text{ ή } K_{\alpha} = x^2 / C \text{ (7)}$$

Εφαρμογή 6.2.2.1

Διάλυμα ασθενούς μονόξινης βάσης B έχει $C=10^{-2}$ M και $K_{\beta} = 10^{-6}$. Να βρεθούν οι τιμές pH και pOH, όπως και ο βαθμός ιοντισμού της. Δίνεται $K_w=10^{-14}$.

Αρχικώς μελετάμε τον ιοντισμό της ασθενούς μονόξινης βάσης B και συμπληρώνουμε τον πίνακα μεταβολών ως την αποκατάσταση της ιοντικής ισορροπίας (για το H_2O δεν απαιτείται ανάλογη καταγραφή μεταβολών):

mol/L	B (aq)	+	H_2O (l)	\rightleftharpoons	BH^+ (aq)	+	OH^- (aq)
Αρχικά	10^{-2}				—		—
Ιοντίζονται	x				—		—
Προκύπτουν	—				x		x
Ιοντική ισορροπία	$10^{-2} - x$				x		x

Στην συνέχεια λαμβάνουμε την σταθερά ιοντικής ισορροπίας K_{β} και αντικαθιστούμε τις συγκεντρώσεις των συστατικών κατά την ιοντική ισορροπία υπολογίζουμε το x, ως εξής:

$$K_{\beta} = [\text{BH}^+][\text{OH}^-] / [\text{B}] \text{ οπότε } 10^{-6} = x^2 / (10^{-2} - x)$$

Ελέγχουμε αν μπορεί να ληφθεί η προσέγγιση, δηλαδή έχουμε:

$$\text{Εφ' όσον } K_{\beta}/C = 10^{-4} < 0,01 \text{ τότε } 10^{-2} - x \approx 10^{-2}$$

$$\text{Άρα } 10^{-6} = x^2 / 10^{-2} \text{ και } x^2 = 10^{-8} \text{ οπότε } x = [\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Το pOH του διαλύματος ισούται με $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log 10^{-4} = 4$ και $\text{pH} = 10$

Για τον βαθμό ιοντισμού της B ισχύει:

$$\alpha = x/C = 10^{-4}/10^{-2} = 10^{-2} \text{ ή } 0,01 \text{ ή } 1\%$$

Εφαρμογή 6.2.2.2

Υδατικό διάλυμα CH_3COOH 0,8 M αναμιγνύεται με τριπλάσιο όγκο διαλύματος CH_3COOH 0,4 M. Να βρεθεί το pH, το pOH και ο βαθμός ιοντισμού του HA στο τελικό διάλυμα. Δίνεται $K_w=10^{-14}$, $K_{\alpha}=2 \cdot 10^{-5}$.

Θα υπολογίσουμε την συγκέντρωση του τελικού διαλύματος εφαρμόζοντας τον τύπο της ανάμιξης των διαλυμάτων σύμφωνα με τον οποίο ισχύει:

$$n_1 + n_2 = n(\text{τελ}) \text{ οπότε } C_1V_1 + C_2V_2 = C_T V_T$$

Άρα έχουμε:

$$0,8 \text{ M} \cdot V + 0,4 \text{ M} \cdot 3V = C_T \cdot 4V \text{ οπότε } C_T = 0,5 \text{ M}$$

Στην συνέχεια μελετάμε τον ιοντισμό του ασθενούς μονοβασικού οξέος και συμπληρώνουμε τον πίνακα μεταβολών ως την αποκατάσταση της ιοντικής ισορροπίας:

mol/L	CH ₃ COOH (aq)	+ H ₂ O (l)	⇌ H ₃ O ⁺ (aq)	+ CH ₃ COO ⁻ (aq)
Αρχικά	0,5		—	—
Ιοντίζονται	x		—	—
Προκύπτου ν	—		x	x
Ιοντική ισορροπία	0,5-x		x	x

Λαμβάνουμε την σταθερά ιοντικής ισορροπίας K_a και αντικαθιστούμε τις συγκεντρώσεις των συστατικών κατά την ιοντική ισορροπία υπολογίζουμε το x, ως εξής:

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{CH}_3\text{COO}^-] / [\text{CH}_3\text{COOH}] \text{ οπότε } 2 \cdot 10^{-5} = x^2 / (0,5 - x)$$

Ελέγχουμε αν μπορεί να ληφθεί η προσέγγιση, δηλαδή έχουμε:

$$\text{Εφ' όσον } K_a/C = 4 \cdot 10^{-5} < 0,01 \text{ τότε } 0,5 - x \approx 0,5$$

$$\text{Άρα } 2 \cdot 10^{-5} = x^2 / 0,5 \text{ και } x^2 = 10^{-5} \text{ οπότε } x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,5} \text{ mol/L}$$

Το pH του διαλύματος ισούται με $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-2,5} = 2,5$ και $\text{pOH} = 11,5$

Για τον βαθμό ιοντισμού του CH₃COOH ισχύει:

$$\alpha = x/C = 10^{-2,5}/0,5 = 2 \cdot 10^{-2,5}$$

6.2.3. Μελέτη διαλυμάτων ασθενών πολυπρωτικών οξέων και βάσεων

Ως πολυπρωτικοί ηλεκτρολύτες ορίζονται τα οξέα και οι βάσεις που μπορούν αντιστοίχως να αποβάλουν ή να προσλάβουν περισσότερα του ενός πρωτονίου κατά τον ιοντισμό τους. Σύμφωνα με την θεωρία Bronsted-Lowry η πρωτικότητα του οξέος ή της βάσης καθορίζει και το πλήθος των σταδίων ιοντισμού τους. Δεδομένου δε ότι τα όξινα ανιόντα ή τα βασικά κατιόντα που προκύπτουν μετά το πρώτο στάδιο ιοντισμού έχουν μειωμένη ισχύ συγκρινόμενα με τον μοριακό ηλεκτρολύτη το πρώτο στάδιο ιοντισμού αντιπροσωπεύει τον κύριο ιοντισμό, η δε σταθερά του (K_{a1} ή K_{b1}) αποτελεί το μέτρο ισχύος των ηλεκτρολυτών αυτών.

Εφαρμογή 6.2.3.1

Υδατικό διάλυμα του ασθενούς διβασικού οξέος H₂S έχει C=0,1 M με $K_{a1} = 10^{-7}$ και $K_{a2} = 10^{-13}$. Να βρεθούν : [H₃O⁺], pH, [HA], [A²⁻], α_1 , α_2 .

Δίνεται $K_w = 10^{-14}$.

Αρχικώς μελετάμε τον ιοντισμό του ασθενούς διβασικού οξέος H_2S και συμπληρώνουμε τους πίνακες μεταβολών ως την αποκατάσταση της ιοντικής ισορροπίας και για τα 2 στάδια ιοντισμού:

mol/L	H_2S (aq)	+	H_2O (l)	\rightleftharpoons	H_3O^+ (aq)	+	HS^- (aq)
Αρχικά	0,1				—		—
Ιοντίζονται	x				—		—
Προκύπτου ν	—				x		x
Ιοντική ισορροπία	0,1-x				x+y		x-y

mol/L	HS^- (aq)	+	H_2O (l)	\rightleftharpoons	H_3O^+ (aq)	+	S^{2-} (aq)
Αρχικά	x				—		—
Ιοντίζονται	y				—		—
Προκύπτου ν	—				y		y
Ιοντική ισορροπία	x-y				x+y		y

Στην συνέχεια λαμβάνουμε τις σταθερές ιοντικής ισορροπίας K_{a1} και K_{a2} αντικαθιστούμε τις συγκεντρώσεις των συστατικών κατά την ιοντική ισορροπία και υπολογίζουμε τα x και y, ως εξής:

$$K_{a1} = [H_3O^+][HS^-] / [H_2S] \text{ οπότε } 10^{-7} = (x+y)(x-y) / (0,1 - x)$$

Ελέγχουμε αν μπορεί να ληφθεί η προσέγγιση, δηλαδή έχουμε:

$$\text{Εφ' όσον } K_{a1}/C = 10^{-6} < 0,01 \text{ τότε } 0,1 - x \approx 0,1$$

Επίσης επειδή $K_{a1} > K_{a2}$ κατά πολύ υποθέτουμε $x \pm y \approx x$

$$\text{Άρα } 10^{-7} = x^2 / 0,1 \text{ και } x^2 = 10^{-8} \text{ οπότε } x = 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{Επίσης } K_{a2} = [H_3O^+][S^{2-}] / [HS^-] \text{ οπότε } 10^{-13} = (x+y)y / (x-y)$$

Επειδή όπως ήδη αναφέρθηκε $K_{a1} > K_{a2}$ κατά πολύ υποθέτουμε $x \pm y \approx x$

$$\text{Άρα } y = 10^{-13} \text{ mol/L}$$

Διαπιστώνουμε ότι πράγματι $x > y$ κατά πολύ οπότε ισχύει η υπόθεση.

Αποτελέσματα:

$$[H_3O^+] = x \pm y \approx x = 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$pH = -\log 10^{-4} = 4$$

$$[HA] = 0,1 - x \approx 0,1 \text{ mol/L}$$

$$[A^{2-}] = y = 10^{-13} \text{ mol/L}$$

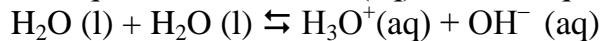
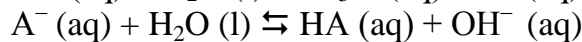
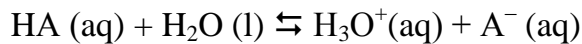
$$\alpha_1 = x/C = 10^{-4}/0,1 = 10^{-3}$$

$$\alpha_2 = y/x = 10^{-13}/10^{-4} = 10^{-9}$$

Από την σύγκριση των παραπάνω αποτελεσμάτων επιβεβαιώνεται ότι κύριο στάδιο ιοντισμού είναι το πρώτο και ότι η ενεργός οξύτητα του διαλύματος πρακτικώς προκύπτει από το στάδιο αυτό.

6.2.4. Συγκριτική μελέτη ισχύος συζυγών οξέων και βάσεων

Σε κάθε υδατικό διάλυμα ασθενούς οξέος ή βάσης λαμβάνουν χώρα ο μερικός ιοντισμός του ασθενούς οξέος ή βάσης, ο μερικός ιοντισμός της συζυγούς βάσης ή οξέος αυτών και ο αυτοϊοντισμός του νερού. Ας μελετήσουμε τα παραπάνω φαινόμενα σε ένα υδατικό του ασθενούς μονοβασικού οξέος HA.



Για τις παραπάνω ιοντικές ισορροπίες λαμβάνουμε τις αντίστοιχες σταθερές ιοντισμού τους:

$$K_{a(\text{HA})} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-] / [\text{HA}]$$

$$K_{a(\text{A}^-)} = [\text{HA}][\text{OH}^-] / [\text{A}^-]$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

Πολλαπλασιάζοντας τις σταθερές των συζυγών ηλεκτρολυτών και με δεδομένο ότι οι συγκεντρώσεις των κοινών συστατικών των ισορροπιών είναι ίδιες προκύπτει:

$$K_{a(\text{HA})} \cdot K_{a(\text{A}^-)} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-][\text{HA}][\text{OH}^-] / [\text{HA}][\text{A}^-] = K_w$$

Από την παραπάνω σχέση καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι οι σταθερές ιοντισμού οξέος και της συζυγούς του βάσης έχουν σταθερό γινόμενο, γεγονός που αποδεικνύει ότι έχουν αντιστρόφως ανάλογη σχέση ισχύος.

6.2.5. Μελέτη διαλυμάτων κανονικών αλάτων

Τα κανονικά άλατα είναι ιοντικές ενώσεις και προκύπτουν ως προϊόντα εξουδετερώσεως οξέος ή ανυδρίτη οξέος και βάσης ή ανυδρίτη βάσης, κλπ. Σε υδατικά τους διαλύματα διίστανται πλήρως παρέχοντας ενυδατωμένα ιόντα. Προκειμένου να αποφανθούμε για την οξύτητα των διαλυμάτων που προκύπτουν θα πρέπει να εξετάσουμε την δυνατότητα ιοντισμού των ιόντων αυτών. Για διευκόλυνση της μελέτης αυτής διακρίνουμε τα άλατα αναλόγως με την ισχύ του οξέος και της βάσης, από την εξουδετέρωση των οποίων προέρχονται.

Κατηγορίες αλάτων:

α) Άλας που προκύπτει από την εξουδετέρωση ισχυρού οξέος από ισχυρή βάση

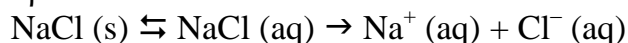
Τα ιόντα του πρακτικά δε ιοντίζονται, λόγω αμελητέας ισχύος τους, οπότε δεν λαμβάνει χώρα άλλη πρωτεολυτική αντίδραση πέρα από τον αυτοϊοντισμό του νερού

και έτσι το διάλυμα του άλατος είναι ουδέτερο (π.χ. NaCl, KNO₃, CaI₂, κλπ).

Εφαρμογή 6.2.5.1

Να υπολογιστεί το pH διαλύματος NaCl 0,1 M. Δίνεται $K_w=10^{-14}$.

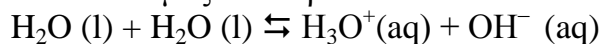
Γράφουμε τη διάσταση του άλατος και εξετάζουμε την ισχύ των ιόντων που προκύπτουν:



Τα ιόντα Na⁺ προέρχονται από την ιοντική βάση NaOH οπότε δεν ιοντίζονται.

Τα ανιόντα Cl⁻ αποτελούν μεν την συζυγή βάση του HCl, αλλά πρακτικώς δεν ιοντίζονται διότι δεχόμαστε το HCl ως ισχυρό οξύ πλήρως ιοντιζόμενο.

Έτσι το μόνο φαινόμενο που επιδρά στην οξύτητα του διαλύματος είναι ο αυτοϊοντισμός του νερού:



Όπου για 25°C δίνει $[H_3O^+] = 10^{-7} \text{ mol/L}$ και $pH = 7$.

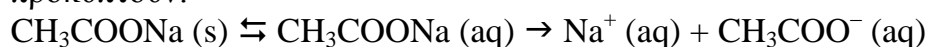
β) Άλας που προκύπτει από την εξουδετέρωση ασθενούς οξέος από ισχυρή βάση.

Το ανιόν του άλατος ως συζυγής βάση του ασθενούς οξέος ιοντίζεται, ενώ το κατιόν δεν δρα ηλεκτρολυτικά. Προκύπτει βασικό διάλυμα άλατος (π.χ. CH_3COONa , KNO_2 , $Ca(CN)_2$, κλπ).

Εφαρμογή 6.2.5.2

Να υπολογιστεί το pH διαλύματος CH_3COONa 0,02 M. Δίνεται $K_w=10^{-14}$, $K_a=2 \cdot 10^{-5}$.

Γράφουμε τη διάσταση του άλατος και εξετάζουμε την ισχύ των ιόντων που προκύπτουν:



Τα ιόντα Na^+ δεν ιοντίζονται. Τα CH_3COO^- ανιόντα αποτελούν την συζυγή βάση του CH_3COOH , οπότε ιοντίζονται. Από την στοιχειομετρία της διάστασης προκύπτει ότι $[CH_3COO^-] = 0,02 \text{ mol/L}$.

Στην συνέχεια μελετάμε τον ιοντισμό της ασθενούς συζυγούς βάσης και συμπληρώνουμε τον πίνακα μεταβολών ως την αποκατάσταση της ιοντικής ισορροπίας:

mol/L	$CH_3COO^- (aq)$	$+ H_2O (l)$	$\rightleftharpoons CH_3COOH (aq)$	$+ OH^- (aq)$
Αρχικά	0,02		—	—
Ιοντίζονται	x		—	—
Προκύπτου	—		x	x
ν				
Ιοντική ισορροπία	0,02-x		x	x

Υπολογίζουμε την σταθερά ιοντικής ισορροπίας K_β από την σταθερά K_a του CH_3COOH και στην συνέχεια αφού αντικαταστήσουμε τις συγκεντρώσεις των συστατικών κατά την ιοντική ισορροπία υπολογίζουμε το x, ως εξής:

$$K_a \cdot K_\beta = K_w \text{ οπότε } K_\beta = K_w / K_a = 10^{-14} / 2 \cdot 10^{-5} \text{ και τελικώς } K_\beta = 5 \cdot 10^{-10}$$

$$K_\beta = [CH_3COOH] [OH^-] / [CH_3COO^-] \text{ οπότε } 5 \cdot 10^{-10} = x^2 / (0,02 - x)$$

Ελέγχουμε αν μπορεί να ληφθεί η προσέγγιση, δηλαδή έχουμε:

$$\text{Εφ' όσον } K_\beta / C = 2,5 \cdot 10^{-8} < 0,01 \text{ τότε } 0,02 - x \approx 0,02$$

$$\text{Άρα } 5 \cdot 10^{-10} = x^2 / 0,02 \text{ και } x^2 = 10^{-9} \text{ οπότε } x = [OH^-] = 10^{-4,5} \text{ mol/L}$$

Το pOH του διαλύματος ισούται με:

$$pOH = -\log 10^{-4,5} = 4,5 \text{ και } pH = 9,5.$$

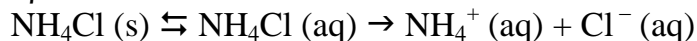
γ) Άλας που προκύπτει από την εξουδετέρωση ισχυρού οξέος από ασθενή βάση.

Το κατιόν του άλατος ως συζυγές οξύ της ασθενούς βάσης ιοντίζεται, ενώ το ανιόν δεν δρα ηλεκτρολυτικά. Προκύπτει όξινο διάλυμα άλατος που δρα ως διάλυμα ασθενούς οξέος (π.χ. NH_4Cl , CH_3NH_2I , κλπ).

Εφαρμογή 6.2.5.3

Να υπολογιστεί το pH διαλύματος NH_4Cl 0,01 M. Δίνεται $K_w=10^{-14}$, $K_\beta=10^{-5}$.

Γράφουμε τη διάσταση του άλατος και εξετάζουμε την ισχύ των ιόντων που προκύπτουν:



Τα ανιόντα Cl^- αποτελούν μεν την συζυγή βάση του HCl , αλλά πρακτικώς δεν ιοντίζονται διότι δεχόμαστε το HCl ως ισχυρό οξύ πλήρως ιοντιζόμενο. Τα κατιόντα NH_4^+ αποτελούν το συζυγές οξύ της NH_3 , οπότε ιοντίζονται. Από την στοιχειομετρία της διάστασης προκύπτει ότι $[\text{NH}_4^+] = 0,01 \text{ mol/L}$.

Στην συνέχεια μελετάμε τον ιοντισμό του ασθενούς συζυγούς οξέος και συμπληρώνουμε τον πίνακα μεταβολών ως την αποκατάσταση της ιοντικής ισορροπίας:

mol/L	$\text{NH}_4^+ (\text{aq})$	+ $\text{H}_2\text{O} (\text{l})$	\rightleftharpoons	$\text{NH}_3 (\text{aq})$	+ $\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$
Αρχικά	0,01			—	—
Ιοντίζονται	x			—	—
Προκύπτου ν	—			x	x
Ιοντική ισορροπία	0,01-x			x	x

Υπολογίζουμε την σταθερά ιοντικής ισορροπίας K_α από την σταθερά K_β της NH_3 και στην συνέχεια αφού αντικαταστήσουμε τις συγκεντρώσεις των συστατικών κατά την ιοντική ισορροπία υπολογίζουμε το x, ως εξής:

$$K_\alpha \cdot K_\beta = K_w \text{ οπότε } K_\alpha = K_w / K_\beta = 10^{-14} / 10^{-5} \text{ και τελικώς } K_\alpha = 10^{-9}$$

$$K_\alpha = [\text{NH}_3] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{NH}_4^+] \text{ οπότε } 10^{-9} = x^2 / (0,01 - x)$$

Ελέγχουμε αν μπορεί να ληφθεί η προσέγγιση, δηλαδή έχουμε:

$$\text{Εφ' όσον } K_\alpha / C = 10^{-7} < 0,01 \text{ τότε } 0,01 - x \approx 0,01$$

$$\text{Άρα } 10^{-9} = x^2 / 0,01 \text{ και } x^2 = 10^{-11} \text{ οπότε } x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5,5} \text{ mol/L}$$

Το pH του διαλύματος ισούται με:

$$\text{pH} = -\log 10^{-5,5} = 5,5.$$

δ) Άλας που προκύπτει από την εξουδετέρωση ασθενούς οξέος από ασθενή βάση.

Το ανιόν του άλατος ως συζυγής βάση του ασθενούς οξέος και το κατιόν του άλατος ως συζυγές οξύ της ασθενούς βάσης ιοντίζονται. Συγκρίνοντας την ισχύ των συζυγών αυτών ηλεκτρολυτών προσδιορίζουμε την οξύτητα του διαλύματος (π.χ. $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NH_4CN , $\text{HCOONH}_3\text{CH}_3$, κλπ).

Τα άλατα της κατηγορίας αυτής διακρίνονται σε τρεις υποπεριπτώσεις αναλόγως με την σχέση ισχύος των ιόντων τους:

- Αν $K_{\alpha(\text{οξέος})} = K_{\beta(\text{βάσης})}$ τότε $K_w / K_{\alpha(\text{οξέος})} = K_w / K_{\beta(\text{βάσης})}$ και $K_{\beta(\text{βασικού ανιόντος})} = K_{\alpha(\text{όξινο κατιόντος})}$ οπότε $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ δηλαδή προκύπτει ουδέτερο διάλυμα
- Αν $K_{\alpha(\text{οξέος})} > K_{\beta(\text{βάσης})}$ τότε $K_w / K_{\alpha(\text{οξέος})} < K_w / K_{\beta(\text{βάσης})}$ και $K_{\beta(\text{βασικού ανιόντος})} < K_{\alpha(\text{όξινο κατιόντος})}$ οπότε $[\text{OH}^-] < [\text{H}_3\text{O}^+]$ δηλαδή προκύπτει όξινο διάλυμα

- Αν $K_{\alpha(\text{οξέος})} < K_{\beta(\text{βάσης})}$ τότε $K_w/K_{\alpha(\text{οξέος})} > K_w/K_{\beta(\text{βάσης})}$ και $K_{\beta(\text{βασικού ανιόντος})} > K_{\alpha(\text{όξινου κατιόντος})}$ οπότε $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$ δηλαδή προκύπτει βασικό διάλυμα

6.2.6. Επίδραση κοινού ιόντος

Ως επίδραση κοινού ιόντος καλείται συμφώνως προς την Αρχή Le Chatelier η μετατόπιση της θέσεως της ιοντικής ισορροπίας ασθενούς οξέος ή βάσης όταν σε υδατικό τους διάλυμα προστεθεί ισχυρός ή ασθενής ηλεκτρολύτης ο οποίος παρέχει κοινό ιόν με ένα από τα ιόντα που συμμετέχουν στην ισορροπία. Η επίδραση κοινού ιόντος επηρεάζει σημαντικά τον βαθμό ιοντισμού του ασθενέστερου ηλεκτρολύτη, ελαττώνοντάς τον.

Εφαρμογή 6.2.6.1

α) Να υπολογιστεί το pH υδατικού διαλύματος ασθενούς οξέος HA 0,1 M και ο βαθμός ιοντισμού του HA.

β) Σε άλλο υδατικό διάλυμα έχουμε ασθενές οξύ HA 0,1 M και HCl 0,1 M. Ποιο το pH του νέου διαλύματος και ο βαθμός ιοντισμού του HA. Δίνεται $K_{\alpha}=10^{-5}$, $K_w=10^{-14}$

α) Μελετάμε τον ιοντισμό του ασθενούς μονοβασικού οξέος και συμπληρώνουμε τον πίνακα μεταβολών ως την αποκατάσταση της ιοντικής ισορροπίας:

mol/L	HA (aq)	+	H ₂ O (l)	⇌	H ₃ O ⁺ (aq)	+	A ⁻ (aq)
Αρχικά	0,1				—		—
Ιοντίζονται	x				—		—
Προκύπτου	—				x		x
ν							
Ιοντική ισορροπία	0,1-x				x		x

Λαμβάνουμε την σταθερά ιοντικής ισορροπίας K_{α} και αντικαθιστούμε τις συγκεντρώσεις των συστατικών κατά την ιοντική ισορροπία υπολογίζουμε το x, ως εξής:

$$K_{\alpha} = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{A}^-] / [\text{HA}] \text{ οπότε } 10^{-5} = x^2 / (0,1 - x)$$

Ελέγχουμε αν μπορεί να ληφθεί η προσέγγιση, δηλαδή έχουμε:

$$\text{Εφ' όσον } K_{\alpha}/C = 10^{-4} < 0,01 \text{ τότε } 0,1 - x \approx 0,1$$

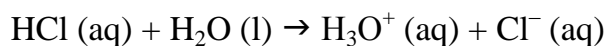
$$\text{Άρα } 10^{-5} = x^2 / 0,1 \text{ και } x^2 = 10^{-6} \text{ οπότε } x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{Το pH του διαλύματος ισούται με } \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-3} = 3.$$

Για τον βαθμό ιοντισμού του HA ισχύει:

$$\alpha = x/C = 10^{-3}/0,1 = 10^{-2} \text{ ή } 0,01 \text{ ή } 1\%.$$

β) Μελετάμε τον ιοντισμό του ισχυρού οξέος HCl και του ασθενούς μονοβασικού οξέος και συμπληρώνουμε τον πίνακα μεταβολών του ως την αποκατάσταση της ιοντικής ισορροπίας, λαμβάνοντας υπ' όψη την επίδραση κοινού ιόντος H₃O⁺ από το ισχυρό προς το ασθενές οξύ:



Αφού το HCl είναι ισχυρό οξύ πλήρως ιοντιζόμενο θα προκύψουν 0,1 mol/L H_3O^+ .

mol/L	HA (aq)	+	H ₂ O (l)	⇌	H ₃ O ⁺ (aq)	+	A ⁻ (aq)
Αρχικά	0,1				—		—
Ιοντίζονται	x				—		—
Προκύπτου ν	—				x		x
Ιοντική ισορροπία	0,1-x				x+0,1		x

Λαμβάνουμε την σταθερά ιοντικής ισορροπίας K_a και αντικαθιστούμε τις συγκεντρώσεις των συστατικών κατά την ιοντική ισορροπία υπολογίζουμε το x, ως εξής:

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{A}^-] / [\text{HA}] \text{ οπότε } 10^{-5} = x (x+0,1) / (0,1 - x)$$

Ελέγχουμε αν μπορεί να ληφθεί η προσέγγιση, δηλαδή έχουμε:

Εφ' όσον $K_a/C = 10^{-4} < 0,01$ τότε $0,1 - x \approx 0,1$. Επίσης υποθέτουμε $x+0,1 \approx 0,1$.

Άρα $10^{-5} = 0,1 \cdot x / 0,1$ και $x = 10^{-5}$ οπότε $[\text{H}_3\text{O}^+] = x+0,1 \approx 0,1$ mol/L, δηλαδή ισχύει η υπόθεση.

Το pH του διαλύματος ισούται με $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-1} = 1$.

Για τον βαθμό ιοντισμού του HA ισχύει:

$$\alpha = x/C = 10^{-5}/0,1 = 10^{-4} \text{ ή } 0,01\%$$

Παρατηρούμε ότι το pH του διαλύματος καθορίζεται πρακτικώς από το ισχυρό οξύ. Επίσης λόγω της επιδράσεως κοινού ιόντος ο ιοντισμός του ασθενούς οξέος περιορίζεται σημαντικά γεγονός που αποδεικνύεται και από την ελάττωση του βαθμού ιοντισμού του.

Εφαρμογή 6.2.6.2

Υδατικό διάλυμα όγκου 1 L σε θερμοκρασία 25°C περιέχει 0,1 mol ασθενούς οξέος HA και 0,1 mol ασθενούς οξέος HB. Το pH του διαλύματος είναι ίσο με 1. Η σταθερά ιοντισμού το HA είναι ίση με 0,2. Ζητούνται :

α) η συγκέντρωση των ιόντων $[\text{A}^-]$ και των μορίων $[\text{HA}]$ στο διάλυμα

β) η συγκέντρωση των ιόντων $[\text{B}^-]$ και των μορίων $[\text{HB}]$ στο διάλυμα

γ) Να αποδειχθεί ότι το HA είναι ισχυρότερο του HB στους 25°C

$$\text{Δίνεται } K_w = 10^{-14}$$

Οι συγκέντρωση για το καθένα από τα ασθενή οξέα στο διάλυμα είναι 0,1 M. Μελετάμε τον ιοντισμό των ασθενών μονοβασικών οξέων και συμπληρώνουμε τον πίνακα μεταβολών τους ως την αποκατάσταση της ιοντικής ισορροπίας λαμβάνοντας υπ' όψη την αμοιβαία επίδραση κοινού ιόντος H_3O^+ εφ' όσον και τα δύο οξέα είναι ασθενή:

mol/L	HA (aq)	+	H ₂ O (l)	⇌	H ₃ O ⁺ (aq)	+	A ⁻ (aq)
Αρχικά	0,1				—		—

Ιοντίζονται	x	—	—
Προκύπτου	—	x	x
v			
Ιοντική	0,1-x	x+y	x
ισορροπία			
mol/L	HB (aq)	+ H ₂ O (l)	⇌ H ₃ O ⁺ (aq) + B ⁻ (aq)
Αρχικά	0,1	—	—
Ιοντίζονται	y	—	—
Προκύπτου	—	y	y
v			
Ιοντική	0,1-y	x+y	y
ισορροπία			

Στην συνέχεια λαμβάνουμε τις σταθερές ιοντικής ισορροπίας $K_{\alpha(HA)}$ και $K_{\alpha(HB)}$, αντικαθιστούμε τις συγκεντρώσεις των συστατικών κατά την ιοντική ισορροπία και υπολογίζουμε τα x και y, ως εξής:

$$K_{\alpha(HA)} = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \text{ και } K_{\alpha(HB)} = \frac{[H_3O^+][B^-]}{[HB]}$$

Επίσης δίνεται ότι pH = 1 οπότε $[H_3O^+] = x+y = 0,1M$

Με αντικατάσταση στην $K_{\alpha(HA)}$ προκύπτει:

$$K_{\alpha(HA)} = \frac{(x+y)x}{(0,1-x)} = 0,2 \text{ και } \frac{0,1 \cdot x}{(0,1-x)} = 0,2 \text{ οπότε } \frac{x}{(0,1-x)} = 2$$

και

$$3 \cdot x = 0,2 \text{ δηλαδή } x = 0,2/3$$

$$\alpha) [A^-] = x = 0,2/3 \text{ mol/L, } [HA] = 0,1-x = 0,1-0,2/3 = 0,1/3 \text{ mol/L}$$

$$\beta) \text{ Από } x+y = 0,1 \text{ προκύπτει ότι } y = 0,1/3$$

$$\text{Άρα } [B^-] = y = 0,1/3 \text{ mol/L, } [HB] = 0,1-y = 0,1-0,1/3 = 0,2/3 \text{ mol/L}$$

$$\gamma) K_{\alpha(HB)} = \frac{(x+y)y}{(0,1-y)} = \frac{(0,1 \cdot 0,1/3)}{(0,2/3)} = 0,05$$

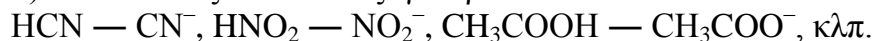
Από την σύγκριση των σταθερών ιοντικής ισορροπίας, σε θερμοκρασία 25°C, προκύπτει ότι το οξύ HA είναι ισχυρότερο από το HB διότι $K_{\alpha(HA)} > K_{\alpha(HB)}$.

6.2.7. Ρυθμιστικά διαλύματα

Ρυθμιστικό διάλυμα ορίζεται κάθε διάλυμα το οποίο έχει την ιδιότητα να διατηρεί την οξύτητά του (pH) πρακτικώς αμετάβλητη όταν μερικώς αραιωθεί ή όταν σε αυτό προστεθεί μικρή αλλά υπολογίσιμη ποσότητα ισχυρού οξέος ή βάσης. Η ρυθμιστική του ιδιότητα οφείλεται στην σύσταση του ρυθμιστικού διαλύματος, το οποίο περιέχει σε ανάλογες συγκεντρώσεις συζυγές ζεύγος οξέος και βάσης π.χ. ασθενές οξύ και την συζυγή του βάση.

6.2.7.1. Παραδείγματα ρυθμιστικών διαλυμάτων

α) Ασθενών οξέων και συζυγών βάσεων:



Γενικοί τύποι HA — A⁻ και RCOOH — RCOO⁻

β) Ασθενών βάσεων και συζυγών οξέων:



Γενικοί τύποι B — BH⁺ και RNH₂ — RNH₃⁺

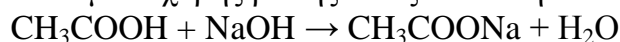
6.2.7.2. Τρόποι παρασκευής ρυθμιστικών διαλυμάτων

α) Με ανάμιξη των διαλυμάτων των συστατικών του. Αναμιγνύουμε διάλυμα ασθενούς οξέος (ή βάσης) με διάλυμα άλατος που έχει προκύψει από την εξουδετέρωση του συγκεκριμένου ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση (ή της συγκεκριμένης ασθενούς βάσης με ισχυρό οξύ), έτσι ώστε τα μόνα συστατικά που θα ιοντίζονται θα είναι οι δύο συζυγείς ηλεκτρολύτες.

Έτσι για την παρασκευή ρυθμιστικού διαλύματος $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COO}^-$ μπορούμε να αναμιξούμε διάλυμα CH_3COOH και διάλυμα άλατος οξικού οξέος με ισχυρή βάση που διίστάμενο παρέχει CH_3COO^- . Λόγω της αναμίξεως τα επιλεγμένα διαλύματα αραιώνονται.

β) Με μερική εξουδετέρωση ασθενούς οξέος (ή ασθενούς βάσης) με ισχυρή βάση (ή ισχυρό οξύ), έτσι ώστε μετά το πέρας αυτής να προκύπτει ρυθμιστικό διάλυμα.

Έτσι για την παρασκευή ρυθμιστικού διαλύματος $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COO}^-$ μπορούμε να επιδράσουμε σε κατάλληλη περίσσεια διάλυμα CH_3COOH διάλυμα ισχυρής βάσης όπως NaOH ή KOH , οπότε έχουμε:



6.2.7.3. Υπολογισμός του pH ρυθμιστικού διαλύματος

Η μεθοδολογία υπολογισμού θα υποδειχθεί με την χρήση θεωρητικού παραδείγματος. Έστω ότι διαθέτουμε το ρυθμιστικό διάλυμα $\text{HA} - \text{A}^-$ με συγκεντρώσεις αντιστοίχως $C_{\text{HA}} = C_0 \text{ mol/L}$ και $C_{\text{A}^-} = C_\beta \text{ mol/L}$.

Περιγράφουμε τον ιοντισμό του μοριακού ηλεκτρολύτη και καταρτίζουμε πίνακα μεταβολών συγκεντρώσεων έως την αποκατάσταση ιοντικής ισορροπίας, λαμβάνοντας υπ' όψη την επίδραση κοινού ιόντος:

mol/L	$\text{HA} (\text{aq})$	+	$\text{H}_2\text{O} (\text{l})$	\rightleftharpoons	$\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$	+	$\text{A}^- (\text{aq})$
Αρχικά	C_0				—		—
Ιοντίζονται	x				—		—
Προκύπτου	—				x		x
v							
Ιοντική ισορροπία	$C_0 - x$				$C_\beta + x$		x

Στην συνέχεια λαμβάνουμε τη σταθερά ιοντικής ισορροπίας $K_{\alpha(\text{HA})}$ αντικαθιστούμε τις συγκεντρώσεις των συστατικών κατά την ιοντική ισορροπία και υπολογίζουμε το x , ως εξής:

$$K_{\alpha(\text{HA})} = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{A}^-] / [\text{HA}] \text{ οπότε } K_{\alpha(\text{HA})} = (C_\beta + x) x / (C_0 - x) \quad (1)$$

Λόγω της επίδρασης κοινού ιόντος A^- στον ιοντισμό του HA υποθέτουμε ότι x αμελητέο σε σχέση με τις C_0 και C_β οπότε προκύπτει η σχέση:

$$K_{\alpha(\text{HA})} = C_\beta \cdot x / C_0 \text{ ή } K_{\alpha(\text{HA})} = C_\beta \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / C_0 \text{ και } [\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\alpha(\text{HA})} \cdot C_0 / C_\beta \quad (2)$$

Μετά την εφαρμογή της πράξης της αρνητικής δεκαδικής λογαριθμίσεως η (2) γίνεται:

$$-\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (K_{\alpha(\text{HA})} \cdot C_0 / C_\beta) \text{ οπότε } -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = [-\log K_{\alpha(\text{HA})}] + [-\log (C_0 / C_\beta)] \text{ και τελικώς } \text{pH} = \text{p}K_{\alpha(\text{HA})} + \log (C_\beta / C_0) \quad (3)$$

Η μαθηματική σχέση (3) που προέκυψε αποτελεί την έκφραση της εξισώσεως Henderson-Hasselbach, μέσω της οποίας με αντικατάσταση της σταθεράς

$K_{a(HA)}$ και των συγκεντρώσεων του συζυγούς οξέος και βάσης υπολογίζουμε το pH του ρυθμιστικού διαλύματος.

Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι το pH ρυθμιστικού διαλύματος εξαρτάται από την θερμοκρασία και από τις συγκεντρώσεις του συζυγούς οξέος και βάσης.

6.2.7.4. Δράση ρυθμιστικού διαλύματος-Ρυθμιστική ικανότητα

Αν σε ρυθμιστικό διάλυμα προσθέσουμε ποσότητα ισχυρού οξέος (ή ισχυρής βάσης), με την προϋπόθεση ότι η συζυγής ασθενής βάση (ή το συζυγές της οξύ) του ρυθμιστικού διαλύματος βρίσκεται σε περίσσεια, τότε εξουδετερώνεται το προστιθέμενο ισχυρό οξύ (ή η βάση) από την περίσσεια της συζυγούς βάσης (ή του συζυγούς οξέος) με ταυτόχρονη παραγωγή επιπλέον ποσότητας του συζυγούς οξέος (ή της συζυγούς βάσης) του ρυθμιστικού διαλύματος. Έτσι η νέα οξύτητα του διαλύματος μετά την προσθήκη αυτήν, δεν θα προκύψει από τον ιοντισμό του ισχυρού οξέος (ή την διάσταση της ισχυρής βάσης) αλλά από την μελέτη του συζυγούς ζεύγους οξέος και βάσης του ρυθμιστικού διαλύματος για το οποίο θα έχει απλώς μεταβληθεί η αναλογία των συγκεντρώσεών τους προς όφελος του παραγομένου από την εξουδετέρωση συζυγούς συστατικού. Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα η μεταβολή του pH να είναι ιδιαιτέρως μικρή εφ' όσον το pH εξαρτάται από τον λογάριθμο της αναλογίας των συγκεντρώσεών του συζυγούς ζεύγους οξέος και βάσης. Γενικώς όσο μεγαλύτερη ρυθμιστική ικανότητα έχει ένα ρυθμιστικό διάλυμα τόσο αποτελεσματικότερο είναι. Η ρυθμιστική ικανότητα καθορίζεται από την ποσότητα των συζυγών του συστατικών και από την αναλογία των συγκεντρώσεών τους. Έτσι όσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητά τους τόσο μεγαλύτερη είναι η περίσσεια τους κατά την προσθήκη ποσότητας ισχυρού οξέος ή ισχυρής βάσης και περιορίζεται ο κίνδυνος της πλήρους εξουδετερώσεως των συστατικών του ρυθμιστικού διαλύματος. Επίσης η αναλογία των συγκεντρώσεών των συστατικών του ρυθμιστικού διαλύματος όσο πλησιέστερα είναι στην μονάδα τόσο λιγότερη μεταβολή παρουσιάζει ο λογάριθμος της αναλογίας αυτής μετά την δράση του ρυθμιστικού διαλύματος. Για να γίνει περισσότερο κατανοητή η δράση του ρυθμιστικού διαλύματος παρατίθεται σχετική εφαρμογή:

Εφαρμογή 6.2.7.4.1

Διαθέτουμε ρυθμιστικό διάλυμα (Α) NH_3 0,1 M — NH_4Cl 0,1 M.

α) Να υπολογισθεί το pH του ρυθμιστικού διαλύματος (Α)

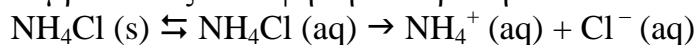
β) Το ρυθμιστικό διάλυμα (Α) αραιώνεται σε δεκαπλάσιο όγκο και προκύπτει ρυθμιστικό διάλυμα (Β). Ποιο το pH του (Β). Τι συμπεραίνετε για την ρυθμιστική ικανότητα του νέου διαλύματος.

γ) Σε 1 L του ρυθμιστικού διαλύματος (Α) προσθέτουμε 0,01 mol στερεού NaOH (χωρίς μεταβολή όγκου). Ποιο το pH του νέου διαλύματος που προκύπτει.

δ) 100,00 mL του ρυθμιστικού διαλύματος (Α) αναμιγνύεται (πρακτικώς χωρίς μεταβολή όγκου) με 1,00 mL διαλύματος HCl 1 M. Ποιο το pH του νέου διαλύματος που προκύπτει.

Δίνονται: $K_{\beta(\text{NH}_3)} = 10^{-5}$, $K_w = 10^{-14}$

α) Μελετάμε τον ιοντισμό της NH_3 και συμπληρώνουμε τον πίνακα μεταβολών των συγκεντρώσεων ως την αποκατάσταση της ιοντικής ισορροπίας, λαμβάνοντας υπ' όψη την επίδραση κοινού ιόντος NH_4^+ :



Από την στοιχειομετρία της διάστασης προκύπτει ότι $[\text{NH}_4^+] = 0,1 \text{ mol/L}$.

mol/L	$\text{NH}_3 (\text{aq})$	+	$\text{H}_2\text{O} (\text{l})$	\rightleftharpoons	$\text{NH}_4^+ (\text{aq})$	+	$\text{OH}^- (\text{aq})$
Αρχικά	0,1				—		—
Ιοντίζονται	x				—		—
Προκύπτουν	—				x		x
Ιοντική ισορροπία	0,1-x				0,1+x		x

$$K_{\beta(\text{NH}_3)} = [\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-] / [\text{NH}_3] \text{ οπότε } 10^{-5} = (0,1+x) \cdot x / (0,1-x)$$

Υποθέτουμε ότι $0,1 \pm x \approx 0,1$ αφ' ενός διότι $K_{\beta(\text{NH}_3)} / C = 10^{-4} < 10^{-2}$ και αφ' ετέρου λόγω επίδρασης κοινού ιόντος, οπότε έχουμε:

$$x = [\text{OH}^-] = 10^{-5} \text{ mol/L} \text{ και } \text{pOH} = -\log 10^{-5} = 5 \text{ οπότε } \text{pH} = 9$$

β) Λόγω της αραιώσεως οι συγκεντρώσεις των συστατικών του ρυθμιστικού διαλύματος γίνονται:

$$\text{Για την } \text{NH}_3: 0,1 \text{ M} \cdot \text{V} = C_{\tau} \cdot 10\text{V} \text{ οπότε } C_{\tau} = 0,01 \text{ M}$$

$$\text{Για το } \text{NH}_4^+: 0,1 \text{ M} \cdot \text{V} = C_{\tau} \cdot 10\text{V} \text{ οπότε } C_{\tau} = 0,01 \text{ M}$$

mol/L	$\text{NH}_3 (\text{aq})$	+	$\text{H}_2\text{O} (\text{l})$	\rightleftharpoons	$\text{NH}_4^+ (\text{aq})$	+	$\text{OH}^- (\text{aq})$
Αρχικά	0,01				—		—
Ιοντίζονται	y				—		—
Προκύπτουν	—				y		y
Ιοντική ισορροπία	0,01-y				0,01+y		y

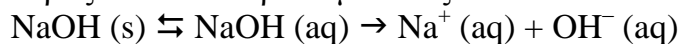
$$K_{\beta(\text{NH}_3)} = [\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-] / [\text{NH}_3] \text{ οπότε } 10^{-5} = (0,01+x) \cdot x / (0,01-x)$$

Υποθέτουμε ότι $0,01 \pm y \approx 0,01$ αφ' ενός διότι $K_{\beta(\text{NH}_3)} / C = 10^{-4} < 10^{-2}$ και αφ' ετέρου λόγω επίδρασης κοινού ιόντος, οπότε έχουμε:

$$y = [\text{OH}^-] = 10^{-5} \text{ mol/L} \text{ και } \text{pOH} = -\log 10^{-5} = 5 \text{ οπότε } \text{pH} = 9$$

Διαπιστώνουμε ότι με την αραιώση το pH του διαλύματος παρέμεινε μεν σταθερό, αλλά μειώθηκε η ρυθμιστική του ικανότητα λόγω της μείωσης των συγκεντρώσεων των συστατικών του.

γ) Το προστιθέμενο NaOH αφού διαλυθεί δίσταται πλήρως και το ιόντα υδροξειδίου αντιδρούν με το όξινο συστατικό του ρυθμιστικού διαλύματος:



$n_{\text{NaOH}} = 0,01 \text{ mol}$ και από την στοιχειομετρία της διάστασης προκύπτει ότι $n(\text{OH}^-) = 0,01 \text{ mol}$.

Επίσης $n_{\text{NH}_4^+} = 0,1 \text{ mol}$ και $n_{\text{NH}_3} = 0,1 \text{ mol}$.

mol	NH_4^+ (aq)	+	OH^- (aq)	\rightleftharpoons	NH_3 (aq)	+	H_2O (l)
Αρχικά	0,1		0,01		0,1		
Τελικά	0,09		—		0,11		

Διαπιστώνουμε ότι το διάλυμα που προκύπτει διατηρείται ρυθμιστικό και οι νέες συγκεντρώσεις των συστατικών του είναι:

Για την NH_3 : $C_{\text{NH}_3} = n/V = 0,11 \text{ M}$

Για το NH_4^+ : $C_{\text{NH}_4^+} = n/V = 0,09 \text{ M}$

Υπολογισμός pH:

mol/L	NH_3 (aq)	+	H_2O (l)	\rightleftharpoons	NH_4^+ (aq)	+	OH^- (aq)
Αρχικά	0,11				—		—
Ιοντίζονται	z				—		—
Προκύπτουν	—				z		z
Ιοντική ισορροπία	0,11-z				0,09+z		z

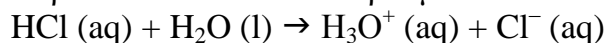
$K_{\beta(\text{NH}_3)} = [\text{NH}_4^+][\text{OH}^-] / [\text{NH}_3]$ οπότε $10^{-5} = (0,09+z) \cdot z / (0,11-z)$

Υποθέτουμε ότι $0,11-z \approx 0,11$ διότι $K_{\beta(\text{NH}_3)} / C = 10^{-4} < 10^{-2}$ και $0,09+z \approx 0,09$ λόγω επίδρασης κοινού ιόντος, οπότε έχουμε:

$z = [\text{OH}^-] = 0,11 \cdot 10^{-5} / 0,09 \text{ mol/L}$ και $\text{pOH} = -\log 10^{-5} - \log 11/9 = 5 - 0,087 = 4,913$ οπότε $\text{pH} = 9,087$

Διαπιστώνουμε ότι η μεταβολή στο pH του ρυθμιστικού διαλύματος είναι πρακτικώς αμελητέα ($\Delta\text{pH} = 0,087$) και δεν μεταβάλλει ουσιαστικά την οξύτητα του διαλύματος. Αντιθέτως αν προσθέταμε την ίδια ποσότητα NaOH σε ίσο όγκο καθαρού νερού προς παρασκευή διαλύματος NaOH 0,01M (συγκέντρωση NaOH μετά την προσθήκη του) χωρίς την δράση του ρυθμιστικού το pH θα γινόταν από 7 στο καθαρό νερό 12 ($\Delta\text{pH} = 5$).

δ) Το προστιθέμενο HCl ιοντίζεται πλήρως και το ιόντα οξωνίου αντιδρούν με το βασικό συστατικό του ρυθμιστικού διαλύματος:



$N_{\text{HCl}} = C \cdot V = 0,001 \text{ mol}$ και από την στοιχειομετρία του ιοντισμού προκύπτει ότι $n(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,001 \text{ mol}$.

Επίσης $n_{\text{NH}_4^+} = 0,01 \text{ mol}$ και $n_{\text{NH}_3} = 0,01 \text{ mol}$ στα 100 mL ρυθμιστικού διαλύματος.

mol	NH_3 (aq)	+	H_3O^+ (aq)	\rightleftharpoons	NH_4^+ (aq)	+	H_2O (l)
Αρχικά	0,01		0,001		0,01		
Τελικά	0,009		—		0,011		

Διαπιστώνουμε ότι το διάλυμα που προκύπτει διατηρείται ρυθμιστικό και οι νέες συγκεντρώσεις των συστατικών του είναι:

Για την NH_3 : $C_{\text{NH}_3} = n/V = 0,09 \text{ M}$

Για το NH_4^+ : $C_{\text{NH}_4^+} = n/V = 0,11 \text{ M}$

Υπολογισμός pH:

mol/L	NH ₃ (aq)	+	H ₂ O (l)	⇌	NH ₄ ⁺ (aq)	+	OH ⁻ (aq)
Αρχικά	0,09				—		—
Ιοντίζονται	u				—		—
Προκύπτουν	—				u		u
Ιοντική ισορροπία	0,09-u				0,11+u		u

$$K_{\beta(\text{NH}_3)} = [\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-] / [\text{NH}_3] \text{ οπότε } 10^{-5} = (0,11+u) \cdot u / (0,09-u)$$

Υποθέτουμε ότι $0,09-u \approx 0,09$ διότι $K_{\beta(\text{NH}_3)} / C = 10^{-4} < 10^{-2}$ και $0,11+u \approx 0,11$ λόγω επίδρασης κοινού ιόντος, οπότε έχουμε:

$$u = [\text{OH}^-] = 0,09 \cdot 10^{-5} / 0,11 \text{ mol/L και } \text{pOH} = -\log 10^{-5} - \log 9/11 = 5 + 0,087 = 5,087 \text{ οπότε } \text{pH} = 8,913$$

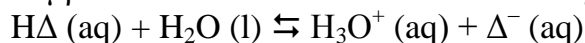
Διαπιστώνουμε ότι η εδώ μεταβολή στο pH του ρυθμιστικού διαλύματος είναι πρακτικώς αμελητέα ($\Delta\text{pH} = 0,087$) και δεν μεταβάλλει ουσιαστικά την οξύτητα του διαλύματος. Αντιθέτως αν το διάλυμα HCl 1M και το αραιώναμε απλώς σε εκατονταπλάσιο όγκο με καθαρό νερό προς παρασκευή διαλύματος HCl 0,01 M (συγκέντρωση HCl μετά την προσθήκη του) χωρίς την δράση του ρυθμιστικού το pH θα γινόταν από 7 στο καθαρό νερό 2 ($\Delta\text{pH} = 5$).

6.2.8. Οξεοβασικοί δείκτες

Οι οξεοβασικοί δείκτες είναι πολύ ασθενή, οργανικά συνήθως, οξέα ή βάσεις στα υδατικά διαλύματα των οποίων αποκαθίσταται ισορροπία μεταξύ της όξινης και της συζυγούς βασικής τους μορφής. Όταν διάλυμα δείκτη ελάχιστου όγκου προστεθεί σε υδατικό διάλυμα οξέος ή βάσης τότε η θέση της ισορροπίας του δείκτη μετατοπίζεται λόγω της επιδράσεως κοινού ιόντος (H_3O^+ ή OH^- αντιστοίχως) προς σχηματισμό της όξινης ή της συζυγούς βασικής του μορφής αντιστοίχως. Δεδομένου όμως ότι το όξινο και το βασικό συζυγές συστατικό προσδίδουν διαφορετικό χρώμα στο διάλυμα, με την παραπάνω επίδραση το διάλυμα λαμβάνει χαρακτηριστική χρώση αναλόγως με την οξύτητά του.

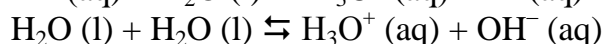
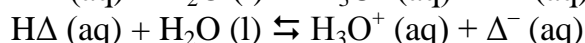
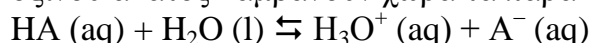
6.2.8.1. Εξήγηση δράσης οξεοβασικών δεικτών

Ως γενικό τύπο συμβολισμού ενός οξεοβασικού δείκτη λαμβάνουμε το σύμβολο ΗΔ οπότε σε υδατικό του διάλυμα αποκαθίσταται η ισορροπία:



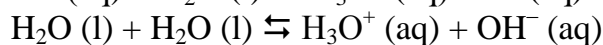
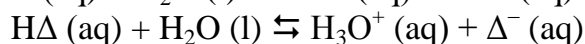
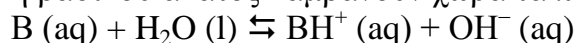
Όπου ΗΔ το όξινο συστατικό και Δ^- το συζυγές βασικό συστατικό του.

α) Αν ο δείκτης προστεθεί σε όξινο διάλυμα π.χ. ισχυρού ή ασθενούς οξέος ή όξινου άλατος λαμβάνουν χώρα τα παρακάτω φαινόμενα:



Γίνεται επίδραση κοινού ιόντος οξωνίου από το οξύ στην ισορροπία του δείκτη οπότε αυξάνεται η $[\text{H}_3\text{O}^+]$, περιορίζεται ο ιοντισμός του ΗΔ και αυξάνεται η αναλογία $C_{\text{HD}} / C_{\Delta^-}$ με αποτέλεσμα την τάση επικρατήσεως του χρώματος του όξινου συστατικού ΗΔ.

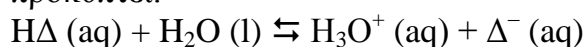
β) Αν ο δείκτης προστεθεί σε βασικό διάλυμα π.χ. ισχυρής ή ασθενούς βάσεως ή βασικού άλατος λαμβάνουν χώρα τα παρακάτω φαινόμενα:



Γίνεται επίδραση κοινού ιόντος υδροξειδίου από την βάση στην ισορροπία του δείκτη οπότε τα υδροξείδια εξουδετερώνουν οξόνια μέσω του αυτοϊοντισμού του νερού, ελαττώνεται η $[H_3O^+]$, ευνοείται ο περαιτέρω ιοντισμός του $H\Delta$ και ελαττώνεται η αναλογία C_{HD} / C_{Δ^-} με αποτέλεσμα την τάση επικρατήσεως του χρώματος του βασικού συστατικού Δ^- .

6.2.8.2. Υπολογισμός pH οξεοβασικών δεικτών

Από την μελέτη της ιοντικής ισορροπίας σε υδατικό διάλυμα δείκτη $H\Delta$, προκύπτει:



$$K_{H\Delta} = [H_3O^+][\Delta^-] / [H\Delta] \text{ οπότε } [H_3O^+] = K_{H\Delta} \cdot [H\Delta] / [\Delta^-] \quad (1)$$

Εφαρμόζοντας την πράξη της αρνητικής δεκαδικής λογαριθμίσεως στην (1) έχουμε:

$$-\log[H_3O^+] = -\log(K_{H\Delta} \cdot [H\Delta] / [\Delta^-]) \text{ και } -\log[H_3O^+] = -\log K_{H\Delta} - \log([H\Delta] / [\Delta^-])$$

$$\text{Άρα } pH = pK_{H\Delta} + \log([\Delta^-] / [H\Delta])$$

Για τους περισσότερους οξεοβασικούς δείκτες όταν $([\Delta^-] / [H\Delta]) > 10$ επικρατεί το χρώμα του βασικού συστατικού Δ^- και όταν $([\Delta^-] / [H\Delta]) < 0,1$ το χρώμα του όξινου συστατικού $H\Delta$, δηλαδή για το pH ισχύει:

Αν $([\Delta^-] / [H\Delta]) > 10$ τότε $\log([\Delta^-] / [H\Delta]) > \log 10$ οπότε

$$pK_{H\Delta} + \log([\Delta^-] / [H\Delta]) > pK_{H\Delta} + 1 \text{ και } pH > pK_{H\Delta} + 1 \text{ (βασικό χρώμα)}$$

Αν $([\Delta^-] / [H\Delta]) < 0,1$ τότε $\log([\Delta^-] / [H\Delta]) < \log 0,1$ οπότε

$$pK_{H\Delta} + \log([\Delta^-] / [H\Delta]) < pK_{H\Delta} - 1 \text{ και } pH < pK_{H\Delta} - 1 \text{ (όξινο χρώμα)}$$

Η περιοχή τιμών pH (ανοιχτό ή κλειστό διάστημα αναλόγως με τον δείκτη) που εξελίσσεται η χρωματική αλλαγή δεν παρέχει σαφείς πληροφορίες για την οξύτητα ενός διαλύματος.

6.2.9. Ογκομέτρηση οξέος και βάσης

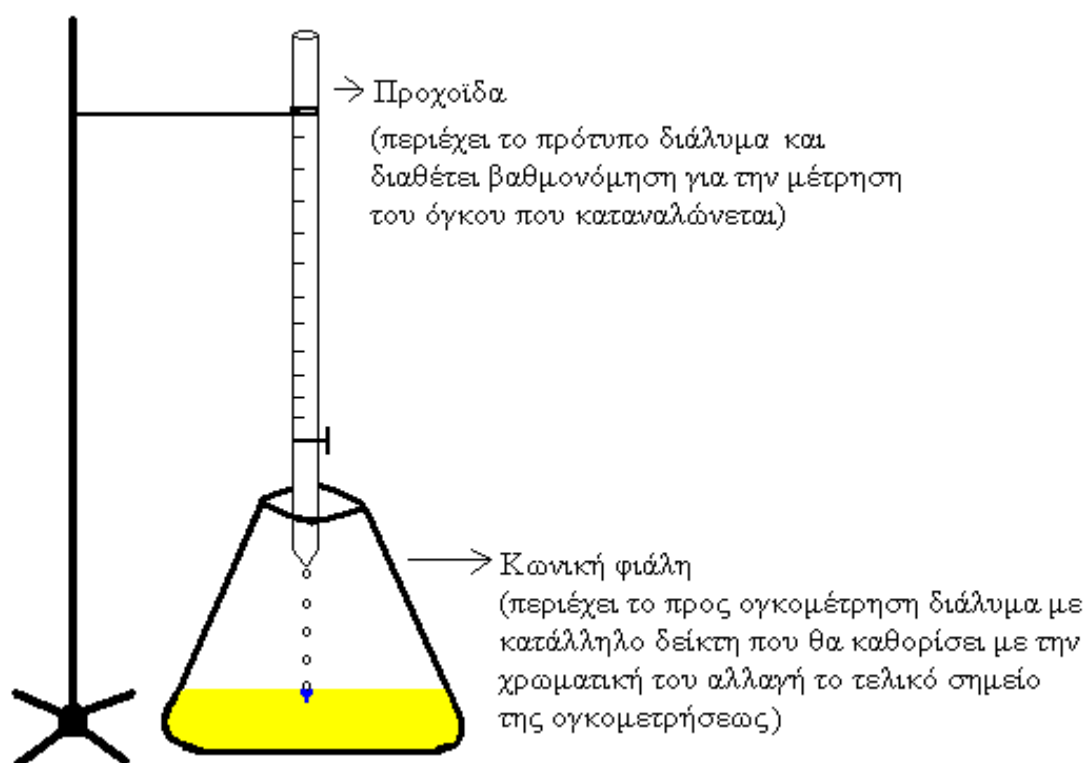
Ως ογκομέτρηση οξέος ή βάσης ορίζουμε την πειραματική διαδικασία που εφαρμόζουμε προκειμένου να τιτλοδοτήσουμε διάλυμα οξέος ή βάσης, δηλαδή να προσδιορίσουμε την συγκέντρωσή του. Η ογκομέτρηση ορισμένου όγκου διαλύματος οξέος ή βάσης επιτυγχάνεται με την σταδιακή προσθήκη προτύπου διαλύματος (καθορισμένης με ακρίβεια συγκεντρώσεως) ισχυρής βάσης ή οξέος και την μέτρηση του ελάχιστου όγκου του προτύπου διαλύματος που απαιτείται ώστε να επιτευχθεί οριακά πλήρης εξουδετέρωση. Από τα αποτελέσματα της ογκομετρήσεως και με βάση την στοιχειομετρία της εξουδετερώσεως υπολογίζουμε την ποσότητα του οξέος ή της βάσης στο ογκομετρούμενο διάλυμα.

6.2.9.1 Καμπύλες ογκομετήσεως οξέος και βάσης

Η καμπύλη ογκομετήσεως είναι η γραφική παράσταση της μεταβολής του pH του ογκομετρούμενου διαλύματος οξέος ή βάσης συναρτήσει του προστιθέμενου όγκου του προτύπου διαλύματος βάσης ή οξέος. Στο ισοδύναμο σημείο οριακά έχουμε απότομη μεταβολή του pH και η καμπύλη ογκομετήσεως γίνεται σχεδόν κατακόρυφη περιλαμβάνοντας σχετικά μεγάλο εύρος τιμών pH. Το κριτήριο για την επιλογή του καταλληλότερου δείκτη για την ογκομέτρηση είναι η χρωματική αλλαγή του να γίνεται σε περιοχή τιμών pH που να συμπεριλαμβάνονται στην κατακόρυφη της καμπύλης ογκομετήσεως.

6.2.9.2 Ογκομέτρηση ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση

Παρατίθεται σχηματικά η πειραματική διαδικασία της ογκομετήσεως:

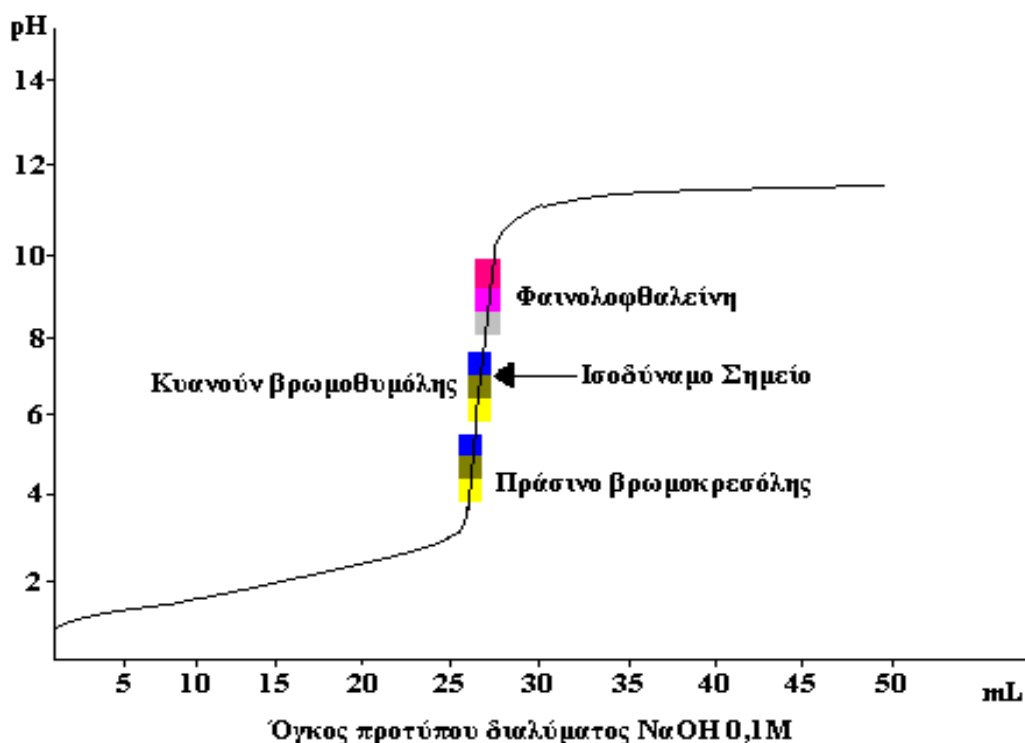


Έστω ότι το ογκομετρούμενο διάλυμα είναι υδατικό διάλυμα HCl άγνωστης συγκεντρώσεως. Θέτουμε συγκεκριμένο όγκο του διαλύματος (V_0) (π.χ. 25,00 mL) σε κωνική φιάλη και σταγόνες διαλύματος δείκτη κυανού της βρωμοθυμόλης, οπότε το διάλυμα λαμβάνει την κίτρινη χροιά του όξινου συστατικού του δείκτη. Στην προχοΐδα θέτουμε πρότυπο διάλυμα NaOH συγκεντρώσεως C_B (π.χ. 0,100M). Αρχίζουμε να προσθέτουμε στάγδην το πρότυπο διάλυμα αναδεύοντας συνεχώς το ογκομετρούμενο διάλυμα μέχρι να επιτευχθεί πλήρης εξουδετέρωση. Με βάση την αντίδραση εξουδετέρωσης που λαμβάνει χώρα σε κάθε ογκομέτρηση με την πλήρη εξουδετέρωση προκύπτει διάλυμα κανονικού άλατος το pH του οποίου εξαρτάται από το είδος του άλατος (στην περίπτωση του παραδείγματος προκύπτει διάλυμα NaCl του οποίου το pH ισούται με 7,0 αφού τα ιόντα του δεν ιοντίζονται).

Ως Ισοδύναμο Σημείο (Ι.Σ.) ογκομετρήσεως ορίζουμε το pH του διαλύματος του κανονικού άλατος που προκύπτει και δηλώνει την ολοκλήρωση της ογκομετρήσεως.

Πειραματικά το πέρας της ογκομετρήσεως ελέγχεται με την προσθήκη κατάλληλου δείκτη ο οποίος επιλέγεται ώστε να αλλάζει χρώμα οριακά στο pH του ισοδυναμίου σημείου (στην περίπτωση του παραδείγματος επιλέγεται κυανού της βρωμοθυμόλης ο οποίος σε όξινο διάλυμα λαμβάνει κίτρινο χρώμα και σε ουδέτερο διάλυμα συντελείται η χρωματική του αλλαγή σε κυανό χρώμα). Ορίζουμε ως Τελικό Σημείο (Τ.Σ.) ογκομετρήσεως το pH του διαλύματος όπου επιτυγχάνεται η χρωματική αλλαγή του δείκτη.

Το σχήμα που ακολουθεί παραθέτει την καμπύλη ογκομετρήσεως. Διαπιστώνουμε ότι αρχικώς το pH μεταβάλλεται ελάχιστα, όταν όμως πλησιάζουμε στην πλήρη εξουδετέρωση η μεταβολή καθίσταται απότομη και το pH από την τιμή 3 αυξάνεται στην τιμή 11. Έτσι στην περιοχή του ισοδυναμίου η καμπύλη ογκομετρήσεως γίνεται σχεδόν κατακόρυφη περιλαμβάνοντας εύρος τιμών pH από 3 έως 11. Οι παρακάτω δείκτες αλλάζουν χρώμα εντός της περιοχής αυτής οπότε μπορούν να επιλεγούν για την ογκομέτρηση ακόμα και αν η χρωματική τους αλλαγή δεν είναι ακριβώς στο ισοδύναμο σημείο (πράσινο της βρωμοκρεσόλης 3,8-5,4 και φαινολοφθαλείνη 8,2-10,0).

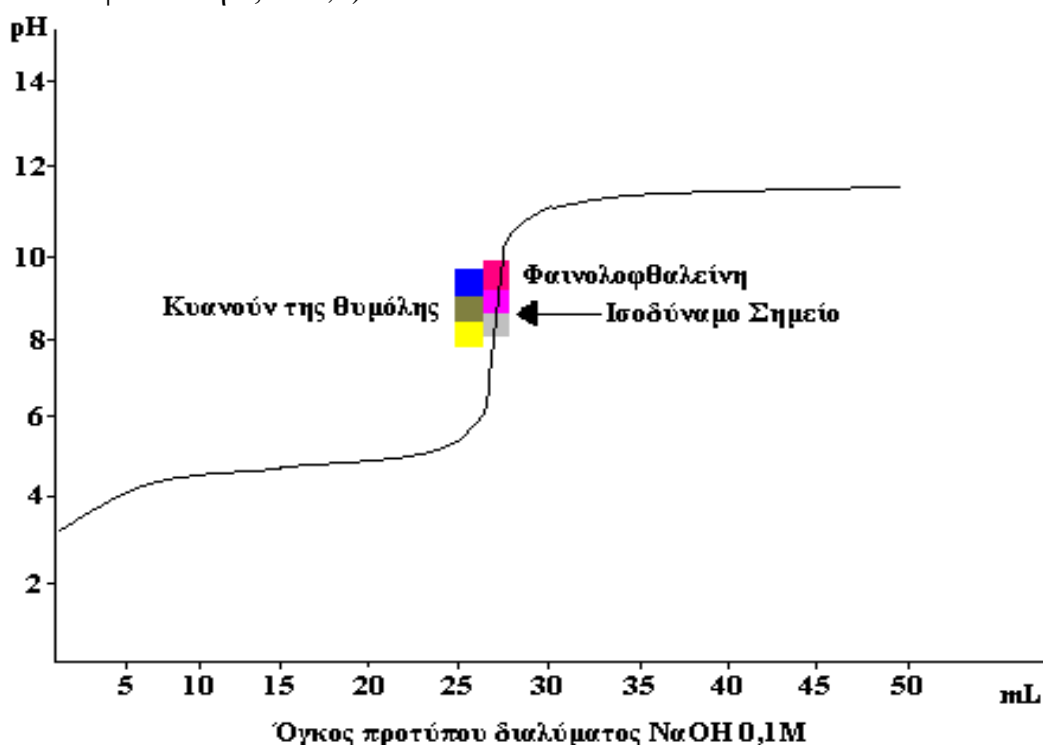


6.2.9.3 Ογκομέτρηση ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση

Έστω ότι το ογκομετρούμενο διάλυμα είναι υδατικό διάλυμα CH_3COOH άγνωστης συγκεντρώσεως. Θέτουμε συγκεκριμένο όγκο του διαλύματος (V_o) (π.χ. 25,00 mL) σε κωνική φιάλη και σταγόνες διαλύματος κατάλληλου δείκτη. Στην προχοΐδα θέτουμε πρότυπο διάλυμα NaOH συγκεντρώσεως C_b (π.χ. 0,100M). Αρχίζουμε να προσθέτουμε στάγδην το πρότυπο διάλυμα

αναδεύοντας συνεχώς το ογκομετρούμενο διάλυμα μέχρι να επιτευχθεί πλήρης εξουδετέρωση. Με βάση την αντίδραση εξουδετερώσεως που λαμβάνει χώρα με την πλήρη εξουδετέρωση προκύπτει διάλυμα CH_3COONa του οποίου το pH ισούται με 8,78 αφού τα CH_3COO^- ιόντα δίνουν βασική αντίδραση.

Το σχήμα που ακολουθεί παραθέτει την καμπύλη ογκομετρήσεως. Διαπιστώνουμε ότι αρχικώς το pH μεταβάλλεται ελάχιστα όπως και στην περίπτωση του ισχυρού οξέος, όταν όμως πλησιάζουμε στην πλήρη εξουδετέρωση η μεταβολή καθίσταται απότομη και το pH από την τιμή 6,3 αυξάνεται στην τιμή 11,3. Παρατηρούμε ότι εδώ η καμπύλη ογκομετρήσεως γίνεται σχεδόν κατακόρυφη για μικρότερο εύρος τιμών pH, οπότε και οι επιλογές κατάλληλου δείκτη για την ογκομέτρηση θα περιορίζονται. Οι παρακάτω δείκτες αλλάζουν χρώμα εντός της περιοχής αυτής οπότε μπορούν να επιλεγούν για την ογκομέτρηση (κυανούν της θυμόλης 7,8-9,6 και φαινολοφθαλείνη 8,2-10,0).

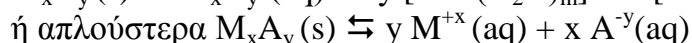


6.3. Ισορροπίες διαλυτότητας

6.3.1. Γινόμενο διαλυτότητας

Διαλυτότητα S ένωσης σε ορισμένο διαλύτη ορίζεται η μέγιστη ποσότητα της ένωσης αυτής η οποία μπορεί να διαλυθεί σε συγκεκριμένη ποσότητα του επιλεγμένου διαλύτη και υπό καθορισμένες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσεως (μόνο για αέριες ενώσεις), ώστε να προκύψει κορεσμένο διάλυμα.. Η διαλυτότητα S έχει μονάδες $\text{g}/100 \text{ g}$ διαλύτη ή mol/L διαλύματος. Οι ιοντικές ενώσεις αναλόγως με την διαλυτότητά τους διακρίνονται σε ευδιάλυτες ($S \geq 0,1 \text{ M}$), μετρίως διαλυτές ($0,01 \text{ M} \leq S < 0,1 \text{ M}$) και δυσδιάλυτες ($S < 0,01 \text{ M}$). Οι ιοντικές ενώσεις κατά την διάλυσή τους στο νερό διΐστανται πλήρως σε ιόντα και προκύπτει διάλυμα των ιόντων τους. Όταν δυσδιάλυτη ιοντική ένωση προστεθεί σε νερό τότε ελάχιστη μόνο ποσότητα αυτής διαλύεται στο νερό

παράγοντας κορεσμένο διάλυμα και αποκαθίσταται δυναμική ισορροπία μεταξύ του αδιάλυτου κρυσταλλικού στερεού και των ιόντων του κορεσμένου διαλύματος. Ειδικότερα ο ρυθμός μεταφοράς ιόντων του κρυσταλλικού στερεού στο διάλυμα ισούται με τον ρυθμό αποθέσεως ιόντων από το διάλυμα στο στερεό. Ως εκ τούτου η ισορροπία αποκαθίσταται μεταξύ του κορεσμένου διαλύματος και της επιφάνειας του αδιάλυτου στερεού που είναι σε επαφή με το διάλυμα και χαρακτηρίζεται ως ετερογενής. Για κορεσμένο διάλυμα δυσδιάλυτης ιοντικής ένωσης M_xA_y έχουμε:



Για την παραπάνω ετερογενή ισορροπία ορίζεται η σταθερά K ως εξής:

$$K = [M^{+x}]^y \cdot [A^{-y}]^x / [M_xA_y]$$

Επειδή όμως η ποσότητα του αδιάλυτου στερεού που είναι σε επαφή με το διάλυμα θεωρείται σταθερή τελικώς έχουμε:

$$K_{sp} = [M^{+x}]^y \cdot [A^{-y}]^x \quad (1)$$

Η σταθερά K_{sp} ονομάζεται σταθερά γινομένου διαλυτότητας, εκφράζει το γινόμενο των ενεργών μαζών των ιόντων δυσδιάλυτης ιοντικής ένωσης σε κορεσμένο διάλυμά τους και εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία.

6.3.1.1. Συσχετισμός διαλυτότητας και σταθεράς γινομένου διαλυτότητας

Έστω S mol/L η διαλυτότητα δυσδιάλυτης ιοντικής ένωσης M_xA_y στο νερό. Από την μελέτη του κορεσμένου διαλύματος της ένωσης προκύπτει:

mol/L	$M_xA_y(s)$	\rightleftharpoons	$M_xA_y(aq)$	\rightarrow	$y M^{+x}(aq)$	+	$x A^{-y}(aq)$
Διαλύονται			S		—		—
Παράγονται			—		yS		xS

$$\text{Άρα } K_{sp} = [M^{+x}]^y \cdot [A^{-y}]^x = (yS)^x \cdot (xS)^y = y^x \cdot x^y \cdot S^{y+x}$$

$$\text{οπότε } S = [K_{sp} / (y^x \cdot x^y)]^{1/(y+x)} \quad (2)$$

Παρατήρηση

Σε περιπτώσεις διαλυμάτων δυσδιάλυτων ιοντικών ενώσεων πρακτικώς οι όγκοι διαλύματος και διαλύτη συμπίπτουν.

6.3.1.2. Επίδραση κοινού ιόντος στην διαλυτότητα

Αν σε κορεσμένο διάλυμα δυσδιάλυτης ιοντικής ένωσης προστεθεί ένωση η οποία κατά την διάλυσή της παρέχει κοινό ιόν με ένα από τα ιόντα του κορεσμένου διαλύματος, τότε λόγω της αυξήσεως της συγκεντρώσεως του ιόντος αυτού στο διάλυμα και προκειμένου να διατηρηθεί ο κορεσμός, ποσότητα των ιόντων της δυσδιάλυτης ιοντικής ένωσης, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier θα πρέπει να καταναλωθούν, οπότε θα αποβληθούν ως ίζημα. Συμπεραίνουμε ότι η επίδραση κοινού ιόντος μειώνει την διαλυτότητα δυσδιάλυτης ιοντικής ένωσης και με αύξησή της μπορεί να επιτευχθεί ποσοτική σχεδόν καταβύθιση της ένωσης αυτής.

Εφαρμογή 6.3.1.2.1

Να υπολογισθεί η διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 α) σε καθαρό νερό, β) σε διάλυμα K_2CrO_4 0,1 M και γ) σε διάλυμα AgNO_3 0,1 M. Δίνεται $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2 \cdot 10^{-12}$, $\theta = \text{σταθερή}$.

α) Έστω S mol/L η διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 . Από την μελέτη της ετερογενούς ισορροπίας προκύπτει ο πίνακας συγκεντρώσεων των ιόντων στο κορεσμένο διάλυμα:

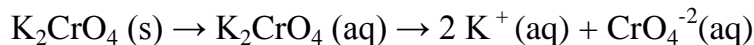
mol/L	Ag_2CrO_4 (s)	\rightleftharpoons	Ag_2CrO_4 (aq)	\rightarrow	2Ag^+ (aq)	+	CrO_4^{2-} (aq)
Διαλύονται			S		—		—
Παράγονται			—		$2 \cdot S$		S

Λαμβάνουμε την σταθερά K_{sp} και με αντικατάσταση των παραπάνω συγκεντρώσεων των ιόντων έχουμε:

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = (2 \cdot S)^2 \cdot S = 4 \cdot S^3 \text{ οπότε } 4 \cdot S^3 = 2 \cdot 10^{-12}$$

και $S = 7,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

β) Έστω S_1 mol/L η διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 σε διάλυμα K_2CrO_4 0,1 M. Το K_2CrO_4 διασπάται πλήρως και σύμφωνα με την στοιχειομετρία της διάστασης προκύπτουν $\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$ σε συγκέντρωση 0,1 M.



Από την μελέτη της ετερογενούς ισορροπίας συνυπολογίζοντας και την επίδραση κοινού ιόντος $\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$, προκύπτει ο πίνακας συγκεντρώσεων των ιόντων στο κορεσμένο διάλυμα του Ag_2CrO_4 :

mol/L	Ag_2CrO_4 (s)	\rightleftharpoons	Ag_2CrO_4 (aq)	\rightarrow	2Ag^+ (aq)	+	CrO_4^{2-} (aq)
Διαλύονται			S_1		—		—
Παράγονται			—		$2 \cdot S_1$		$S_1 + 0,1$

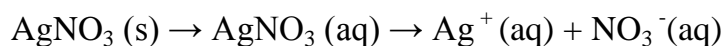
Λαμβάνουμε την σταθερά K_{sp} και με αντικατάσταση των παραπάνω συγκεντρώσεων των ιόντων έχουμε:

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = (2 \cdot S_1)^2 \cdot (S_1 + 0,1)$$

Υποθέτουμε ότι $S_1 + 0,1 \approx 0,1 \text{ mol/L}$ διότι ο Ag_2CrO_4 είναι ιδιαίτερος δυσδιάλυτος και με την επίδραση κοινού ιόντος η διαλυτότητά του θα ελαττωθεί περαιτέρω.

$$\text{Άρα έχουμε: } 0,4 \cdot S_1^2 = 2 \cdot 10^{-12} \text{ και } S_1 = 2,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

γ) Έστω S_2 mol/L η διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 σε διάλυμα AgNO_3 0,1 M. Ο AgNO_3 διασπάται πλήρως και σύμφωνα με την στοιχειομετρία της διάστασης προκύπτουν $\text{Ag}^+(\text{aq})$ σε συγκέντρωση 0,1 M.



Από την μελέτη της ετερογενούς ισορροπίας συνυπολογίζοντας και την επίδραση κοινού ιόντος $\text{Ag}^+ (\text{aq})$, προκύπτει ο πίνακας συγκεντρώσεων των ιόντων στο κορεσμένο διάλυμα του Ag_2CrO_4 :

mol/L	Ag_2CrO_4 (s)	\rightleftharpoons	Ag_2CrO_4 (aq)	\rightarrow	2Ag^+ (aq)	+	CrO_4^{2-} (aq)
Διαλύονται			S_2		—		—
Παράγονται			—		$2 \cdot S_2 +$ 0,1		S_2

Λαμβάνουμε την σταθερά K_{sp} και με αντικατάσταση των παραπάνω συγκεντρώσεων των ιόντων έχουμε:

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = (2 \cdot S_2 + 0,1)^2 \cdot (S_2)$$

Υποθέτουμε ότι $2 \cdot S_2 + 0,1 \approx 0,1 \text{ mol/L}$ διότι ο Ag_2CrO_4 είναι ιδιαίτερος δυσδιάλυτος και με την επίδραση κοινού ιόντος η διαλυτότητά του θα ελαττωθεί περαιτέρω.

$$\text{Άρα έχουμε: } 0,01 \cdot S_2 = 2 \cdot 10^{-12} \text{ και } S_2 = 2 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$$

Από τα παραπάνω αποτελέσματα διαπιστώνουμε ότι αφ' ενός η επίδραση κοινού ιόντος ελαττώνει σημαντικά την διαλυτότητα δυσδιάλυτης ιοντικής ενώσεως και αφ' ετέρου είναι τόσο μεγαλύτερη όσο μεγαλύτερη είναι η τυπική ατομικότητα του ιόντος της δυσδιάλυτης ιοντικής ενώσεως στο οποίο γίνεται.

6.3.1.3. Πρόβλεψη σχηματισμού ιζήματος

Αν σε νερό διαλυθούν ενώσεις από τις οποίες κάποιος συνδυασμός ιόντων που παρέχονται αποτελούν τα ιόντα δυσδιάλυτης ιοντικής ενώσεως, τότε αναλόγως με τις συγκεντρώσεις των ιόντων αυτών και τη θερμοκρασία του διαλύματος υπάρχει η δυνατότητα σχηματισμού ιζήματος. Έστω ότι σε υδατικό διάλυμα περιέχονται τα ιόντα $M^{+x} (\text{aq})$ και $A^{-y} (\text{aq})$ δυσδιάλυτης ιοντικής ενώσεως M_xA_y σε συγκεντρώσεις όχι απαραίτητως στοιχειομετρικές. Η πρόβλεψη καταβυθίσεως και σχηματισμού ιζήματος $M_xA_y (\text{s})$ βασίζεται στην σύγκριση του γινομένου ενεργών συγκεντρώσεων ιόντων Q_{sp} με την K_{sp} :

Κριτήρια καταβυθίσεως		
Σχέση Q_{sp} με K_{sp}	Χαρακτηρισμός διαλύματος ως προς τον βαθμό κορεσμού του	Πρόβλεψη καταβυθίσεως
$[M^{+x}]^y \cdot [A^{-y}]^x < K_{\text{sp}}$	Ακόρεστο διάλυμα	Δεν σχηματίζεται ίζημα
$[M^{+x}]^y \cdot [A^{-y}]^x = K_{\text{sp}}$	Κορεσμένο οριακά διάλυμα	Φάση οριακής ενάρξεως καταβυθίσεως
$[M^{+x}]^y \cdot [A^{-y}]^x > K_{\text{sp}}$	Κορεσμένο διάλυμα	Σχηματισμός ιζήματος από την περίσσεια των ιόντων

Εφαρμογή 6.3.1.3.1

Αναμιγνύονται 200 mL διαλύματος KOH 0,100 M και 800 mL διαλύματος $Mg(NO_3)_2$ 0,00050 M. Να εξετασθεί αν θα σχηματισθεί ίζημα $Mg(OH)_2$ και αν ναι πόσα mol ιζήματος; Δίνεται $K_{sp} [Mg(OH)_2] = 1,8 \cdot 10^{-11}$

Λόγω της αναμίξεως λαμβάνει χώρα αραίωση και οι συγκεντρώσεις των συστατικών του διαλύματος γίνονται:

Για το KOH: $0,100 M \cdot 0,2 L = C_t \cdot 1,0 L$ οπότε $C_t = 0,020 M$

Για τον $Mg(NO_3)_2$: $0,00050 M \cdot 0,8 L = C_t \cdot 1,0 L$ οπότε $C_t = 0,00040 M$

Υπολογίζουμε το γινόμενο ενεργών συγκεντρώσεων ιόντων Q_{sp} και το συγκρίνουμε με την K_{sp} .

$$Q_{sp} = [Mg^{+2}] \cdot [OH^-]^2 = (0,00040) (0,020)^2 = 16 \cdot 10^{-8}$$

Διαπιστώνουμε ότι $Q_{sp} > K_{sp}$ οπότε προκύπτει κορεσμένο διάλυμα και αναμένεται σχηματισμός ιζήματος από την περίσσεια των ιόντων.

Από την μελέτη της ετερογενούς ισορροπίας προκύπτει ο πίνακας συγκεντρώσεων των ιόντων στο κορεσμένο διάλυμα του $Mg(OH)_2$:

mol/L	$Mg(OH)_2$ (s)	\rightleftharpoons	$Mg(OH)_2$ (aq)	\rightarrow	Mg^{+2} (aq)	+	$2OH^-$ (aq)
Αρχικά					0,00040		0,020
Καταβυθίζονται					x		2x
Παραμένουν στο κορεσμένο διάλυμα					0,00040-x		0,020-2x

Λαμβάνουμε την σταθερά K_{sp} και με αντικατάσταση των παραπάνω συγκεντρώσεων των ιόντων έχουμε:

$$K_{sp} = [Mg^{+2}] \cdot [OH^-]^2 = (0,00040-x) (0,020-2x)^2 = 1,8 \cdot 10^{-11}$$

Εφ' όσον $x < 0,00040$ υποθέτουμε $0,020-2x \approx 0,020$, οπότε έχουμε:

$$0,00040-x = 1,8 \cdot 10^{-11} / 4 \cdot 10^{-4} = 0,45 \cdot 10^{-7} \text{ και } x = 4,0 \cdot 10^{-4} - 0,00045 \cdot 10^{-4} = 3,99955 \cdot 10^{-4} \text{ mol ιζήματος.}$$

6.3.1.4. Εκλεκτική ή κλασματική καταβύθιση

Εκλεκτική ή κλασματική καταβύθιση ορίζεται η επιλεκτική καταβύθιση ενός ιόντος ή η σταδιακή καταβύθιση ομάδας ιόντων από μίγμα ιόντων με στόχο τον διαχωρισμό τους. Για την επίτευξη του κλασματικής καταβύθισης σε διάλυμα των προς διαχωρισμό ιόντων, προστίθεται ετερόνυμο ιόν που αποτελεί κοινό αντιδραστήριο για την καταβύθιση όλων των προς διαχωρισμό ιόντων αλλά σε ποσότητα η οποία δεν ικανοποιεί για όλα τα ιόντα την συνθήκη καταβύθισης $Q_{sp} > K_{sp}$. Είναι δε ενδιαφέρον να υπολογισθεί η οριακή συγκέντρωση του αντιδραστήριου καταβύθισης ώστε να έχουμε κλασματική καταβύθιση ιόντων από διάλυμά τους.

Εφαρμογή 6.3.1.4.1

Σε διάλυμα περιέχονται 0,1 mol/L ιόντων Ca^{+2} και 0,1 mol/L ιόντων Ba^{+2} . Διαθέτουμε ως εναλλακτικά αντιδραστήρια για τον διαχωρισμό τους με κλασματική καταβύθιση, τα KF , Na_2CO_3 και Na_2SO_4 με αντίστοιχες τιμές σταθερών γινομένου διαλυτότητας τις παρακάτω:

$K_{\text{sp}}(\text{Ca F}_2) = 5 \cdot 10^{-9}$, $K_{\text{sp}}(\text{Ba F}_2) = 10^{-6}$, $K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3) = 2,8 \cdot 10^{-9}$, $K_{\text{sp}}(\text{BaCO}_3) = 5 \cdot 10^{-9}$ και $K_{\text{sp}}(\text{CaSO}_4) = 10^{-5}$, $K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4) = 10^{-10}$.

α) Να επιλέξετε το καλύτερο αντιδραστήριο για τον διαχωρισμό τους και να προβλέψετε την σειρά της καταβύθισης.

β) Με το αντιδραστήριο που επιλέξατε ποιο ιόν θα καταβυθιστεί πρώτο και σε τι ποσοστό θα έχει απομακρυνθεί όταν γίνει έναρξη καταβύθισης του άλλου ιόντος.

α) Για δεδομένη ποσότητα αντιδραστηρίου καταβυθίσεως ισχύει:

$$K_{\text{sp}}(\text{Ca F}_2) / K_{\text{sp}}(\text{Ba F}_2) = [\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{F}^-]^2 / [\text{Ba}^{+2}] \cdot [\text{F}^-]^2 = [\text{Ca}^{+2}] / [\text{Ba}^{+2}] = 5 \cdot 10^{-3}$$

$$K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3) / K_{\text{sp}}(\text{BaCO}_3) = [\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{CO}_3^{-2}] / [\text{Ba}^{+2}] \cdot [\text{CO}_3^{-2}] = [\text{Ca}^{+2}] / [\text{Ba}^{+2}] = 0,56$$

$$K_{\text{sp}}(\text{CaSO}_4) / K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4) = [\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{SO}_4^{-2}] / [\text{Ba}^{+2}] \cdot [\text{SO}_4^{-2}] = [\text{Ca}^{+2}] / [\text{Ba}^{+2}] = 10^5$$

Το πηλίκο που προκύπτει καθορίζει, αναλόγως με τις συγκεντρώσεις των προς διαχωρισμό ιόντων στο διάλυμα, την επιλογή του αντιδραστηρίου καταβύθισης. Αν $[\text{Ca}^{+2}] / [\text{Ba}^{+2}] =$ πηλίκο γίνεται συγκαταβύθιση άλατος ιόντων Ca^{+2} και άλατος ιόντων Ba^{+2} .

Αν $[\text{Ca}^{+2}] / [\text{Ba}^{+2}] >$ πηλίκο καταβυθίζεται πρώτο το άλας ιόντων Ca^{+2}

Αν $[\text{Ca}^{+2}] / [\text{Ba}^{+2}] <$ πηλίκο καταβυθίζεται πρώτο το άλας ιόντων Ba^{+2}

Επιλέγουμε το αντιδραστήριο για το οποίο ο λόγος των συγκεντρώσεων των προς διαχωρισμό ιόντων έχει την μεγαλύτερη απόκλιση από το παραπάνω πηλίκο. Έτσι από τα δεδομένα της άσκησης έχουμε: $[\text{Ca}^{+2}] / [\text{Ba}^{+2}] = 1$ οπότε επιλέγουμε το Na_2SO_4 . Άλλωστε το Na_2SO_4 παρέχει την μεγαλύτερη διαφορά στις τιμές των σταθερών, γεγονός που σημαίνει ότι τα CaSO_4 και BaSO_4 έχουν την μεγαλύτερη διαφορά στην διαλυτότητά τους ώστε να διαχωριστούν ικανοποιητικώς. Αντιθέτως το Na_2CO_3 είναι το χειρότερο αντιδραστήριο διαχωρισμού.

β) Σύμφωνα με τα παραπάνω εφ' όσον $[\text{Ca}^{+2}] / [\text{Ba}^{+2}] = 1 < 10^5$ θα καταβυθιστούν πρώτα τα ιόντα Ba^{+2} ως BaSO_4 , διότι απαιτούν σαφώς μικρότερη ποσότητα αντιδραστηρίου Na_2SO_4 για κορεσμό του διαλύματος σε BaSO_4 και έναρξη της καταβύθισής τους. Θα υπολογίσουμε την ποσότητα Na_2SO_4 που απαιτείται για την έναρξη της καταβύθισης BaSO_4 και CaSO_4 .

$K_{sp}(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{+2}] \cdot [\text{SO}_4^{-2}] = 10^{-10}$ οπότε $[\text{SO}_4^{-2}] = K_{sp}(\text{BaSO}_4) / [\text{Ba}^{+2}] = 10^{-10} / 0,1$ και $[\text{SO}_4^{-2}] = 10^{-9}$ mol/L για την έναρξη καταβύθισής του BaSO_4 .
 $K_{sp}(\text{CaSO}_4) = [\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{SO}_4^{-2}] = 10^{-5}$ οπότε $[\text{SO}_4^{-2}] = K_{sp}(\text{CaSO}_4) / [\text{Ca}^{+2}] = 10^{-5} / 0,1$ και $[\text{SO}_4^{-2}] = 10^{-4}$ mol/L για την έναρξη καταβύθισής του CaSO_4 .

Όσο προσθέτουμε Na_2SO_4 στο διάλυμα και η $[\text{SO}_4^{-2}] < 10^{-4}$ mol/L τότε καταβυθίζεται αποκλειστικά το BaSO_4 . Από την στιγμή που το διάλυμα καταστεί κορεσμένο και σε CaSO_4 , δηλαδή $[\text{SO}_4^{-2}] = 10^{-4}$ mol/L θα έχουμε πλέον συγκαταβύθιση. Στην φάση η ποσότητα ιόντα Ba^{+2} που θα έχει παραμείνει στο διάλυμα θα ισούται με:

$K_{sp}(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{+2}] \cdot [\text{SO}_4^{-2}] = 10^{-10}$ οπότε $[\text{Ba}^{+2}] = K_{sp}(\text{BaSO}_4) / [\text{SO}_4^{-2}] = 10^{-10} / 10^{-4}$ και $[\text{Ba}^{+2}] = 10^{-6}$ mol/L οριακά πριν την έναρξη καταβύθισής του CaSO_4 .
 % ποσοστό ιόντων Ba^{+2} στο διάλυμα = $(10^{-6} / 0,1) \cdot 100 = 0,001\%$

% ποσοστό ιόντων Ba^{+2} που έχουν καταβυθιστεί = 99,999%

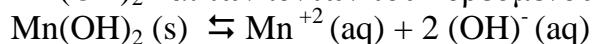
Το ποσοστό των ιόντων Ba^{+2} που παραμένουν στο διάλυμα είναι εξαιρετικά χαμηλό. Άρα τα ιόντα Ba^{+2} έχουν καταβυθιστεί ποσοτικά πριν την έναρξη καθίζησης του CaSO_4 , γεγονός που αποδεικνύει ότι τα ιόντα Ca^{+2} και Ba^{+2} διαχωρίζονται ικανοποιητικά με κλασματική καταβύθιση.

6.3.1.5. Επίδραση του pH στην καταβύθιση

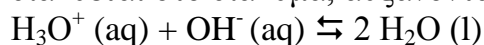
Σε περίπτωση που ένα από τα ιόντα της δυσδιάλυτης ιοντικής ένωσης είναι συζυγές οξύ ή συζυγής βάση ιοντίζεται στο διάλυμα και οποιαδήποτε επίδραση στο pH του διαλύματος, επηρεάζει τον ιοντισμό του, την συγκέντρωσή του στο διάλυμα, οπότε και την διαλυτότητα της ένωσης.

Ας μελετήσουμε την διαλυτότητα της δυσδιάλυτης ιοντικής ένωσης $\text{Mn}(\text{OH})_2$ σε καθαρό νερό, σε όξινο διάλυμα και σε βασικό διάλυμα.

Σε καθαρό νερό έχουμε μόνο την ετερογενή ισορροπία μεταξύ του στερεού $\text{Mn}(\text{OH})_2$ και των ιόντων του κορεσμένου διαλύματος:



Σε όξινο διάλυμα (π.χ. ισχυρού οξέος) τα ιόντα υδροξειδίου εξουδετερώνονται από τα οξόνια με αποτέλεσμα να ελαττώνεται η συγκέντρωση των ιόντων υδροξειδίου στην ετερογενή ισορροπία και μέρος του στερεού $\text{Mn}(\text{OH})_2$ να διαλύεται στο διάλυμα, αυξάνοντας έτσι την διαλυτότητά του.



Αντιθέτως σε βασικό διάλυμα (π.χ. ισχυρής βάσης) αυξάνεται η συγκέντρωση των ιόντων υδροξειδίου στην ετερογενή ισορροπία λόγω επίδρασης κοινού ιόντος από την ισχυρή βάση με αποτέλεσμα μερική καταβύθιση ιόντων Mn^{+2} και OH^{-} ως στερεό $\text{Mn}(\text{OH})_2$, μειώνοντας έτσι την διαλυτότητά του.

Συμπερασματικά, το αυξάνεται η διαλυτότητα του $\text{Mn}(\text{OH})_2$ όσο μειώνεται το pH του διαλύματος.

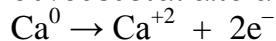
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ

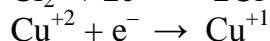
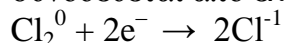
7.1. Ηλεκτρονική ερμηνεία της οξειδοαναγωγής

7.1.1.Ορισμοί

Οξείδωση ορίζεται η αποβολή ηλεκτρονίων από άτομο ή ιόν η οποία συνοδεύεται από αύξηση του αριθμού οξείδωσης.



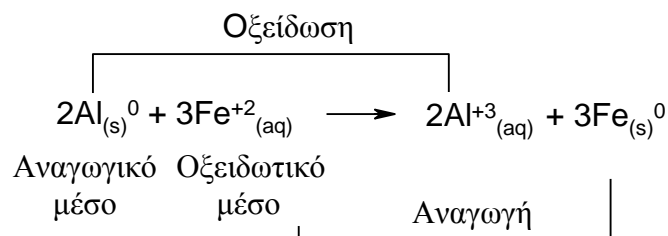
Αναγωγή ορίζεται η πρόσληψη ηλεκτρονίων από άτομο ή ιόν η οποία συνοδεύεται από ελάττωση του αριθμού οξείδωσης.



Οι παραπάνω διεργασίες χαρακτηρίζονται ως ημιαντιδράσεις, δεδομένου ότι προϋποθέτουν η μία την άλλη, έχουν δε ως αποτέλεσμα την μεταφορά ηλεκτρονικού φορτίου. Ο συνδυασμός τους παράγει τις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής.

Οξειδωτικό μέσο ορίζεται κάθε σώμα (μόριο, άτομο ή ιόν) που προσλαμβάνει ηλεκτρόνια από άλλο σώμα οξειδώνοντάς το, ενώ το ίδιο ανάγεται.

Αναγωγικό μέσο ορίζεται κάθε σώμα (μόριο, άτομο ή ιόν) που αποβάλλει ηλεκτρόνια προς άλλο σώμα ανάγοντάς το, ενώ το ίδιο οξειδώνεται.

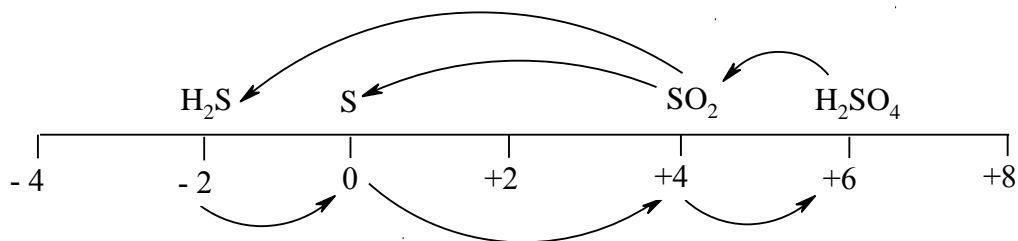


7.1.2. Κλίμακα τιμών αριθμού οξείδωσης (Α.Ο.)

Γενικώς οι Α.Ο. που μπορεί να λάβει άτομο ή ιόν σε μοριακή ή ιοντική του ένωση κυμαίνονται από - 4 έως +8, μπορούν δε να παρασταθούν σε οριζόντιο άξονα τιμών Α.Ο. Στην συνέχεια παρατίθενται παραδείγματα κατανομής ενώσεων κατά αύξοντα Α.Ο. ατόμου τους:

Εφαρμογή 7.1.2.1

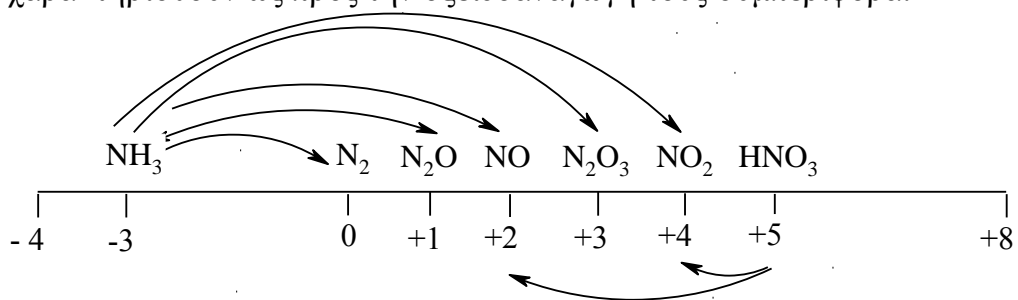
Οι παρακάτω ενώσεις του θείου να γραφούν κατά αύξοντα Α.Ο. του και να χαρακτηρισθούν ως προς την οξειδοαναγωγή τους συμπεριφορά:



Η εξωτερική στιβάδα του S περιέχει $6e^-$. Άρα ο Α.Ο. του S κυμαίνεται από -2 (πραγματικό ή τυπικό φορτίο σε ιοντικές ή μοριακές ενώσεις του αντιστοίχως) έως $+6$ (τυπικό φορτίο σε μοριακές ενώσεις του). Το S στο H_2SO_4 δρα αποκλειστικώς ως οξειδωτικό, εφ' όσον φαινομενικά έχει χάσει όλα τα e^- της εξωτερικής του στιβάδας. Το S στο H_2S δρα αποκλειστικώς ως αναγωγικό, εφ' όσον φαινομενικά έχει συμπληρώσει την εξωτερική του στιβάδα. Το στοιχειακό S όπως και το S στο SO_2 βρίσκονται σε ενδιάμεση οξειδωτική κατάσταση, οπότε δρουν είτε ως οξειδωτικά (παρουσία ισχυρότερου αναγωγικού) και ως αναγωγικά (παρουσία ισχυρότερου οξειδωτικού).

Εφαρμογή 7.1.2.2

Οι παρακάτω ενώσεις του αζώτου να γραφούν κατά αύξοντα Α.Ο. του και να χαρακτηρισθούν ως προς την οξειδοαναγωγή τους συμπεριφορά:



Η εξωτερική στιβάδα του N περιέχει $5e^-$. Άρα ο Α.Ο. του N κυμαίνεται από -3 (πραγματικό ή τυπικό φορτίο σε ιοντικές ή μοριακές ενώσεις του αντιστοίχως) έως $+5$ (τυπικό φορτίο σε μοριακές ενώσεις του). Το N στο HNO_3 δρα αποκλειστικώς ως οξειδωτικό, εφ' όσον φαινομενικά έχει χάσει όλα τα e^- της εξωτερικής του στιβάδας. Το N στην NH_3 δρα αποκλειστικώς ως αναγωγικό, εφ' όσον φαινομενικά έχει συμπληρώσει την εξωτερική του στιβάδα. Το μοριακό N_2 όπως και το N στα N_2O , NO , N_2O_3 και NO_2 βρίσκονται σε ενδιάμεση οξειδωτική κατάσταση, οπότε δρουν είτε ως οξειδωτικά (παρουσία ισχυρότερου αναγωγικού) και ως αναγωγικά (παρουσία ισχυρότερου οξειδωτικού).

7.1.3. Πίνακας οξειδωτικών και αναγωγικών μέσων

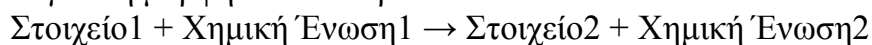
<u>Οξειδωτικό μέσο</u>	Συνθήκες	Ανηγγμένη μορφή	Μεταβολή Α.Ο.
A) Στοιχεία			
X ₂ (F ₂ , Cl ₂ , Br ₂ , I ₂)	Όξινο περιβάλλον	F ⁻¹ , Cl ⁻¹ , Br ⁻¹ , I ⁻¹	0 σε -2 (για 2 άτομα X)
O ₂			0 σε -2 (για 2 άτομα O)
O ₃	Όξινο περιβάλλον		0 σε -2 (για 1 άτομο O)
B) Οξείδια			
CuO, Ag ₂ O, HgO	Όξινο περιβάλλον	Cu ⁰ , Ag ⁰ , Hg ⁰	+1 σε 0 (για τον Ag) +2 σε 0 (για Cu και Hg)
MnO ₂ , PbO ₂ , CrO ₃	Όξινο περιβάλλον	Mn ⁺² , Pb ⁺² , Cr ⁺³	+6 σε +3 (για το Cr) +4 σε +2 (για Mn και Pb)
MnO ₂ , PbO ₂ , CrO ₃		MnO, PbO, Cr ₂ O ₃	+6 σε +3 (για το Cr) +4 σε +2 (για Mn και Pb)
H ₂ O ₂	Όξινο περιβάλλον	H ₂ O	-1 σε -2 (για το O)
SO ₂		S	+4 σε 0 (για το S)
NO ₂		NO	+4 σε +2 (για το N)
Γ) Οξέα			
π. θ. H ₂ SO ₄	Όξινο περιβάλλον	SO ₂	+6 σε +4 (για το S)
αρ. HNO ₃	Όξινο περιβάλλον (4M)	NO	+5 σε +2 (για το N)
π. HNO ₃	Όξινο περιβάλλον (16M)	NO ₂	+5 σε +4 (για το N)
Δ) Άλατα			
KMnO ₄	pH<2	Mn ⁺²	+7 σε +2 (για το Mn)
KMnO ₄	2<pH<12	Mn ⁺⁴	+7 σε +4 (για το Mn)
K ₂ Cr ₂ O ₇	Όξινο περιβάλλον	Cr ⁺³	+6 σε +3 (για 2άτομα Cr)
XO ₃ ⁻¹ (X=Cl, Br, I)	Όξινο περιβάλλον	X ⁻¹ (Cl ⁻¹ , Br ⁻¹ , I ⁻¹)	+5 σε -1 (για το X)
XO ⁻¹ (X=Cl, Br)	Όξινο περιβάλλον	X ⁻¹ (Cl ⁻¹ , Br ⁻¹ , I ⁻¹)	+1 σε -1 (για το X)
Άλατα Fe ⁺³ , Sn ⁺⁴		Άλατα Fe ⁺² , Sn ⁺²	+3 σε +2 (για τον Fe) +4 σε +2 (για τον Sn)

<u>Αναγωγικό μέσο</u>	Συνθήκες	Οξειδωμένη μορφή	Μεταβολή Α.Ο.
Α) Στοιχεία			
M (μέταλλο)	Όξινο περιβάλλον	M^{+n}	0 σε +n (για το μέταλλο)
H		H_2O	0 σε +1 (για τον H)
C	Με π.θ. H_2SO_4 ή π. HNO_3	CO_2	0 σε +4 (για τον C)
S	Με π.θ. H_2SO_4	SO_2	0 σε +4 (για το S)
S	Με αρ. ή π. HNO_3	H_2SO_4	0 σε +6 (για το S)
P	Με π.θ. H_2SO_4 ή αρ. ή π. HNO_3	H_3PO_4	0 σε +5 (για τον P)
I_2	Με π. HNO_3	HIO_3	0 σε +5 (για το I)
Β) Οξείδια			
Cu_2O, FeO	Όξινο περιβάλλον	CuO, Fe_2O_3	+1 σε +2 (για τον Cu) +2 σε +3 (για τον Fe)
SO_2		H_2SO_4	+4 σε +6 (για το S)
P_2O_3		P_2O_5	+3 σε +5 (για το P)
H_2O_2	Όξινο περιβάλλον	O_2	-1 σε 0 (για 2 άτομα O)
CO		CO_2	+2 σε +4 (για το C)
Γ) Βάσεις			
NH_3	Βασικό περιβάλλον	N_2	-3 σε 0 (για 1 άτομο N)
Δ) Οξέα			
HX (X=Cl, Br, I)	Όξινο περιβάλλον	X_2 (Cl_2, Br_2, I_2)	-1 σε 0 (για 1 άτομο X)
H_2S	Όξινο περιβάλλον	S ή SO_2 ή H_2SO_4	-2 σε 0 ή +4 ή +6 (για το S)
H_2SO_3	Όξινο περιβάλλον	H_2SO_4	+4 σε +6 (για το S)
Ε) Άλατα			
X^{-1} σε αλογονούχα άλατα αλκαλίων και αλκαλικών γαιών ($Na^+, K^+, Ca^{+2}, Mg^{+2}$, κλπ.)	Όξινο περιβάλλον (αρ. H_2SO_4)	X_2 (Cl_2, Br_2, I_2)	-1 σε 0 (για 1 άτομο X)
άλατα Fe^{+2}	Όξινο περιβάλλον	άλατα Fe^{+3}	+2 σε +3 (για τον Fe)
άλατα Sn^{+2}	Όξινο περιβάλλον	άλατα Sn^{+4}	+2 σε +4 (για τον Sn)
άλατα Cu^{+1}	Όξινο περιβάλλον	άλατα Cu^{+2}	+1 σε +2 (για τον Cu)
άλατα Hg_2^{+2}	Όξινο περιβάλλον	άλατα Hg^{+2}	+1 σε +2 (για τον Hg)

7.2. Κατηγορίες οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων

7.2.1. Αντιδράσεις απλής αντικαταστάσεως

Η γενική μορφή των αντιδράσεων αυτών είναι:



Διακρίνονται στις παρακάτω κατηγορίες:

α) Αντικατάσταση μετάλλου από μέταλλο

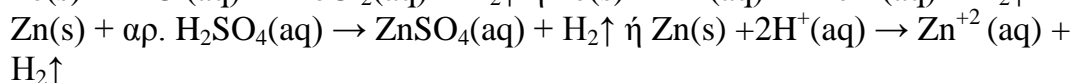
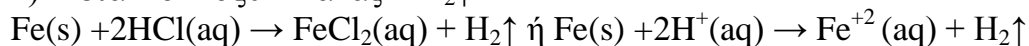
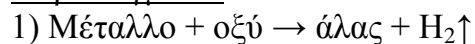
Η αναγωγική ισχύς των μετάλλων σχετίζεται με την ηλεκτροθετικότητά τους. Άρα το στοιχείο1 για να αντικαταστήσει το στοιχείο2 στην ένωσή του πρέπει να είναι ισχυρότερο αναγωγικό δηλαδή πιο ηλεκτροθετικό.

Παρακάτω παρατίθεται πίνακας των συνηθέστερων μετάλλων κατά σειρά μειούμενης αναγωγικής ισχύος:

Li, K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, **H₂**, Bi, Cu, Hg, Ag, Pt, Au.

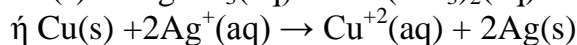
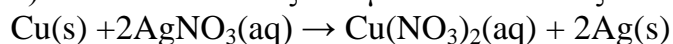
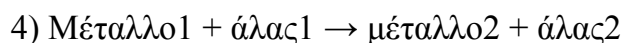
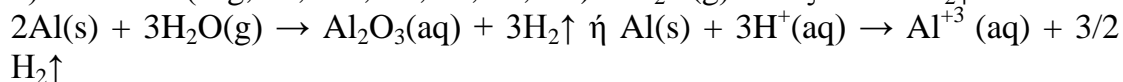
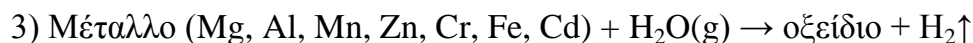
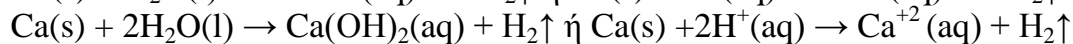
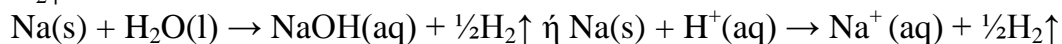
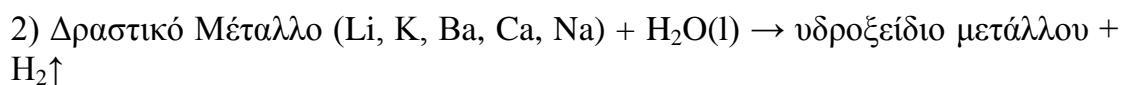
Σύμφωνα με την παραπάνω σειρά κάθε στοιχείο αντικαθιστά οποιοδήποτε επόμενο του.

Παραδείγματα:



Τα οξέα π. H₂SO₄, αρ. HNO₃ και π. HNO₃ δεν δίνουν ποτέ αντίδραση αναγωγής του κατιόντος υδρογόνου τους, διότι τα άτομα S και N είναι ισχυρότερα οξειδωτικά.

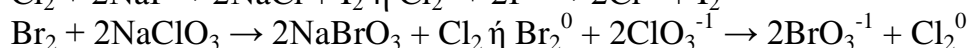
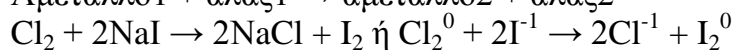
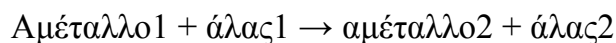
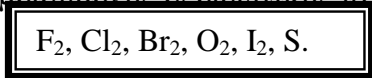
Αν το μέταλλο λαμβάνει περισσότερους του ενός αριθμούς οξειδώσεως, οξειδώνεται στην μικρότερη οξειδωτική του κατάσταση.



β) Αντικατάσταση αμετάλλου από αμέταλλο

Κάθε αμέταλλο για να αντικαταστήσει άλλο αμέταλλο σε ένωση του πρέπει να είναι ισχυρότερο οξειδωτικό αν δράσει οξειδωτικά και ισχυρότερο αναγωγικό αν δράσει αναγωγικά.

Παρακάτω παρατίθεται πίνακας των συνηθέστερων μετάλλων κατά σειρά μειούμενης οξειδωτικής ισχύος:

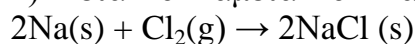


7.2.2. Αντιδράσεις συνθέσεως

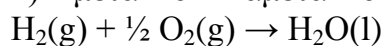
Στις αντιδράσεις αυτές συνδυάζονται δύο σώματα προς σχηματισμό νέου σώματος.

Παραδείγματα:

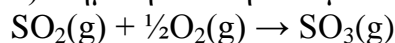
1) Μέταλλο + αμέταλλο \rightarrow άλας



2) Αμέταλλο1 + αμέταλλο2 \rightarrow χημική ένωση



3) Χημική ένωση1 + αμέταλλο \rightarrow χημική ένωση2

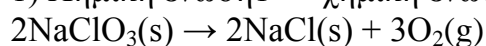


7.2.3. Αντιδράσεις διασπάσεως

Στις αντιδράσεις αυτές χημική ένωση διασπάται προς απλούστερα σώματα, στοιχεία ή χημικές ενώσεις.

Παραδείγματα:

1) Χημική ένωση1 \rightarrow χημική ένωση2 + στοιχείο



2) Χημική ένωση \rightarrow στοιχείο1 + στοιχείο2

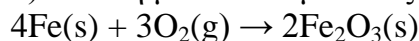


7.2.4. Αντιδράσεις καύσης

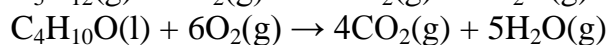
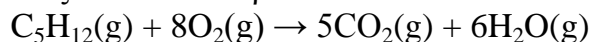
Πρόκειται για την αντίδραση σώματος (στοιχείου ή χημικής ενώσεως) με οξυγόνο με σύγχρονη έκλυση θερμότητας.

Παραδείγματα:

1) Καύση μετάλλων με το οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα

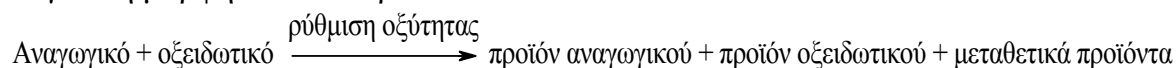


2) Καύση οργανικών ενώσεων με μοριακό οξυγόνο ή οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα. Ο άνθρακας της οργανικής ενώσεως οξειδώνεται σε διοξείδιο του άνθρακα.



7.2.5. Αντιδράσεις πολύπλοκης μορφής

Η γενική μορφή των αντιδράσεων αυτών είναι:



Έτσι η συμπλήρωση μιας οξειδοαναγωγικής αντίδρασης πολύπλοκης μορφής ακολουθεί την παρακάτω πορεία:

- α) Επισήμανση αναγωγικού και οξειδωτικού συστατικού στα αντιδρώντα.
- β) Επιλογή κατάλληλης οξύτητας με προσθήκη οξέος ή βάσης αν κρίνεται αναγκαίο.
- γ) Καταγραφή προϊόντων αναγωγικού και οξειδωτικού συστατικού.
- δ) Καταγραφή άλλων μεταθετικών προϊόντων αν δίνεται η αντίδραση σε μοριακή μορφή.
- ε) Προσθήκη ανάλογου πλήθους μορίων νερού σε όποιο μέλος παρουσιάζει έλλειμμα υδρογόνου ή οξυγόνου.
- στ) Εύρεση συντελεστών με την μέθοδο ημιαντιδράσεων ή την μέθοδο μεταβολής του αριθμού οξείδωσης.

Περιγραφή μεθόδου ημιαντιδράσεων

Σύμφωνα με την μέθοδο αυτή μελετούνται ξεχωριστά η ημιαντίδραση οξείδωσης του αναγωγικού και η ημιαντίδραση αναγωγής του οξειδωτικού και συνδυάζονται έτσι ώστε όσα ηλεκτρόνια αποβάλλονται κατά την οξείδωση να προσλαμβάνονται κατά την αναγωγή.

Πορεία εργασίας:

- α) Καταγραφή ημιαντίδρασης οξείδωσης του αναγωγικού και αναγωγής του οξειδωτικού. Συγκεκριμένα σε κάθε ημιαντίδραση γράφουμε το μόριο ή ιόν που περιέχει το αναγωγικό ή το οξειδωτικό, στο άλλο μέλος συμπληρώνουμε το προϊόν του αναγωγικού ή του οξειδωτικού και τέλος τον αριθμό των ηλεκτρονίων που αποβάλλονται κατά την οξείδωση (στο 2^ο μέλος) ή προσλαμβάνονται κατά την αναγωγή (στο 1^ο μέλος).
- β) Ισοστάθμιση φορτίου και μάζας σε κάθε ημιαντίδραση. Αυτό επιτυγχάνεται με προσθήκη κατάλληλου πλήθους μορίων νερού στο μέλος που υπάρχει έλλειμμα οξυγόνου και στην συνέχεια προσθήκη κατάλληλου πλήθους κατιόντων υδρογόνου στο μέλος που υπάρχει έλλειμμα υδρογόνου. Με την ισοστάθμιση της μάζας ισοσταθμίζεται και το φορτίο.
- γ) Πολλαπλασιάζουμε τις ημιαντιδράσεις με κατάλληλους αριθμητικούς συντελεστές έτσι ώστε ο αριθμός των ηλεκτρονίων που αποβάλλονται και προσλαμβάνονται να εξισωθεί και στις δύο ημιαντιδράσεις.
- δ) Προσθέτουμε τις ημιαντιδράσεις κατά μέλη και αφού απαλείψουμε τα ηλεκτρόνια, προκύπτει η συνολική οξειδοαναγωγική αντίδραση.

Όλα τα μεταθετικά ιόντα δεν συμπεριλαμβάνονται στην έκφραση των παραπάνω αντιδράσεων.

Οι αντιδράσεις πολύπλοκης μορφής θα μελετηθούν με κατηγοριοποίησή τους με βάση το αναγωγικό μέσο.

Περιγραφή μεθόδου μεταβολής του αριθμού οξείδωσης

Πορεία εργασίας:

α) Υπολογίζουμε την μεταβολή αριθμού οξείδωσης αναγωγικού και οξειδωτικού.

β) Οι μεταβολές αυτές τίθενται χιαστί ως συντελεστές στο αναγωγικό και οξειδωτικό, με την μικρότερη δυνατή ακέραια αναλογία τους. Αν το πλήθος των καταγραφέντων ατόμων αναγωγικού ή οξειδωτικού διαφέρει στα δύο μέλη η μεταβολή αριθμού οξείδωσης προκύπτει από τα συμμετέχοντα συστατικά όποιου μέλους επιλέξουμε ως κριτήριο, οπότε στο μέλος αυτό τίθεται και ο παραπάνω συντελεστής. Επίσης αν το αντιδρών αναγωγικό ή οξειδωτικό έχουν και άλλο χημικό ρόλο στην αντίδραση τότε δεν επιλέγονται για τοποθέτηση του εναρκτήριου συντελεστή και αυτός τίθεται στο προϊόν τους.

γ) Στην συνέχεια συμπληρώνουμε τους υπόλοιπους συντελεστές με την εξής σειρά προτεραιότητας: συντελεστές αναγωγικού και οξειδωτικού στο μη συμπληρωμένο μέλος, συντελεστές μεταθετικών μετάλλων, συντελεστές αυτούσια μεταφερόμενων πολυατομικών ιόντων στο δεύτερο μέλος και τέλος συντελεστές υδρογόνου.

δ) Ελέγχουμε την ορθότητα της τελικής αντιδράσεως με καταμέτρηση των ατόμων οξυγόνου και στα δύο μέλη.

7.2.6. Εφαρμογές αντιδράσεων πολύπλοκης μορφής

7.2.6.1. Αναγωγική δράση στοιχείων

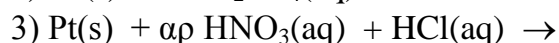
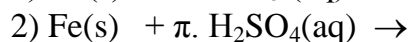
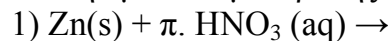
α) αναγωγική δράση μετάλλων

Αν το μέταλλο λαμβάνει περισσότερους του ενός αριθμούς οξειδώσεως οξειδώνεται στην μεγαλύτερη οξειδωτική του κατάσταση.

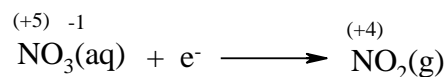
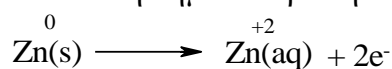
β) αναγωγική δράση αμετάλλων

Παραδείγματα

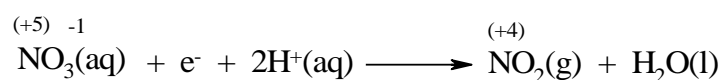
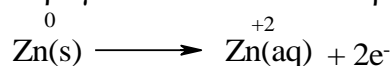
Να συμπληρωθούν οι παρακάτω αντιδράσεις με την μέθοδο ημιαντιδράσεων και την μέθοδο μεταβολής αριθμού οξείδωσης.



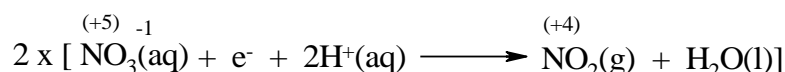
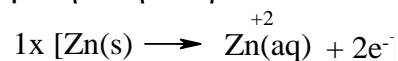
1) Για την μέθοδο ημιαντιδράσεων γράφουμε την ημιαντίδραση οξείδωσης του Zn και την ημιαντίδραση αναγωγής του νιτρικού ιόντος:



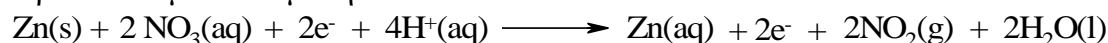
Ισοσταθμίζουμε προσθέτοντας μόρια νερού όπου λείπει οξυγόνο και ιόντα υδρογόνου όπου λείπει υδρογόνο, εφ' όσον απαιτείται ισοστάθμιση:



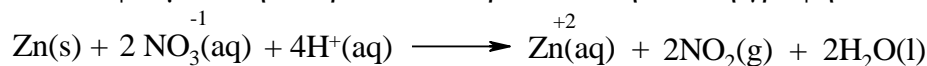
Πολλαπλασιάζουμε τις ημιαντιδράσεις χιαστί ώστε όταν προστεθούν κατά μέλη τα ηλεκτρόνια να απαλειφθούν:



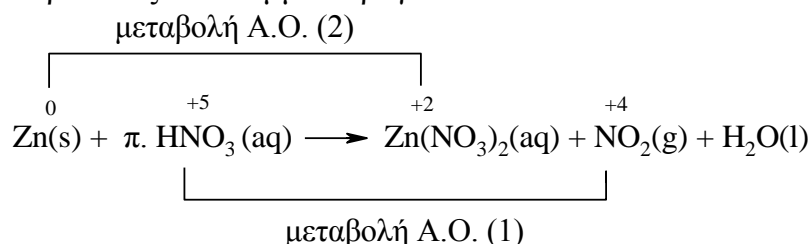
Προσθέτουμε κατά μέλη:



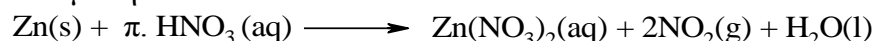
Απαλείφουμε τα ηλεκτρόνια και προκύπτει η τελική γραφή:



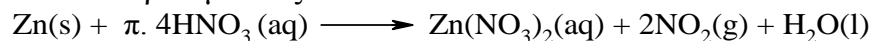
Για την μέθοδο μεταβολής του αριθμού οξείδωσης γράφουμε την αντίδραση και σημειώνουμε την μεταβολή του αριθμού οξείδωσης για αναγωγικό και οξειδωτικό. Επίσης προσθέτουμε μόρια νερού στο δεύτερο μέλος που παρουσιάζει έλλειμμα υδρογόνου.



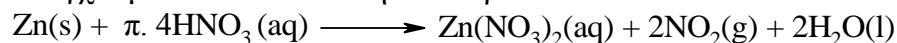
Θέτουμε την μεταβολή (2) του αναγωγικού ως συντελεστή στο προϊόν του οξειδωτικού, διότι το π. HNO₃ τίθεται σε περίσσεια, οπότε δρα και ως οξύ. Η μεταβολή (1) του οξειδωτικού διατηρεί τον συντελεστή του Zn μονάδα και στα δύο μέλη.



Ελέγχουμε τον συντελεστή του π. HNO₃ (aq), από το πλήθος των ατόμων N του δευτέρου μέλους.

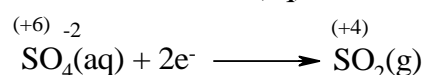
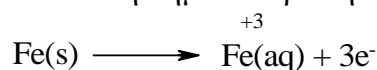


Ελέγχουμε τον συντελεστή του νερού.

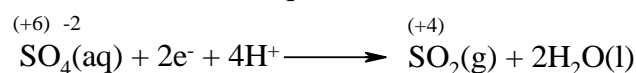
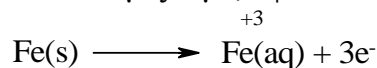


Τέλος επιβεβαιώνουμε μετρώντας τα άτομα οξυγόνου και στα δύο μέλη.

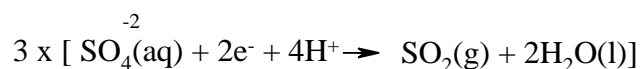
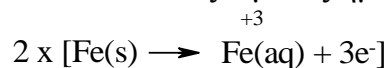
2) Για την μέθοδο ημιαντιδράσεων γράφουμε την ημιαντίδραση οξείδωσης του Fe και την ημιαντίδραση αναγωγής του θειϊκού ιόντος:



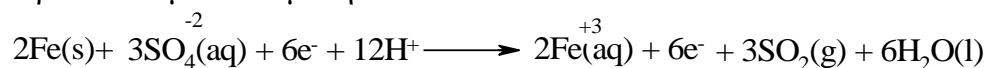
Ισοσταθμίζουμε, εφ' όσον απαιτείται ισοστάθμιση:



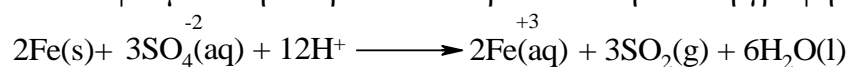
Πολλαπλασιάζουμε τις ημιαντιδράσεις με κατάλληλο συντελεστή:



Προσθέτουμε κατά μέλη:

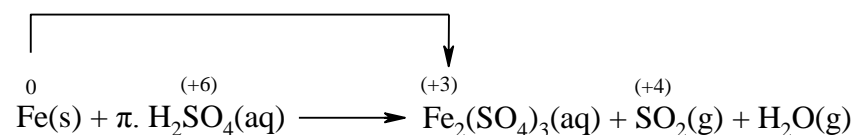


Απαλείφουμε τα ηλεκτρόνια και προκύπτει η τελική γραφή:

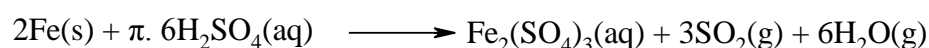


Για την μέθοδο μεταβολής του αριθμού οξείδωσης έχουμε:

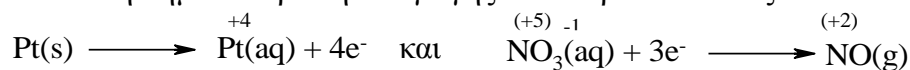
μεταβολή Α.Ο. (6)



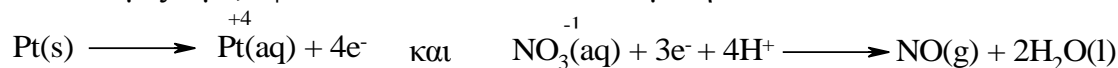
μεταβολή Α.Ο. (2)



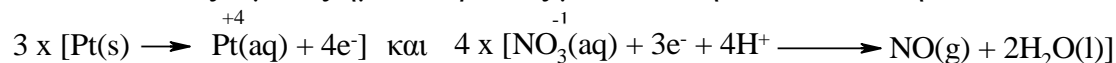
3) Για την μέθοδο ημιαντιδράσεων γράφουμε την ημιαντίδραση οξείδωσης του Pt και την ημιαντίδραση αναγωγής του νιτρικού ιόντος:



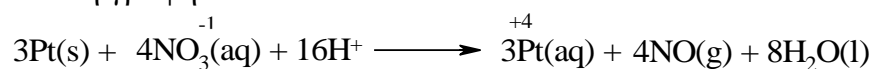
Ισοσταθμίζουμε, εφ' όσον απαιτείται ισοστάθμιση:



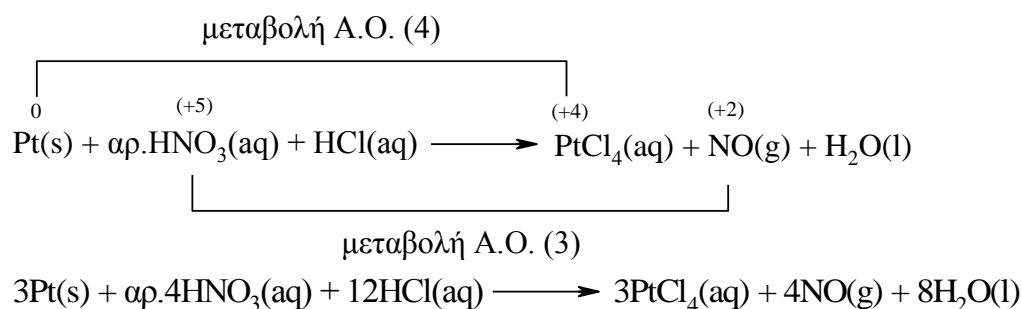
Πολλαπλασιάζουμε τις ημιαντιδράσεις με κατάλληλο συντελεστή:



Προσθέτουμε κατά μέλη και απαλείφουμε τα ηλεκτρόνια οπότε προκύπτει η τελική γραφή:



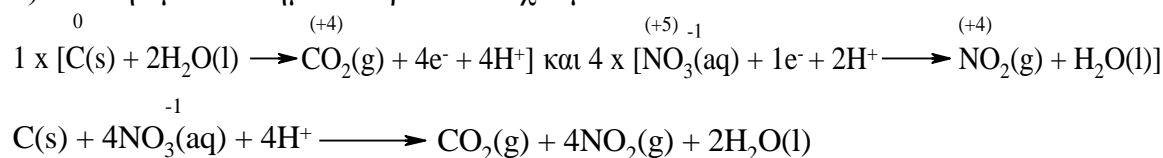
Για την μέθοδο μεταβολής του αριθμού οξείδωσης έχουμε:



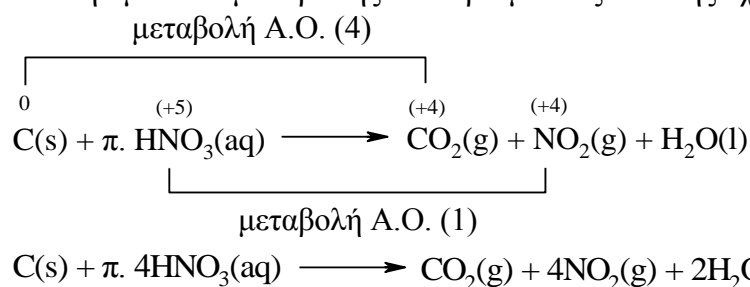
Να συμπληρωθούν οι παρακάτω αντιδράσεις με την μέθοδο ημιαντιδράσεων και την μέθοδο μεταβολής αριθμού οξείδωσης.

- 1) $\text{C(s)} + \pi. \text{HNO}_3(\text{aq}) \rightarrow$
- 2) $\text{P(s)} + \text{αρ. HNO}_3(\text{aq}) \rightarrow$
- 3) $\text{S(s)} + \text{αρ. HNO}_3(\text{aq}) \rightarrow$

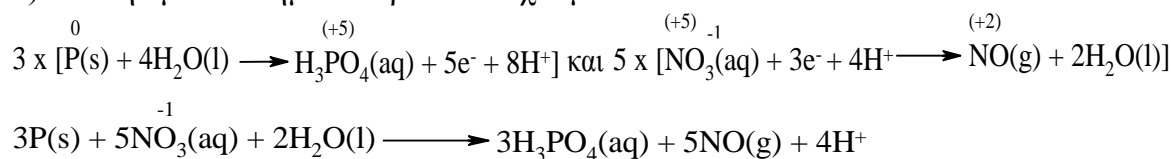
1) Για την μέθοδο ημιαντιδράσεων έχουμε:



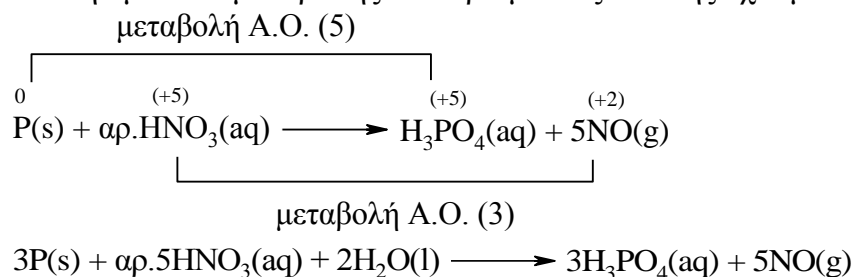
Για την μέθοδο μεταβολής του αριθμού οξείδωσης έχουμε:



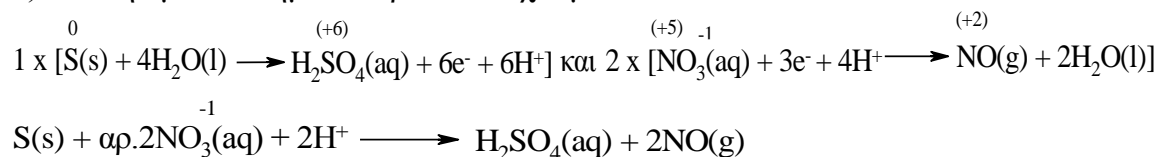
2) Για την μέθοδο ημιαντιδράσεων έχουμε:



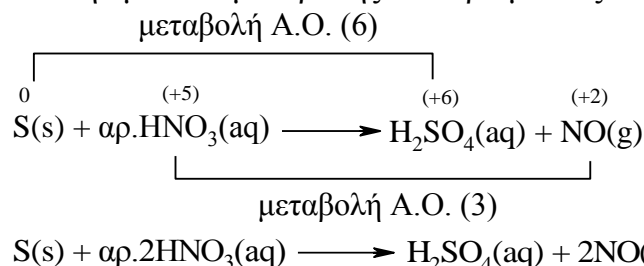
Για την μέθοδο μεταβολής του αριθμού οξείδωσης έχουμε:



3) Για την μέθοδο ημιαντιδράσεων έχουμε:



Για την μέθοδο μεταβολής του αριθμού οξείδωσης έχουμε:



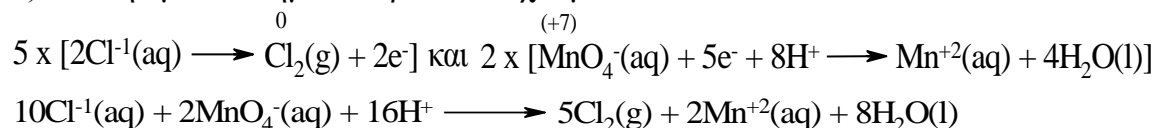
7.2.6.2. Αναγωγική δράση μη οξυγονούχων οξέων

Τα οξέα HCl, HBr, HI και H₂S είναι ισχυρά αναγωγικά όπου τα ιόντα Cl⁻, Br⁻, I⁻ και S⁻² ανάγονται σε μοριακά Cl₂, Br₂, I₂ και στοιχειακό S αντιστοίχως.

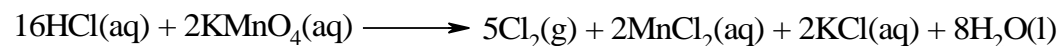
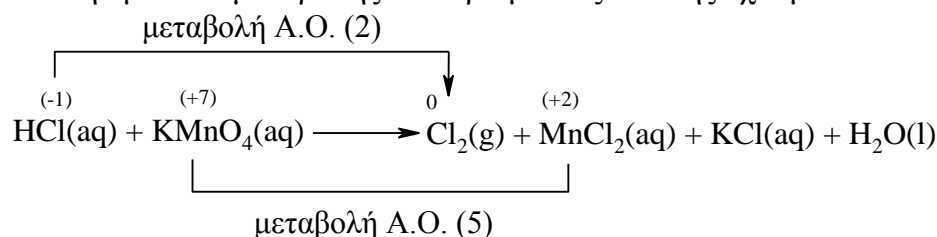
Να συμπληρωθούν οι παρακάτω αντιδράσεις με την μέθοδο ημιαντιδράσεων και την μέθοδο μεταβολής αριθμού οξείδωσης.

- 1) HCl + KMnO₄ →
- 2) HI + K₂Cr₂O₇ →

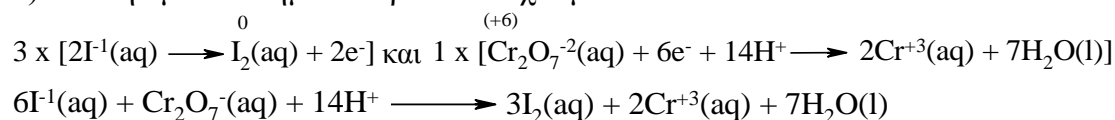
1) Για την μέθοδο ημιαντιδράσεων έχουμε:



Για την μέθοδο μεταβολής του αριθμού οξείδωσης έχουμε:

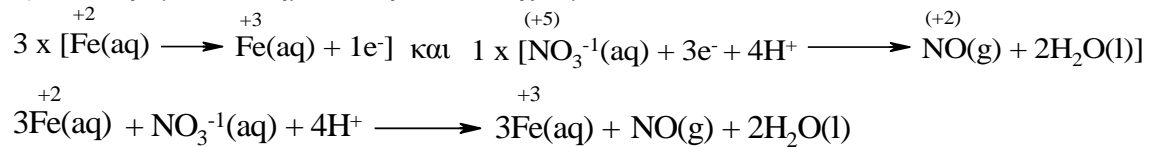


2) Για την μέθοδο ημιαντιδράσεων έχουμε:

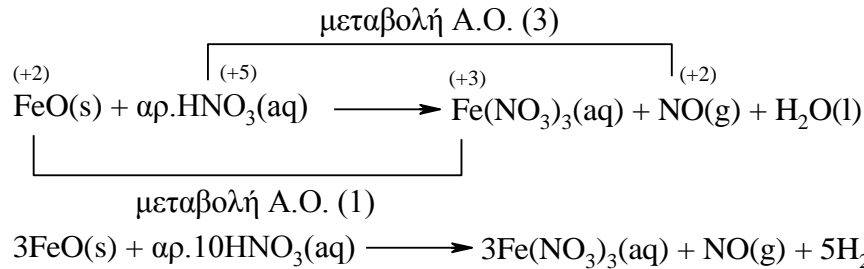


Για την μέθοδο μεταβολής του αριθμού οξείδωσης έχουμε:

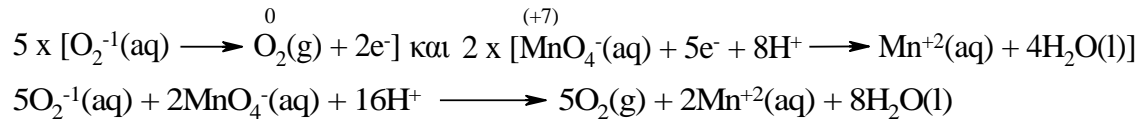
1) Για την μέθοδο ημιαντιδράσεων έχουμε:



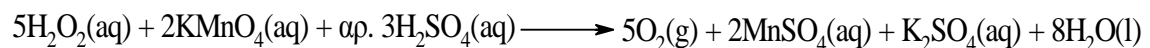
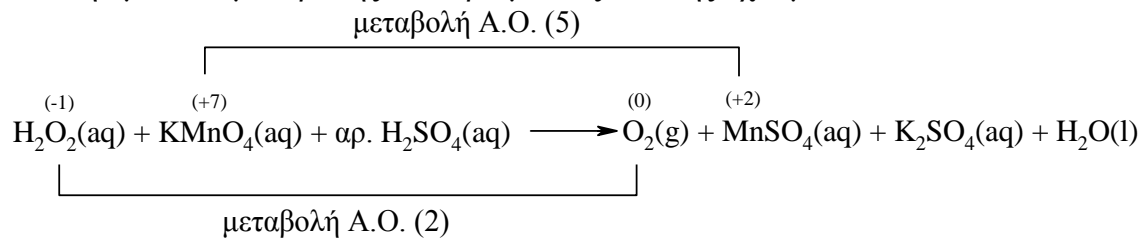
Για την μέθοδο μεταβολής του αριθμού οξείδωσης έχουμε:



2) Για την μέθοδο ημιαντιδράσεων έχουμε:



Για την μέθοδο μεταβολής του αριθμού οξείδωσης έχουμε:



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΑΘΡΟΙΣΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

8.1. Γενικά

Αθροιστικές ή προσθετικές ή αριθμητικές ιδιότητες διαλυμάτων ορίζονται οι ιδιότητες που οι τιμές τους εξαρτώνται από τη συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας μοριακής ή ιοντικής σε ορισμένη ποσότητα διαλύτη, είναι δε ανεξάρτητες από την φύση της ουσίας. Έτσι διαλύματα ίδιας συγκεντρώσεως στον ίδιο διαλύτη εμφανίζουν ίδιες τιμές αθροιστικών ιδιοτήτων. Αθροιστικές ιδιότητες είναι οι εξής: η ελάττωση της τάσεως ατμών, η ανύψωση του σημείου ζέσεως, η ταπείνωση του σημείου πήξεως και η οσμωτική πίεση.

Οι αθροιστικές ιδιότητες ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων παρουσιάζουν μεγαλύτερες τιμές σε αντιστοιχία με μη ηλεκτρολυτικά διαλύματα ίδιας συγκεντρώσεως διαλύσεως. Κατ' αρχήν θα μελετηθούν οι αθροιστικές ιδιότητες μη ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων.

8.2. Ελάττωση της τάσεως ατμών – Νόμος Raoult

Όταν η κινητική ενέργεια των μορίων πτητικών υγρών, κατά την κίνησή τους από το εσωτερικό προς την επιφάνεια του υγρού, υπερβεί την δυναμική ενέργειά τους λόγω της έλξης της υγρής φάσης επιτυγχάνεται μετάβαση αυτών στην αέρια φάση προς σχηματισμό ατμού. Ο βαθμός εξατμίσεως των μορίων είναι ανάλογος προς τη θερμοκρασία, οπότε σε υψηλές θερμοκρασίες λόγω αυξήσεως της κινητικής ενέργειας των μορίων, το ποσοστό των μορίων που μεταβαίνουν στην αέρια κατάσταση αυξάνεται. Σε περίπτωση που το υγρό βρίσκεται σε κλειστό δοχείο τα μόρια του ατμού αφ' ενός ασκούν πίεση στην επιφάνεια του υγρού και αφ' ετέρου ορισμένα από αυτά συγκρούμενα με τα μόρια της επιφάνειας του υγρού συγκρατούνται από αυτά και επανέρχονται στην υγρή φάση. Κάποια στιγμή αποκαθίσταται δυναμική ισορροπία μεταξύ του ατμού και της επιφάνειας του υγρού, όπου οι ταχύτητες εξατμίσεως και συμπυκνώσεως των μορίων εξισώνονται. Η ποσότητα του ατμού κατά την αποκατάσταση της ισορροπίας καθίσταται μέγιστη, οπότε ο ατμός χαρακτηρίζεται κορεσμένος η δε πίεση που ασκεί στην επιφάνεια του υγρού ονομάζεται τάση ατμών. Η τάση ατμών εξαρτάται από τη φύση του υγρού και από τη θερμοκρασία.

Κατ' αναλογία σε ορισμένα στερεά λόγω του φαινομένου της εξαχνώσεως παρατηρείται ανάλογο φαινόμενο αποκαταστάσεως δυναμικής ισορροπίας μεταξύ κορεσμένου ατμού και επιφάνειας στερεού. Η τάση ατμών στερεού λαμβάνει εν γένει μικρότερες τιμές.

Κατά τη διάλυση σε καθαρό πτητικό υγρό ουσίας μη πτητικής (με αμελητέα τάση ατμών) παρατηρείται ελάττωση της τάσης ατμών του υγρού. Αυτό οφείλεται στο ότι τα διαλυμένα μόρια της μη πτητικής ουσίας καταλαμβάνουν μέρος της επιφάνειας του υγρού περιορίζοντας το φαινόμενο της εξατμίσεως του υγρού και μειώνοντας έτσι την ποσότητα του παραγομένου ατμού άρα και την τάση ατμών. Η τάση ατμών του διαλύτη σε διάλυμα μη πτητικής ουσίας

εξαρτάται από το γραμμομοριακό κλάσμα της ουσίας στο διάλυμα. Η μαθηματική έκφραση για τον υπολογισμό της ελάττωσης της τάσης ατμών διατυπώθηκε από τον Γάλλο χημικό François Marie Raoult και αναφέρεται ως νόμος Raoult. Σύμφωνα με αυτόν αν σε πτητικό διαλύτη διαλυθεί μη πτητική και μη ηλεκτρολυτική ουσία, τότε ο λόγος της τάσης ατμών του καθαρού διαλύτη στο διάλυμα (P) προς την τάση ατμών του καθαρού διαλύτη (P_o) ισούται με το γραμμομοριακό κλάσμα του διαλύτη στο διάλυμα. Συγκεκριμένα ισχύουν οι σχέσεις:

$$P / P_o = N / (N+n) = X_{\Delta} \text{ και } P = P_o X_{\Delta} \quad (1)$$

Όπου N = moles διαλύτη, n = moles διαλυμένης ουσίας και X_{Δ} = γραμμομοριακό κλάσμα του διαλύτη στο διάλυμα

Από τη σχέση (1) μπορούμε να υπολογίσουμε την ελάττωση της τάσης ατμών $\Delta P = P_o - P$, όπως και την σχετική ελάττωση της τάσης ατμών $\Delta P_{\sigma\chi} = \Delta P / P_o$.

$P / P_o = N / (N+n)$ οπότε από τις ιδιότητες των αναλογιών έχουμε:

$$-P / P_o = -N / (N+n) \text{ και } (P_o - P) / P_o = (N+n - N) / (N+n)$$

$$\text{και } (P_o - P) / P_o = n / (N+n)$$

$$\text{Άρα } \Delta P = P_o - P = P_o n / (N+n) = P_o X_{\Delta o} \quad (2)$$

$$\text{και } \Delta P_{\sigma\chi} = \Delta P / P_o = n / (N+n) = X_{\Delta o} \quad (3)$$

Όπου $n / (N+n) = X_{\Delta o}$ = γραμμομοριακό κλάσμα της ουσίας στο διάλυμα.

Παρατηρήσεις

1) Για πολύ αραιά διαλύματα $N+n \approx N$ οπότε η (3) απλοποιείται στην μορφή:

$$\Delta P_{\sigma\chi} = \Delta P / P_o = n / N \quad (4)$$

2) Σε περίπτωση διαλυμάτων που προκύπτουν από την ανάμιξη περισσοτέρων πτητικών ουσιών, εφαρμόζεται ο νόμος Raoult για κάθε πτητικό συστατικό ξεχωριστά. Τα διαλύματα αυτά χαρακτηρίζονται ως ιδανικά και η ολική τάση ατμών πάνω από το διάλυμα ισούται με το άθροισμα των μερικών τάσεων ατμών. Έτσι για ιδανικό διάλυμα δύο πτητικών υγρών A και B ισχύει:

$$P_A = P_{oA} X_A \text{ και } P_B = P_{oB} X_B \text{ οπότε } P = P_A + P_B$$

Όπου X_A , X_B = γραμμομοριακά κλάσματα των A και B στο διάλυμα

και P_{oA} , P_{oB} = τάση ατμών των καθαρών υγρών A και B.

8.3. Ανύψωση του σημείου ζέσεως και ταπείνωση του σημείου πήξεως

Σημείο ζέσεως ή σημείο βρασμού καθαρού υγρού ορίζεται ως η θερμοκρασία κατά την οποία η τάση ατμών του υγρού εξισώνεται με την ατμοσφαιρική πίεση οπότε επιτυγχάνεται ποσοτική μετάβαση του υγρού στην αέρια φάση. Καθ' όλη τη διάρκεια της ζέσεως η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή και εξαρτάται από τη φύση του καθαρού υγρού και από την ατμοσφαιρική πίεση.

Το σημείο ζέσεως καθαρού υγρού που αντιστοιχεί στη μέση ατμοσφαιρική πίεση 1 atm στην επιφάνεια της θάλασσας χαρακτηρίζεται ως κανονικό σημείο ζέσεως.

Κατά τη διάλυση μιας μη πτητικής και μη ηλεκτρολυτικής ουσίας σε ορισμένο διαλύτη ελαττώνεται η τάση ατμών του διαλύτη οπότε απαιτείται ισχυρότερη θέρμανση για να εξισωθεί η τάση ατμών με την ατμοσφαιρική πίεση και να γίνει έναρξη βρασμού. Άρα παρατηρείται ανύψωση του σημείου ζέσεως. Η ανύψωση του σημείου ζέσεως (ΔT_b), η οποία είναι αθροιστική ιδιότητα, ισούται με τη διαφορά του σημείου ζέσεως του διαλύματος μείον το σημείο ζέσεως του καθαρού διαλύτη και για αραιά διαλύματα είναι ανάλογη προς τη γραμμομοριακότητα (molality) του διαλύματος..

Σημείο πήξεως καθαρού υγρού ορίζεται ως η θερμοκρασία κατά την οποία το καθαρό υγρό κρυσταλλώνεται και μεταβαίνει ποσοτικά στην στερεά φάση εξαρτάται δε μόνο από τη φύση του καθαρού υγρού.

Κατ' αναλογία με τα παραπάνω κατά τη διάλυση μιας μη ηλεκτρολυτικής ουσίας ανεξαρτήτου πτητικότητας σε ορισμένο διαλύτη παρατηρείται ταπείνωση του σημείου πήξεως του διαλύτη. Απαιτείται δηλαδή ισχυρότερη ψύξη ώστε τα μόρια του διαλύτη να κρυσταλλωθούν και να αποβληθούν από το διάλυμα. Η ταπείνωση του σημείου πήξεως (ΔT_f), η οποία είναι αθροιστική ιδιότητα, ισούται με τη διαφορά του σημείου πήξεως του καθαρού διαλύτη μείον το σημείο πήξεως του διαλύματος και για αραιά διαλύματα είναι επίσης ανάλογη προς τη γραμμομοριακότητα (molality) του διαλύματος.

Συγκεκριμένα ισχύουν οι σχέσεις:

$$\Delta T_b = K_b \cdot c_m \quad (5)$$

$$\Delta T_f = K_f \cdot c_m \quad (6)$$

Όπου

c_m είναι η molality του διαλύματος η οποία εκφράζει τα moles της διαλυμένης ουσίας ανά 1kg διαλύτη.

K_b είναι η σταθερά ανύψωσης του σημείου ζέσεως και εκφράζει τη μοριακή ανύψωση του σημείου ζέσεως του διαλύτη, δηλαδή την ανύψωση του σημείου ζέσεως του διαλύτη κατά τη διάλυση 1 mol μη πτητικής και μη ηλεκτρολυτικής ουσίας σε 1kg διαλύτη.

K_f είναι η σταθερά ταπείνωσης του σημείου πήξεως και εκφράζει τη μοριακή ταπείνωση του σημείου πήξεως του διαλύτη, δηλαδή την ταπείνωση του σημείου πήξεως του διαλύτη κατά τη διάλυση 1 mol μη ηλεκτρολυτικής ουσίας σε 1kg διαλύτη.

Οι σταθερές K_b και K_f λέγονται αντιστοίχως ζεσεοσκοπική και κρυσκοπική σταθερά και εξαρτώνται μόνο από τη φύση του διαλύτη.

Οι σχέσεις (5) και (6) βρίσκουν εφαρμογή για τον υπολογισμό του MB της μη ηλεκτρολυτικής διαλυμένης ουσίας. Συγκεκριμένα ο υπολογισμός του MB από την ανύψωση του σημείου ζέσεως ονομάζεται ζεσεοσκοπία και από την ταπείνωση του σημείου πήξεως ονομάζεται κρυσκοπία. Συγκεκριμένα ισχύουν οι σχέσεις:

$$\Delta T_b = K_b \cdot c_m \text{ και } \Delta T_b = K_b \cdot m_{\Delta O} \cdot 1000 / m_{\Delta} \cdot MB_{\Delta O} \text{ οπότε}$$

$$MB_{\Delta O} = K_b \cdot m_{\Delta O} \cdot 1000 / \Delta T_b \cdot m_{\Delta} \quad (7)$$

Επίσης $\Delta T_f = K_f \cdot c_m$ και $\Delta T_f = K_f \cdot m_{\Delta O} \cdot 1000 / m_{\Delta} \cdot MB_{\Delta O}$ οπότε
 $MB_{\Delta O} = K_b \cdot m_{\Delta O} \cdot 1000 / \Delta T_f \cdot m_{\Delta}$ (8)

Παρατήρηση

Για αραιά διαλύματα δύο ή περισσότερων μη ηλεκτρολυτικών διαλυμένων ουσιών η ανύψωση του σημείου ζέσεως και η ταπείνωση του σημείου πήξεως θα προκύπτουν από το άθροισμα των επιμέρους μεταβολών ΔT από κάθε διαλυμένη ουσία:

$$\Delta T = \Delta T_1 + \Delta T_2 + \dots = K \cdot 1000 / m_{\Delta} \cdot [(m_{\Delta O} / MB_{\Delta O})_1 + (m_{\Delta O} / MB_{\Delta O})_2 + \dots]$$

Όπου $\Delta T = \Delta T_b$ ή ΔT_f και $K = K_b$ ή K_f

8.4. Ώσμωση – Ώσμωτική πίεση

Ως ημιπερατή μεμβράνη ορίζεται κάθε μεμβράνη η οποία επιτρέπει την διέοδο μέσω αυτής μορίων μικρού μόνο μεγέθους, που είναι συνήθως τα μόρια των διαλυτών. Αν λοιπόν μέσα σε δοχείο δύο διαλύματα ίδιας διαλυμένης ουσίας, διαφορετικών συγκεντρώσεων, διαχωρίζονται μέσω ημιπερατής μεμβράνης, τότε μόρια του διαλύτη διαχέονται μέσω της μεμβράνης και προς τις δύο κατευθύνσεις αλλά με διαφορετικές ταχύτητες μέχρι να εξισωθούν οι συγκεντρώσεις των δύο διαλυμάτων. Το φαινόμενο αυτό χαρακτηρίζεται ως ώσμωση.

Ώσμωση ονομάζεται το φαινόμενο της διαχύσεως μορίων διαλύτη μέσω ημιπερατής μεμβράνης από διάλυμα μικρότερης συγκεντρώσεως σε διάλυμα μεγαλύτερης συγκεντρώσεως, ώστε να εξισωθούν οι συγκεντρώσεις των δύο διαλυμάτων. Τότε αποκαθίσταται δυναμική ισορροπία και διαχέεται μέσω τα μεμβράνης ίδιος αριθμός μορίων διαλύτη ανά χρονική μονάδα και προς τις δύο κατευθύνσεις.

Όταν λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της ώσμωσης το αραιότερο σε συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας διάλυμα χαρακτηρίζεται ως υποτονικό και το πυκνότερο ως υπερτονικό.

Σε περίπτωση που η ώσμωση εξελίσσεται μεταξύ καθαρού διαλύτη και διαλύματος δεν επιτυγχάνεται ποτέ εξίσωση συγκεντρώσεων και η διαδικασία καταλήγει σε υποκατάσταση ισορροπίας λόγω αυξήσεως της υδροστατικής πίεσεως εφ' όσον το σύστημα περιέχεται σε κλειστό δοχείο.

Ώσμωτική πίεση Π διαλύματος διαχωριζομένου μέσω ημιπερατής μεμβράνης από διαλύτη ή αραιότερο διάλυμα ονομάζεται η πίεση η οποία πρέπει να εφαρμοσθεί στο διάλυμα ώστε να σταματήσει η ώσμωση χωρίς να αυξηθεί περαιτέρω ο όγκος του πυκνότερου διαλύματος.

Διαλύματα που εμφανίζουν ίδια ωσμωτική πίεση χαρακτηρίζονται ως ισοτονικά διαλύματα. Έτσι διάλυμα NaCl 0,9% w/v (φυσιολογικός ορός) είναι ισοτονικό με το αίμα.

Η ωσμωτική πίεση είναι αθροιστική ιδιότητα διαλύματος και ορίζεται σύμφωνα με το νόμο Van' t Hoff κατόπιν της παρατηρήσεως ότι υπάρχουν αναλογίες μεταξύ των νόμων των αερίων και των αραιών διαλυμάτων. Συγκεκριμένα η ωσμωτική πίεση είναι ανάλογη προς τη συγκέντρωση (mol/L)

του διαλύματος για δεδομένη θερμοκρασία και ανάλογη προς την απόλυτη θερμοκρασία (T) για δεδομένη συγκέντρωση.

$\Pi = c \cdot R \cdot T$ οπότε $\Pi = (n/V) \cdot R \cdot T$ και τελικώς

$\Pi \cdot V = n \cdot R \cdot T$ ή $\Pi \cdot V = (m/MB) \cdot R \cdot T$

όπου $n = \text{moles}$ διαλυμένης ουσίας σε όγκο διαλύματος V και σε απόλυτη θερμοκρασία T .

Οι μονάδες των μεγεθών που αναφέρονται στις παραπάνω εξισώσεις είναι:

P: atm

V: L

T = ($\theta + 273$) K

m: g

MB: g/mol

R = 0,082 atm·L/mol·K

Με βάση τα παραπάνω η οσμωτική πίεση αραιού μοριακού διαλύματος είναι ίση προς την πίεση που θα ασκούσε η διαλυμένη ουσία αν βρισκόταν σε αέρια κατάσταση και κατελάμβανε όγκο ίσο προς τον όγκο του διαλύματος στην ίδια θερμοκρασία.

8.4.1 Βιολογική σημασία της ώσμωσης

Το φαινόμενο της ώσμωσης παίζει σημαντικό ρόλο σε διάφορα βιολογικά φαινόμενα. Θα αναφερθούμε ειδικώς στην φυσιολογία του κυττάρου, η μεμβράνη του οποίου είναι ημιπερατή. Έτσι αν το κύτταρο βρίσκεται εντός διαλύματος ισοτονικού προς αυτό το υδατικό διάλυμα εντός του κυττάρου παραμένει σταθερό. Αν βρεθεί εντός υποτονικού διαλύματος δηλαδή διαλύματος μικρότερης οσμωτικής πίεσης από αυτής του διαλύματος του κυττάρου τότε μόρια νερού θα διαχυθούν από το διάλυμα εντός του κυττάρου διαμέσου της ημιπερατής μεμβράνης, οπότε το κύτταρο θα διογκωθεί, φαινόμενο που ονομάζεται διάρρηξη ή σπάργωση του κυττάρου και το οποίο οδηγεί στην καταστροφή του. Η διάρρηξη των ερυθρών αιμοσφαιρίων ονομάζεται αιμόλυση. Αντιθέτως αν το κύτταρο βρεθεί εντός υπερτονικού διαλύματος τότε μόρια νερού θα διαχυθούν από το κύτταρο προς το διάλυμα διαμέσου της κυτταρικής μεμβράνης, οπότε το κύτταρο θα συρρικνωθεί, φαινόμενο το οποίο ονομάζεται πλασμόλυση.

8.5 Εφαρμογή αθροιστικών ιδιοτήτων σε διαλύματα ηλεκτρολυτών

Σε διαλύματα ηλεκτρολυτών (οξέων, βάσεων και αλάτων) οι προσθετικές ιδιότητες είναι μεγαλύτερες σε σχέση με αυτές των μοριακών διαλυμάτων ίδιας αρχικής συγκεντρώσεως διαλύσεως λόγω των φαινομένων διαστάσεως ή ιοντισμού των ηλεκτρολυτών σε ιόντα, τα οποία αυξάνουν το πλήθος των εν διαλύσει σωματιδίων οπότε και τη συγκέντρωση του διαλύματος.

8.6 Κολλοειδή διαλύματα

Κολλοειδή διαλύματα ονομάζονται συστήματα διασποράς στα οποία η διαλυμένη ουσία έχει μοριακές διαστάσεις 10^{-7} έως 10^{-6} cm και διασπείρεται σε όλο τον όγκο του διαλύματος. Η διαλυμένη ουσία των κολλοειδών διαλυμάτων

μπορεί να αποτελείται από συσσωματώματα μορίων τα οποία ονομάζονται μικκύλια ή να είναι ουσία μεγαλομοριακή όπως πολυσακχαρίτης ή πρωτεΐνη ή πολυμερές ή τέλος να αποτελείται απ[ό μικροκρυστάλλους.

Τα είδη των κολλοειδών διαλυμάτων αναλόγως με τη φυσική κατάσταση του μέσου διασποράς η διαλύτη διακρίνονται σε αερολύματα (αιθαλομίχλη, καπνός), υδρολύματα (μαγιονέζα, αφρός, κλπ.) και στερεολύματα (ζελέ, ελαφρόπετρα, κλπ.).

Τα υδρολύματα διακρίνονται σε λυόφιλα και λυόφοβα.

Ως λυόφιλα (ή υδρόφιλα όταν το μέσο διασποράς είναι το νερό) ονομάζονται τα κολλοειδή στα οποία αναπτύσσονται ισχυρές διαμοριακές έλξεις μεταξύ των μορίων της διασπαρμένης φάσης (διαλυμένης ουσίας) και των μορίων του μέσου διασποράς (διαλύτη). Τα λυόφιλα λαμβάνουν εύκολα την κολλοειδή κατάσταση και δύσκολα την εγκαταλείπουν. Διάλυμα ζελατίνης σε νερό είναι υδρόφιλο κολλοειδές, όπου τα μόρια της ζελατίνης έλκονται ισχυρά από τα μόρια του νερού με δεσμό υδρογόνου.

Ως λυόφοβα (ή υδρόφοβα όταν το μέσο διασποράς είναι το νερό) ονομάζονται τα κολλοειδή στα οποία στα οποία δεν αναπτύσσονται διαμοριακές έλξεις μεταξύ των μορίων της διασπαρμένης φάσης και των μορίων του μέσου διασποράς. Τα λυόφιλα λαμβάνουν δύσκολα την κολλοειδή κατάσταση και εύκολα την εγκαταλείπουν, πρόκειται δηλαδή για ασταθή διαλύματα.

8.6.1 Ιδιότητες κολλοειδών διαλυμάτων

α) Τα κολλοειδή διαλύματα εμφανίζουν μεγάλο ιξώδες, μεγάλη προσροφητική ικανότητα και μικρές τιμές αθροιστικών ιδιοτήτων.

β) Τα σωματίδια της διαλυμένης ουσίας εντός του κολλοειδούς διαλύματος εκτελούν συνεχή και άτακτη κίνηση (κίνηση Brown).

γ) Αν τα σωματίδια της διαλυμένης ουσίας εντός του κολλοειδούς διαλύματος είναι ομωνύμως φορτισμένα αποφεύγεται η συσσωμάτωση και καταβύθισή τους λόγω βαρύτητας, γεγονός που τους προσδίδει μεγάλη σταθερότητα. Η διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος μέσα από το παραπάνω κολλοειδές διάλυμα έχει ως αποτέλεσμα τα ομωνύμως φορτισμένα σωματίδια να κατευθυνθούν προς τον ετερόνυμο πόλο και να αποφορτισθούν.

δ) Κροκίδωση ή θρόμβωση ονομάζεται η συσσωμάτωση, καταβύθιση των σωματιδίων της διασπαρμένης φάσης και ο αποχωρισμός της από το μέσο διασποράς, προς καταστροφή της κολλοειδούς καταστάσεως, επέρχεται δε με θέρμανση του κολλοειδούς ή με ηλεκτροφόρηση ή με προσθήκη ισχυρού ηλεκτρολύτη.

ε) Η θολότητα των κολλοειδών διαλυμάτων οφείλεται στο σκεδασμό του φωτός από τα σωματίδια του κολλοειδούς (φαινόμενο Tyndall).

8.6.2 Εφαρμογές κολλοειδών διαλυμάτων

α) Στην χημεία

Έχουν εφαρμογές στην βαφή των υφασμάτων, στα γαλακτώματα στα αεροζόλ, κλπ.

β) Στη βιολογία

Τα ζωικά και φυτικά κύτταρα περιέχουν κολλοειδή στην βαθμιαία κροκίδωση των οποίων οφείλεται η γήρανσή τους.

γ) Στη γεωργία

Η γονιμότητα του εδάφους οφείλεται στην παρουσία κολλοειδών τα οποία συγκροτούν νερό και το αποδίδουν σε περιόδους ξηρασίας.

8.7 Εφαρμογές στις αθροιστικές ιδιότητες

Εφαρμογή 8.7.1

α) Υδατικό διάλυμα γλυκόζης ($C_6H_{12}O_6$) περιέχει 9g γλυκόζης σε 100g νερού. Βράζουμε το διάλυμα οπότε κάποια στιγμή το $\Sigma.Z. = 100,4^\circ C$. Ποια είναι η μάζα του διαλύματος τη στιγμή εκείνη και πόσο νερό εξατμίσθηκε.

β) Το ίδιο αρχικό διάλυμα πόσο πάγο αποβάλλει σε θερμοκρασία $-1,488^\circ C$; Δίνονται για το νερό: $K_b = 0,52^\circ C/m$, $K_f = 1,86^\circ C/m$.

$MB(C_6H_{12}O_6) = 180$

α) Η ανύψωση του σημείου ζέσεως ΔT_b ισούται με τη διαφορά

$$\Delta T_b = \Sigma.Z._{\Delta M} - \Sigma.Z._{\Delta T} = 100,4 - 100 = 0,4^\circ C$$

Από τη μαθηματική έκφραση υπολογισμού της ανύψωσης του σημείου ζέσεως (ΔT_b) έχουμε:

$\Delta T_b = K_b \cdot c_m$ οπότε $c_m = \Delta T_b / K_b$ και με αντικατάσταση προκύπτει:

$c_m = 0,4^\circ C / (0,52^\circ C/m) = 0,77m$ η molality του διαλύματος τη στιγμή της μέτρησης του $\Sigma.Z.$

Λαμβάνουμε την αναλυτική έκφραση της molality του διαλύματος και αντικαθιστούμε όλα τα μεγέθη πλην της μάζας του διαλύτη (νερού) ώστε να υπολογίσουμε τη μάζα του νερού που παραμένει στο διάλυμα.

$\cdot c_m = m_{\Delta O} 1000 / m_{\Delta} \cdot MB_{\Delta O}$ οπότε

$m_{\Delta} = m_{\Delta O} 1000 / c_m \cdot MB_{\Delta O}$ και με αντικατάσταση προκύπτει

$$m_{\Delta} = 9 \cdot 1000 / 0,77 \cdot 180 = 64,94g \text{ νερού}$$

Άρα εξατμίσθηκαν μέχρι τη στιγμή που $\Sigma.Z. = 100,4^\circ C$ ισούται με:

$$100 - 64,94 = 35,06g \text{ νερού}$$

Και η μάζα του διαλύματος ισούται με

$$m_{\Delta O} + m_{\Delta} = 9 + 64,94 = 73,94g$$

β) Η ταπείνωση του σημείου πήξεως ΔT_f ισούται με τη διαφορά

$$\Delta T_f = \Sigma.Π._{\Delta T} - \Sigma.Π._{\Delta M} = 0 - (-1,488) = 1,488^\circ C$$

Από τη μαθηματική έκφραση υπολογισμού της ταπείνωσης του σημείου πήξεως (ΔT_f) έχουμε:

$\Delta T_f = K_f \cdot c_m$ οπότε $c_m = \Delta T_f / K_f$ και με αντικατάσταση προκύπτει:

$c_m = 1,488^\circ C / (1,86^\circ C/m) = 0,8m$ η molality του διαλύματος τη στιγμή της μέτρησης του $\Sigma.Π.$

Λαμβάνουμε την αναλυτική έκφραση της molality του διαλύματος και αντικαθιστούμε όλα τα μεγέθη πλην της μάζας του διαλύτη (νερού) ώστε να υπολογίσουμε τη μάζα του νερού που παραμένει στο διάλυμα.

$c_m = m_{\Delta O} 1000 / m_{\Delta} \cdot MB_{\Delta O}$ οπότε

$m_{\Delta} = m_{\Delta O} 1000 / c_m \cdot MB_{\Delta O}$ και με αντικατάσταση προκύπτει

$$m_{\Delta} = 9 \cdot 1000 / 0,8 \cdot 180 = 62,5g \text{ νερού}$$

Άρα ο πάγος που αποβλήθηκε από το διάλυμα μέχρι τη στιγμή που $\Sigma.Π. = -1,488^{\circ}\text{C}$ ισούται με:
 $100 - 62,5 = 37,5\text{g}$ πάγου

Εφαρμογή 8.7.2

Αναμιγνύουμε δύο μη υδατικά μοριακά διαλύματα ουσίας Α ($MB_A=200$) και ουσίας Β ($MB_B=125$) στον ίδιο διαλύτη, με αναλογία μαζών 1:2. Αν το διάλυμα της ουσίας Α έχει $\Sigma.Ζ.=150^{\circ}\text{C}$ και το διάλυμα της ουσίας Β έχει $\Sigma.Π.= -28^{\circ}\text{C}$ να βρεθεί η τάση των ατμών Ρ του τελικού διαλύματος.

Δίνονται για τον διαλύτη:

$K_b=2^{\circ}\text{C/m}$, $\Sigma.Ζ.=140^{\circ}\text{C}$, $K_f=4^{\circ}\text{C/m}$, $\Sigma.Π.= -20^{\circ}\text{C}$, $P_0=257\text{mmHg}$ (στην ίδια θ), $MB_{\Delta T}=105$.

Η ανύψωση του σημείου ζέσεως ΔT_b για το μη υδατικό διάλυμα της ουσίας Α ισούται με τη διαφορά

$$\Delta T_b = \Sigma.Ζ._{\Delta M} - \Sigma.Ζ._{\Delta T} = 150 - 140 = 10^{\circ}\text{C}$$

Από τη μαθηματική έκφραση υπολογισμού της ανύψωσης του σημείου ζέσεως (ΔT_b) έχουμε:

$\Delta T_b = K_b \cdot c_m$ οπότε $c_m = \Delta T_b / K_b$ και με αντικατάσταση προκύπτει:

$$c_m = 10^{\circ}\text{C} / (2^{\circ}\text{C/m}) = 5\text{m}$$
 η molality του διαλύματος της ουσίας Α

Λαμβάνουμε την αναλυτική έκφραση της molality του διαλύματος και υπολογίσουμε την αναλογία $m_{\Delta O}/m_{\Delta}$

$$c_m = m_{\Delta O} \cdot 1000 / m_{\Delta} \cdot MB_{\Delta O} \text{ οπότε}$$

$$m_{\Delta O}/m_{\Delta} = c_m \cdot MB_{\Delta O} / 1000 \text{ και με αντικατάσταση προκύπτει}$$

$$m_{\Delta O}/m_{\Delta} = 1 \text{ δηλαδή } m_{\Delta O(A)} = m_{\Delta} \text{ οπότε } m_{\Delta M} = 2m_{\Delta O(A)}$$

Η ταπείνωση του σημείου πήξεως ΔT_f για το μη υδατικό διάλυμα της ουσίας Β ισούται με τη διαφορά

$$\Delta T_f = \Sigma.Π._{\Delta T} - \Sigma.Π._{\Delta M} = -20 - (-28) = 8^{\circ}\text{C}$$

Από τη μαθηματική έκφραση υπολογισμού της ταπείνωσης του σημείου πήξεως (ΔT_f) έχουμε:

$\Delta T_f = K_f \cdot c_m$ οπότε $c_m = \Delta T_f / K_f$ και με αντικατάσταση προκύπτει:

$$c_m = 8^{\circ}\text{C} / (4^{\circ}\text{C/m}) = 2\text{m}$$
 η molality του διαλύματος της ουσίας Β

Λαμβάνουμε την αναλυτική έκφραση της molality του διαλύματος και υπολογίσουμε την αναλογία $m_{\Delta O}/m_{\Delta}$

$$c_m = m_{\Delta O} \cdot 1000 / m_{\Delta} \cdot MB_{\Delta O} \text{ οπότε}$$

$$m_{\Delta O}/m_{\Delta} = c_m \cdot MB_{\Delta O} / 1000 \text{ και με αντικατάσταση προκύπτει}$$

$$m_{\Delta O}/m_{\Delta} = 0,25 \text{ δηλαδή } 4m_{\Delta O(B)} = m_{\Delta} \text{ οπότε } m_{\Delta M} = 5m_{\Delta O(B)}$$

Κατά την ανάμιξη των διαλυμάτων των ουσιών Α και Β με αναλογία μαζών 1:2 έστω ότι λαμβάνουμε 2αg διαλύματος ουσίας Α και 4αg διαλύματος ουσίας Β οπότε έχουμε:

$$m_{\Delta O(A)} = m_{\Delta M(A)}/2 = \alpha\text{g},$$

$$m_{\Delta O(B)} = m_{\Delta M(B)}/5 = 4\alpha\text{g}/5 = 0,8\alpha\text{g} \text{ και}$$

$$m_{\Delta} = m_{\Delta M(A)} + m_{\Delta M(B)} - (m_{\Delta O(A)} + m_{\Delta O(B)}) = 4,2\alpha\text{g}$$

Από την σχέση υπολογισμού της τάσης των ατμών P για το τελικό διάλυμα έχουμε:

$$P / P_o = N / (N+n_A+n_B) \text{ οπότε}$$

$$P = P_o \cdot N / (N+n_A+n_B)$$

Όπου:

$$N = 4,2\alpha / 105 = 0,04\alpha$$

$$n_A = \alpha / 200 = 0,005\alpha$$

$$n_B = 0,8\alpha / 125 = 0,0064\alpha$$

$$N+n_A+n_B = 0,0514\alpha$$

και με αντικατάσταση προκύπτει:

$$P = 257\text{mmHg} \cdot 0,04\alpha / 0,0514\alpha = 200\text{mmHg}$$

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- «Γενική Χημεία» των Ebbing, D.D. & Gammon, S.D., μετάφραση Κλούρα Ν.Δ. Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Πατρών, Εκδόσεις Τραυλός (Έκτη Έκδοση).
- «Πανεπιστημιακή Ανόργανη Χημεία» Τόμος Α και Β, των Δ. Κατάκη και Γ. Πνευματικάκη Καθηγητών του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών, Οργανισμός Εκδόσεων Διδακτικών Βιβλίων,
- «Βασικές Αρχές Ανόργανης Χημείας» των Γ. Πνευματικάκη, Χ. Μητσοπούλου, Κ. Μεθενίτη Καθηγητών του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών, Εκδόσεις Σταμούλη, Αθήνα, 2006.
- «Mechanisms of Inorganic Reactions» Dimitris Katakis, Gilbert Gordon, Εκδοτικός οίκος: John Wiley & Sons, Inc., 1987.
- «Εργαστηριακές Ασκήσεις Γενικής και Ανόργανης Χημείας» Ι. Μαρκόπουλος, Χ. Μητσοπούλου, Α. Καραλιώτα, Κ. Μεθενίτης, Μ. Παπαρηγοπούλου, Δ. Σταμπάκη, Ν. Ψαρουδάκης, Γ. Καλατζής, Π. Κυρίτσης, Εκδόσεις Σταμούλη, Αθήνα, 2006.

