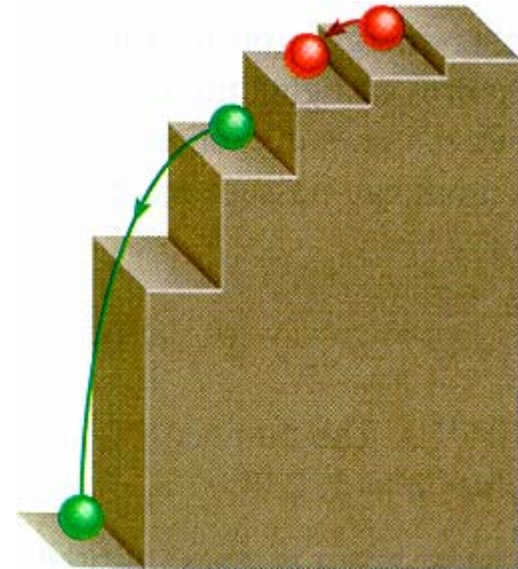
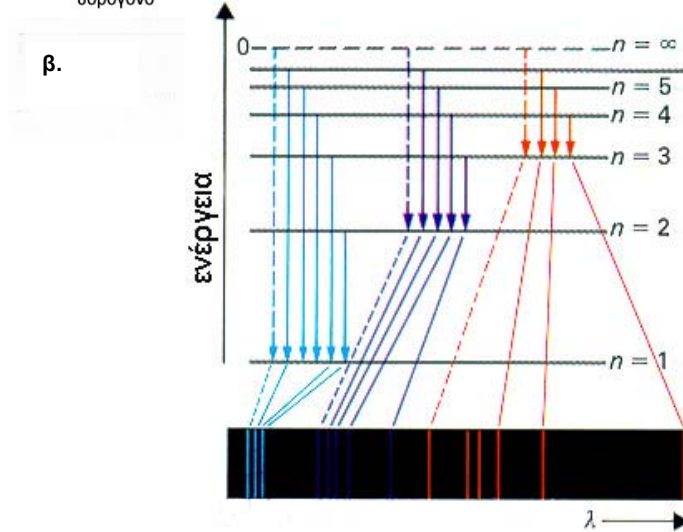
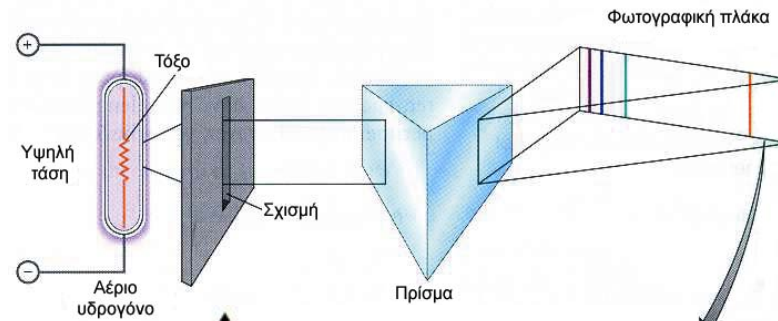
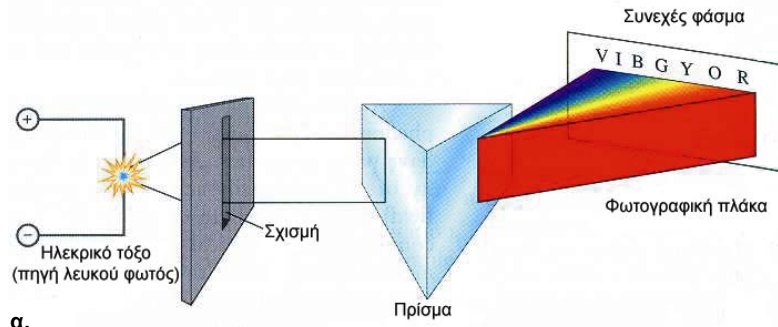


ΤΟ ΑΤΟΜΙΚΟ ΠΡΟΤΥΠΟ ΤΟΥ ΒΟΗΡ



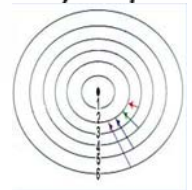
Τροχιακό – κβαντικοί αριθμοί

Το απλό ατομικό μοντέλο που περιγράψαμε στην Α΄ Λυκείου στηρίχτηκε κυρίως στις απόψεις του Bohr. Το ατομικό πρότυπο του Bohr (1913) αποτελεί συνέχεια του ατομικού πλανητικού προτύπου του Rutherford, στο οποίο ο Bohr ενσωμάτωσε τις πρωτοποριακές για εκείνη την εποχή ιδέες της κβαντικής θεωρίας. Το ατομικό πρότυπο του Bohr μπορεί να περιγραφεί συνοπτικά με τις περίφημες δύο συνθήκες του:

1^η συνθήκη (μηχανική συνθήκη)

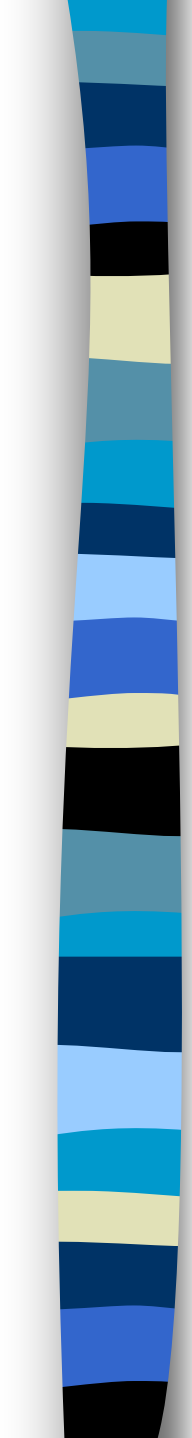
- Τα ηλεκτρόνια περιστρέφονται γύρω από τον πυρήνα σε ορισμένες κυκλικές τροχιές. Κάθε επιτρεπόμενη τροχιά έχει καθορισμένη ενέργεια, είναι δηλαδή κβαντισμένη.

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



2^η συνθήκη (οπτική συνθήκη)

- Το ηλεκτρόνιο εκπέμπει ενέργεια υπό μορφή ακτινοβολίας μόνο όταν μεταπηδά από μια τροχιά σε μια άλλη, όταν δηλαδή αλλάζει ενεργειακή στάθμη.

- 
- Η ακτινοβολία εκπέμπεται όχι με συνεχή τρόπο αλλά σε μικρά πακέτα (κβάντα). Τα κβάντα φωτός ή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας γενικότερα ονομάζονται φωτόνια.

Με βάση τις σκέψεις του Planck κάθε κβάντο μεταφέρει ενέργεια, E , ανάλογη προς τη συχνότητα της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας, ν . Δηλαδή,

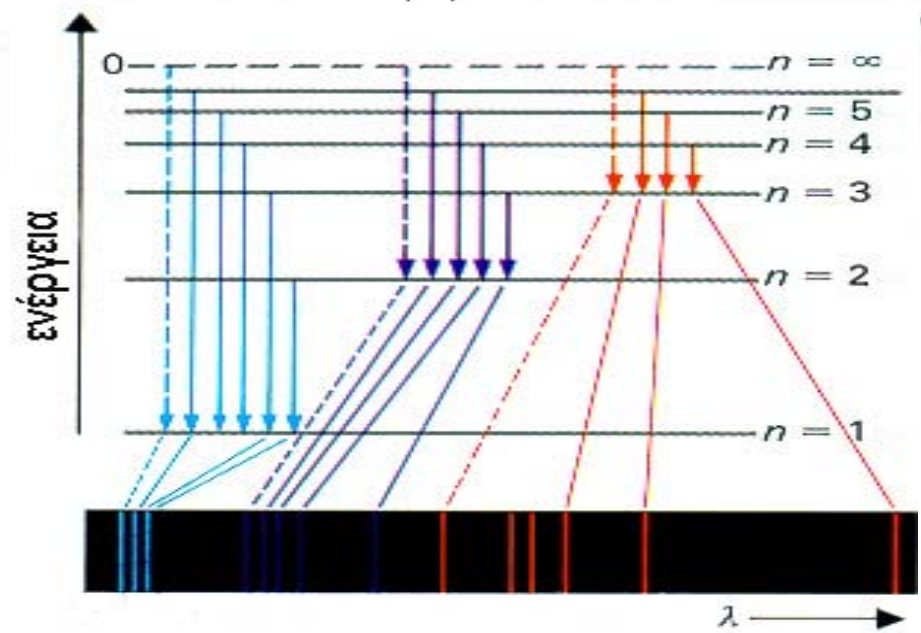
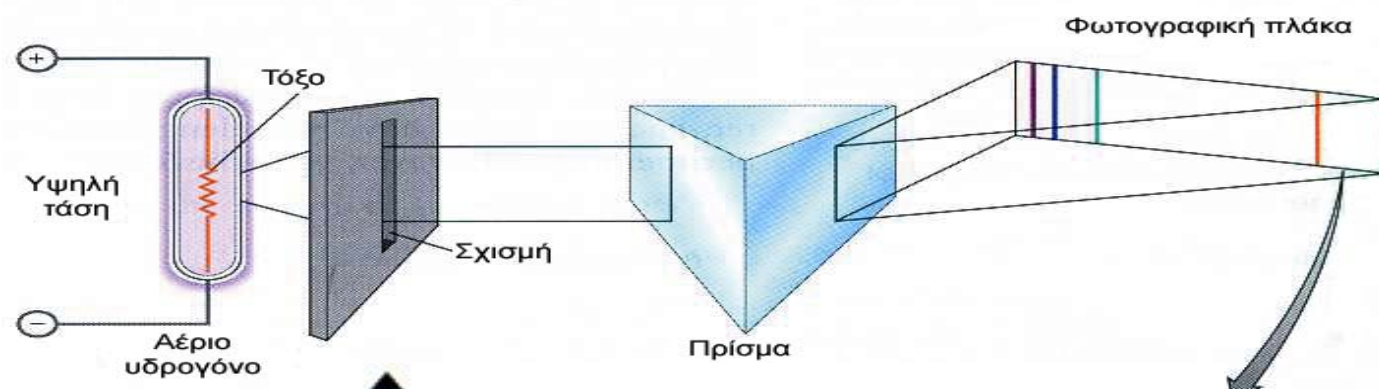
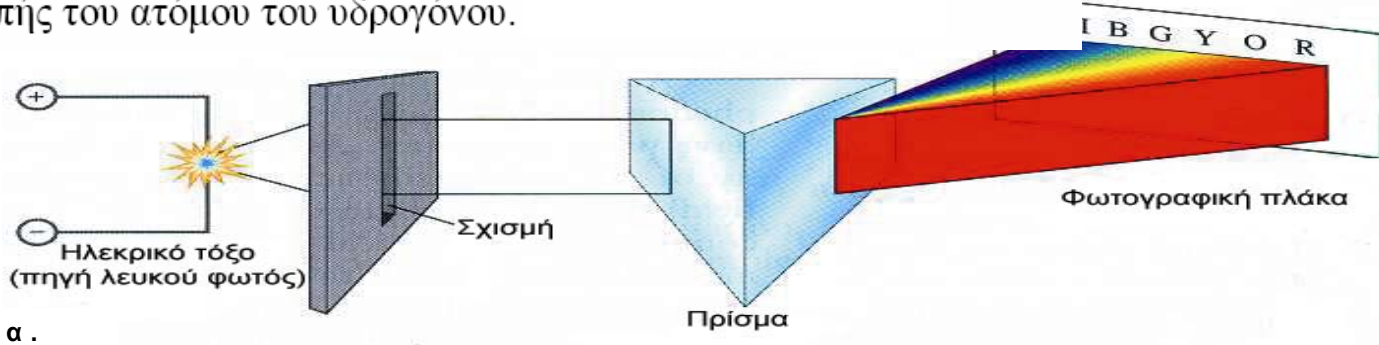
$$E = h \nu$$

όπου, h : η σταθερά Planck, που είναι ίση με $6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$

Υιοθετώντας τις ιδέες του Planck, ο Bohr οδηγήθηκε στην παρακάτω εξίσωση:

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

Το πρότυπο του Βολφ είχε μεγάλη επιτυχία στην ερμηνεία του γραμμικού φάσματος Συνεχές φάσμα εκπομπής του ατόμου του υδρογόνου.



Η θεωρία του Bohr, παρά τη μεγάλη επιτυχία που γνώρισε στην αρχή, έπρεπε να εγκαταλειφθεί δώδεκα μόλις χρόνια μετά, καθώς δεν κατάφερε να ερμηνεύσει, ούτε τα φάσματα εκπομπής πολυπλοκότερων του υδρογόνου ατόμων (πολυηλεκτρονικά άτομα π.χ. He^+ , Li^{2+} κλπ.), ούτε το χημικό δεσμό.



Τη βάση για την ανάπτυξη των σύγχρονων αντιλήψεων γύρω από το άτομο έδωσε η *κυματική θεωρία της ύλης του De Broglie* (1924):

- Το φως, του οποίου το κβάντο ονομάζεται φωτόνιο, όπως και κάθε κινούμενο μικρό σωματίδιο π.χ. ηλεκτρόνιο, παρουσιάζει διττή φύση, σωματιδίου (κβάντα) και κύματος (ηλεκτρομαγνητικό κύμα).

Το μήκος κύματος, λ , ενός σωματιδίου μάζας, m , και ταχύτητας, u , δίνεται από τη σχέση:

$$\lambda = \frac{h}{m u}$$



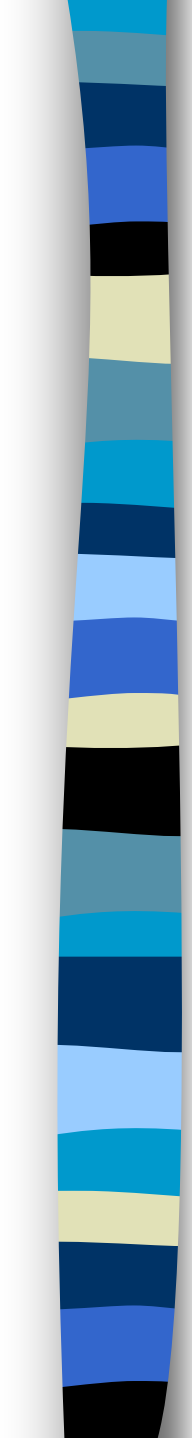
Από την παραπάνω σχέση προκύπτει ότι για να εκδηλωθεί ο κυματικός χαρακτήρας ενός σωματιδίου θα πρέπει αυτό να έχει μικρή μάζα και μεγάλη ταχύτητα.

Θεμελιώδης επίσης συμβολή στην ανάπτυξη της σύγχρονης αντίληψης για το άτομο έδωσε η αρχή της αβεβαιότητας (απροσδιοριστίας) του *Heisenberg* (1927):

- Είναι αδύνατο να προσδιορίσουμε με ακρίβεια συγχρόνως τη θέση και την ορμή ($p = m v$) ενός μικρού σωματιδίου π.χ. ηλεκτρονίου.



Την ίδια εποχή ο Schrödinger έδωσε την περίφημη *κυματική εξίσωση*, η οποία μαθηματικά συσχετίζει τη σωματιδιακή και κυματική συμπεριφορά του ηλεκτρονίου. Εδώ ανοίγει ο δρόμος για την ανάπτυξη της *κβαντομηχανικής*, μιας νέας μηχανικής που μπορεί να εφαρμοστεί στο μικρόκοσμο του ατόμου. Σήμερα δε θεωρούμε πλέον ότι ένα ηλεκτρόνιο κινείται σε μια ορισμένη τροχιά γύρω από τον πυρήνα. Στην κβαντομηχανική δε μιλάμε για τη θέση ενός ηλεκτρονίου, αλλά για την πιθανότητα να βρίσκεται σε μια ορισμένη θέση ένα ηλεκτρόνιο.



Με βάση την εξίσωση Schrödinger υπολογίζεται η ενέργεια, E_n , του ηλεκτρονίου, η οποία βρίσκεται σε πλήρη ταύτιση με αυτή που προσδιόρισε ο Bohr (κβάντωση ενέργειας). Επιπλέον η εξίσωση προσδιορίζει την πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου σε ορισμένο χώρο, πράγμα που βρίσκεται σε πλήρη αντίθεση με τις αντιλήψεις του Bohr (καθορισμένες τροχιές). Πιο αναλυτικά, η επίλυση της εξίσωσης Schrödinger οδηγεί στις *κυματοσυναρτήσεις* ψ , οι οποίες περιγράφουν την κατάσταση του ηλεκτρονίου με ορισμένη ενέργεια (E_n) και ονομάζονται *ατομικά τροχιακά*. Η ονομασία αυτή δόθηκε για να τιμηθεί η προσφορά του Bohr.

Τα ατομικά τροχιακά αποτελούν συναρτήσεις θέσης του ηλεκτρονίου στο άτομο π.χ. είναι της μορφής $\psi(x, y, z)$, όπου x, y, z είναι οι συντεταγμένες που καθορίζουν τη θέση του ηλεκτρονίου γύρω από τον πυρήνα. Το ψ αυτό καθαυτό δεν έχει φυσική σημασία. Βέβαια, αποτελεί κατά κάποιο τρόπο μια ένδειξη της παρουσίας, ή μη, του ηλεκτρονίου γύρω από τον πυρήνα ($\psi = 0$ υποδηλώνει την απουσία και $\psi \neq 0$ την παρουσία του ηλεκτρονίου). Αντίθετα, το ψ^2 έχει σημαντική φυσική σημασία, καθώς

- Το ψ^2 εκφράζει την πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο σε ένα ορισμένο σημείο του χώρου γύρω από τον πυρήνα.

Για παράδειγμα:

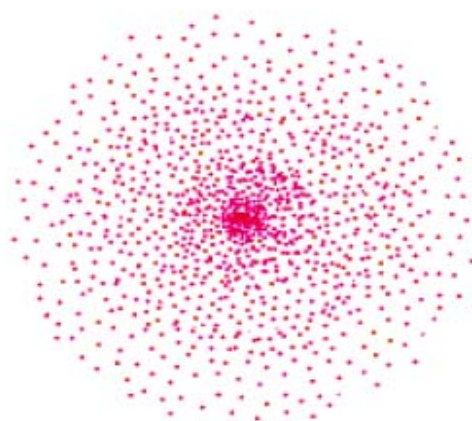
Στη θέση A: $\psi = 0,1$ ή $\psi^2 = 0,01$

Στη θέση B: $\psi = -0,3$ ή $\psi^2 = 0,09$

Δηλαδή, η πιθανότητα να βρίσκεται το ηλεκτρόνιο στη θέση B είναι εννιά φορές μεγαλύτερη από όσο στη θέση A.

Με άλλα λόγια μπορούμε να πούμε ότι,

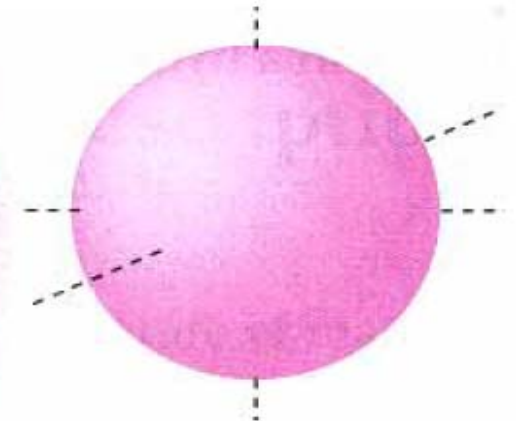
- Το ψ^2 (ή ακριβέστερα το $-e\psi^2$, όπου $-e$ το φορτίο του ηλεκτρονίου) εκφράζει την κατανομή ή την πυκνότητα του ηλεκτρονιακού νέφους στο χώρο γύρω από τον πυρήνα.



α.



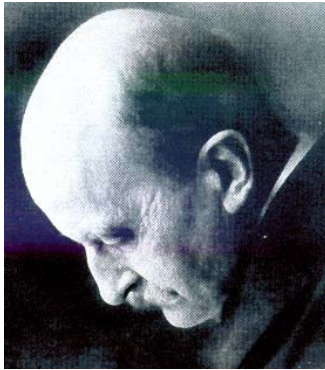
β.



γ.

ΣΧΗΜΑ 1.2 Σχηματική απεικόνιση της πυκνότητας του ηλεκτρονιακού νέφους του ατόμου του υδρογόνου σε μη διεγερμένη κατάσταση: α) με «στιγμές» β) με πυκνότητα χρώματος γ) με «οριακές» καμπύλες (πάνω).

Δ.1.1.2 ΟΙ ΘΕΜΕΛΙΩΤΕΣ ΤΗΣ ΣΥΓΧΡΟΝΗΣ ΑΝΤΙΛΗΨΗΣ ΓΙΑ ΤΟ ΑΤΟΜΟ



$$E = h \nu$$



$$\lambda = \frac{h}{m u}$$



- θεωρία των κβάντα
- κυματική θεωρία της ύλης του De Broglie
- αρχή της αβεβαιότητας (απροσδιοριστίας) του Heisenberg
- κυματική εξίσωση

Κβαντικοί αριθμοί

Στην κβαντομηχανική εισάγονται τρεις κβαντικοί αριθμοί για τον καθορισμό της κατανομής των ηλεκτρονιακού νέφους (ατομικού τροχιακού). Οι κβαντικοί αυτοί αριθμοί προκύπτουν από την επίλυση της εξίσωσης Schrödinger για το άτομο του υδρογόνου και είναι ο κύριος κβαντικός αριθμός (n), ο δευτερεύων κβαντικός αριθμός ή αζιμουθιακός (l) και ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός (m_l). Κάθε δυνατή τριάδα κβαντικών αριθμών (n, l, m_l) οδηγεί σε μια λύση της εξίσωσης Schrödinger, καθορίζοντας ένα συγκεκριμένο τροχιακό του ατόμου.

Ο κύριος κβαντικός αριθμός (n) παίρνει ακέραιες τιμές 1, 2, 3 ...

Με βάση το πρότυπο του Bohr ο κύριος κβαντικός αριθμός καθορίζει την τροχιά που κινείται το ηλεκτρόνιο. Με βάση την κβαντομηχανική:

➤ *Ο κύριος κβαντικός αριθμός καθορίζει το μέγεθος του ηλεκτρονιακού νέφους (ή τροχιακού).*

Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του n τόσο πιο απομακρυσμένο από τον πυρήνα είναι, κατά μέσο όρο, το ηλεκτρονιακό νέφος.

- Τροχιακά με τον ίδιο κύριο κβαντικό αριθμό (n) συγκροτούν τη στιβάδα ή φλοιό.

Ο συμβολισμός των στιβάδων ή φλοιών γίνεται με γράμματα, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα:

κύριος κβαντικός αριθμός, n	1	2	3	4
στιβάδα ή φλοιός	K	L	M	N

Ο δευτερεύων κβαντικός αριθμός ή αζιμουθιακός (l) παίρνει τιμές ανάλογα με την τιμή που έχει ο n , δηλαδή, $0, 1, 2, \dots, (n-1)$.

- Ο αζιμουθιακός κβαντικός αριθμός l καθορίζει το σχήμα του ηλεκτρονικού νέφους (τροχιακού). Ατομικά τροχιακά που έχουν το ίδιο n και l αποτελούν υποστιβάδα ή υποφλοιό.

αζιμουθιακός κβαντικός αριθμός, l	0	1	2	3
υποστιβάδα	s	p	d	f	
ατομικό τροχιακό	s	p	d	f

Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός (m_l) παίρνει τιμές ανάλογα με την τιμή του l και συγκεκριμένα παίρνει τις τιμές $-l, (-l+1), \dots, 0, \dots, l, (l-1), +l$

➤ Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός m_l καθορίζει τον προσανατολισμό του ηλεκτρονικού νέφους σε σχέση με τους άξονες x, y, z .

Σε κάθε υποστιβάδα με τιμή δευτερεύοντος κβαντικού αριθμού αντιστοιχούν $(2l+1)$ τροχιακά. Δηλαδή, με $l=0$ (υποστιβάδα s), έχουμε $(2 \cdot 0 + 1) = 1$ τροχιακό s όταν $l=1$ (υποστιβάδα p), έχουμε $(2 \cdot 1 + 1) = 3$ τροχιακά p . Για το τροχιακό p χρησιμοποιούνται τα παρακάτω σύμβολα:



1s

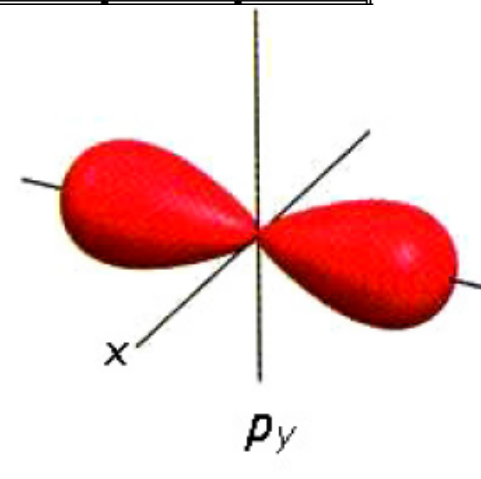
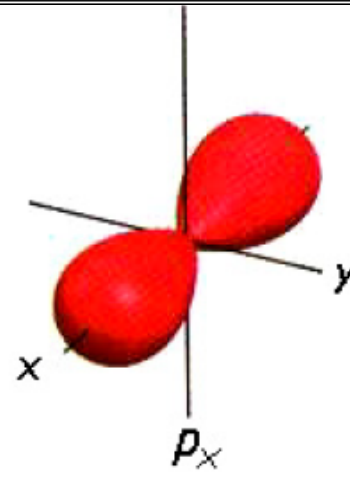
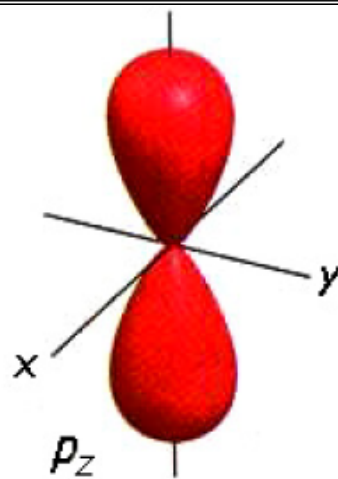


2s



3s

μαγνητικός κβαντικός αριθμός, m_l	+1	0	-1
ατομικό τροχιακό	p_x	p_z	p_y

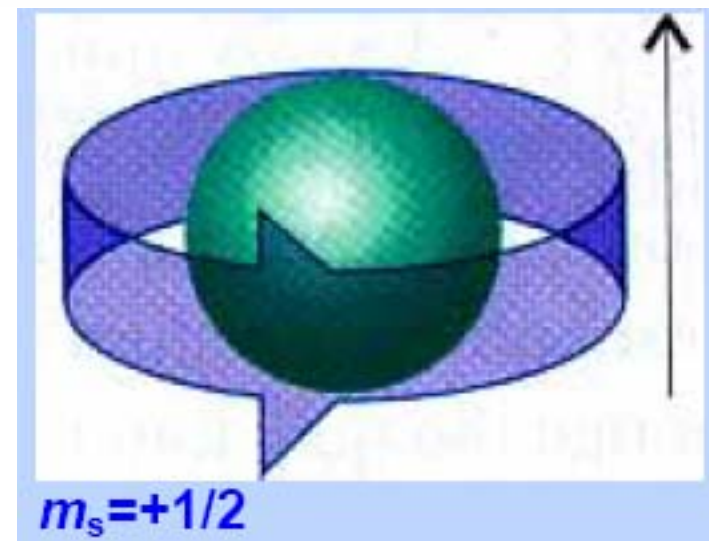
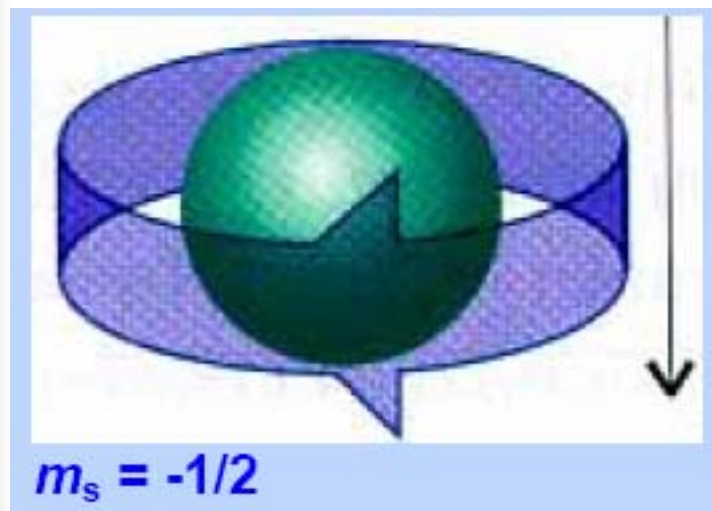


ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΩΝ ΤΡΙΩΝ p ΤΡΟΧΙΑΚΩΝ, p_x, p_y και p_z

Ο κβαντικός αριθμός του spin (m_s) παίρνει τιμές ή $+1/2$ ή $-1/2$, είναι δηλαδή ανεξάρτητος από τις τιμές των άλλων κβαντικών αριθμών.

➤ Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός του spin καθορίζει την ιδιοπεριστροφή του ηλεκτρονίου (spin).

Δηλαδή, για τιμή $m_s = +1/2$, λέμε ότι έχουμε παράλληλο spin ή spin προς τα πάνω (\uparrow), ενώ για τιμή $m_s = -1/2$, λέμε ότι έχουμε αντιπαράλληλο spin ή spin προς τα κάτω (\downarrow). Σε κάθε τροχιακό δε μπορούμε να έχουμε περισσότερα από δύο ηλεκτρόνια. Μάλιστα το ένα περιστρέφεται γύρω από τον άξονά του αντίθετα από το άλλο, δηλαδή έχουν αντίθετη ιδιοπεριστροφή (spin). Τέλος να παρατηρήσουμε ότι ο κβαντικός αριθμός του spin δεν συμμετέχει στη διαμόρφωση της τιμής της ενέργειας του ηλεκτρονίου, ούτε στον καθορισμό του τροχιακού.

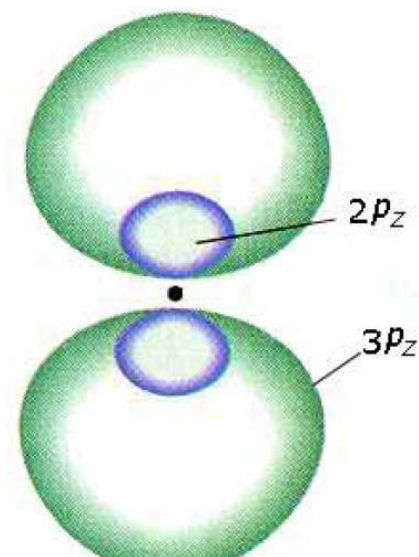
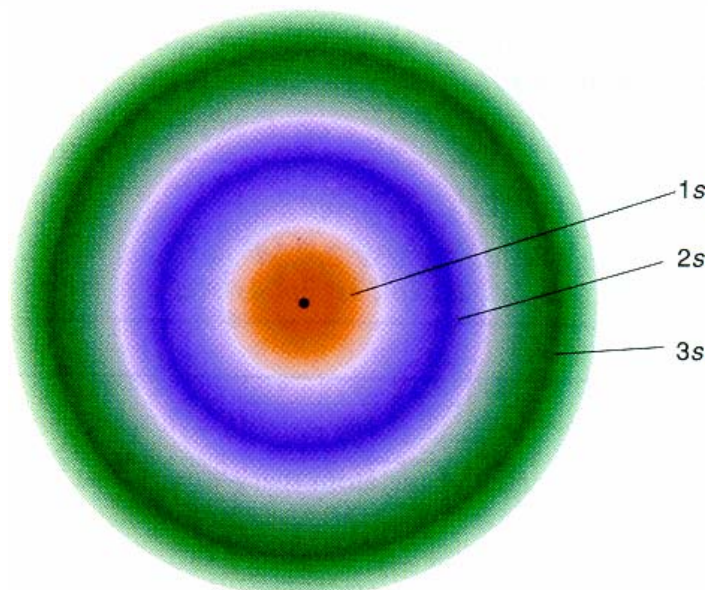


Συμπερασματικά, οι τέσσερις κβαντικοί αριθμοί περιγράφουν πλήρως την κατάσταση του ηλεκτρονίου στο άτομο. Δηλαδή,

οι τέσσερις κβαντικοί αριθμοί (n, l, m_l, m_s) προσδιορίζουν, αντίστοιχα:

- τη στιβάδα (φλοιό)
- την υποστιβάδα (υποφλοιό)
- το τροχιακό και
- το spin

του ηλεκτρονίου



ΣΧΗΜΑ 1.3 Σχηματική παρουσίαση των 1s, 2s και 3s τροχιακών (συναρτήσεων ψ_s^2). Η ένταση του χρώματος είναι ανάλογη προς την πυκνότητα του ηλεκτρονιακού νέφους.

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

1. Ηλεκτρόνιο ατόμου του υδρογόνου που βρίσκεται στη θεμελιώδη κατάσταση απορροφά ένα φωτόνιο και μεταπηδά στη στιβάδα M. Να υπολογίσετε:
 - α. Το μήκος κύματος του φωτονίου που απορρόφησε το ηλεκτρόνιο.
 - β. Τη συχνότητα των φωτονίων που εκπέμπονται κατά την αποδιέρση, με όλους τους δυνατούς τρόπους.

Δίνονται: $c = 3 \cdot 10^8$ m/s, $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J·s.

Λύση:

α. Η θεμελιώδης τροχιά αντιστοιχεί σε $n = 1$ και η στιβάδα M σε $n = 3$.

Η ενέργεια του ηλεκτρονίου σε κάθε τροχιά είναι:

$$E_1 = -\frac{2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}}{1^2} \quad E_3 = -\frac{2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}}{3^2}$$

Η μεταβολή στην ενέργεια του ηλεκτρονίου κατά τη μετάπτωση είναι:

$$\Delta E = |E_3 - E_1| = \left| \left(-\frac{2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}}{3^2} \right) - \left(-\frac{2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}}{1^2} \right) \right| = 1,938 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

Θα υπολογίσουμε τη συχνότητα του φωτονίου εφαρμόζουμε τη σχέση: $\Delta E = h\nu$

$$\Delta E = h\nu \Leftrightarrow \nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{1,938 \cdot 10^{-18} \text{ J}}{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}} = \mathbf{2,923 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}}$$

Το μήκος κύματος του φωτονίου το υπολογίζουμε από τη σχέση: $c = \lambda \cdot \nu$

$$c = \lambda\nu \Rightarrow \lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{2,923 \cdot 10^{15}} \Rightarrow \lambda = \mathbf{1,026 \cdot 10^{-7} \text{ m}}$$

β. Οι πιθανές πορείες αποδιέγερσης είναι οι εξής:

1. Μετάπτωση από $n = 3$ σε $n = 1$ ($3 \rightarrow 1$). Στην περίπτωση αυτή εκπέμπεται ένα φωτόνιο με συχνότητα ν_1 .
2. Δύο διαδοχικές μεταπτώσεις από $n = 3$ σε $n = 2$ ($3 \rightarrow 2$) και από $n = 2$ σε $n = 1$ ($2 \rightarrow 1$). Στην περίπτωση αυτή εκπέμπονται δύο φωτόνια με συχνότητες ν_2 και ν_3 αντίστοιχα.

Κατά τη μετάπτωση από $n = 3$ σε $n = 1$, η ενέργεια και η συχνότητα του φωτονίου που εκπέμπεται, είναι ίσες με αυτές του φωτονίου που απορροφήθηκε κατά τη διέγερση. Δηλαδή, $\nu_1 = \nu = 2,923 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$

Η ενέργεια του ηλεκτρονίου στην τροχιά με $n = 2$ είναι: $E_2 = -\frac{2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}}{2^2}$

Η μεταβολή στην ενέργεια του ηλεκτρονίου κατά τη μετάπτωση ($3 \rightarrow 2$) είναι:

$$\Delta E_1 = |E_2 - E_3| = \left| \left(-\frac{2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}}{2^2} \right) - \left(-\frac{2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}}{3^2} \right) \right| = 3,028 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Θα υπολογίσουμε τη συχνότητα του φωτονίου εφαρμόζουμε τη σχέση: $\Delta E = h\nu$

$$\Delta E_1 = h\nu_1 \Leftrightarrow \nu_1 = \frac{\Delta E_1}{h} = \frac{3,028 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}} = 4,567 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

Η μεταβολή στην ενέργεια του ηλεκτρονίου κατά τη μετάπτωση ($2 \rightarrow 1$) είναι:

$$\Delta E_2 = |E_1 - E_2| = \left| \left(-\frac{2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}}{1^2} \right) - \left(-\frac{2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}}{2^2} \right) \right| = 1,635 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

Θα υπολογίσουμε τη συχνότητα του φωτονίου εφαρμόζουμε τη σχέση: $\Delta E = h\nu$

$$\Delta E_2 = h\nu_2 \Leftrightarrow \nu_2 = \frac{\Delta E_2}{h} = \frac{1,635 \cdot 10^{-18} \text{ J}}{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}} = 2,466 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$$



2. Να εξετάσετε ποιες από τις παρακάτω τετράδες κβαντικών αριθμών είναι δυνατές:

α. $(2, 0, 1, +1/2)$

β. $(4, 1, -1, -1/2)$

γ. $(3, 1, 0, 1)$

δ. $(2, 2, 2, +1/2)$

ε. $(3, 2, 0, +1/2)$

α. $(2, 0, 1, +1/2)$

β. $(4, 1, -1, -1/2)$

γ. $(3, 1, 0, 1)$

δ. $(2, 2, 2, +1/2)$

ε. $(3, 2, 0, +1/2)$

Λύση:

α. Η τετράδα $(2, 0, 1, +1/2)$ είναι αδύνατη γιατί η τιμή του m_ℓ είναι υποχρεωτικά από $-\ell, \dots, 0, \dots, +\ell$. Στη συγκεκριμένη τετράδα, έχουμε $\ell = 0$ και $m_\ell = 1$, το οποίο είναι αδύνατο.

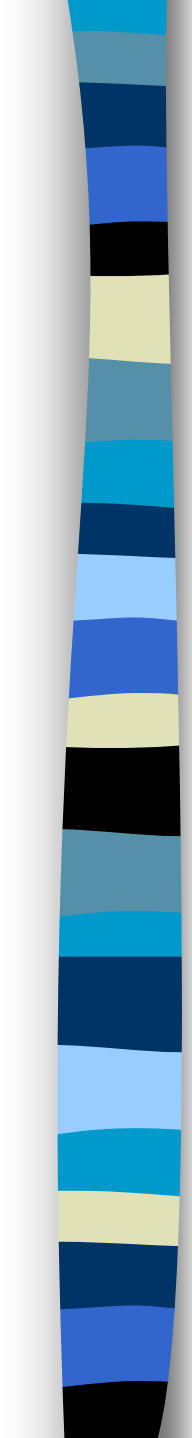
β. Η τετράδα $(4, 1, -1, -1/2)$ είναι δυνατή.

γ. Η τετράδα $(3, 1, 0, 1)$ είναι αδύνατη γιατί η τιμή του m_s είναι υποχρεωτικά $+1/2$ ή $-1/2$ και όχι 1 όπως στη συγκεκριμένη τετράδα.

δ. Η τετράδα $(2, 2, 2, +1/2)$ είναι αδύνατη γιατί η τιμή του ℓ είναι υποχρεωτικά από 0, έως $n - 1$. Στη συγκεκριμένη τετράδα, έχουμε $n = 2$ και $\ell = 2$, το οποίο είναι αδύνατο.

ε. Η τετράδα $(3, 2, 0, +1/2)$ είναι δυνατή.

→ Να υπενθυμίσουμε ότι μία τετράδα κβαντικών αριθμών είναι γενικά αδύνατη όταν: $n < l$, $l \geq n$, $|m_l| > l$, $m_s \neq \pm 1/2$

- 
- 3.** Να τοποθετήσετε τις επόμενες υποστιβάδες κατά σειρά αυξανόμενης ενέργειας, αιτιολογώντας την απάντησή σας: 2s, 6p, 3d, 2p, 7s, 5p
- α. Για το άτομο του Br β. Για το άτομο του H

Λύση:

α. Υπολογίζουμε το άθροισμα $n + \ell$, για κάθε υποστιβάδα:

$$2s (n = 2, \ell = 0): n + \ell = 2 + 0 = 2$$

$$2p (n = 2, \ell = 1): n + \ell = 2 + 1 = 3$$

$$6p (n = 6, \ell = 1): n + \ell = 6 + 1 = 7$$

$$7s (n = 7, \ell = 0): n + \ell = 7 + 0 = 7$$

$$3d (n = 3, \ell = 2): n + \ell = 3 + 2 = 5$$

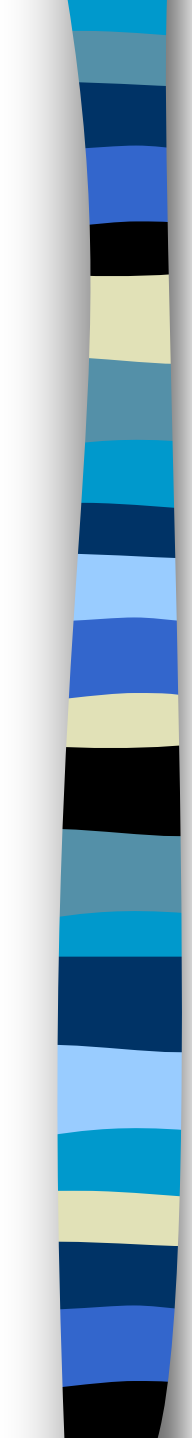
$$5p (n = 5, \ell = 1): n + \ell = 5 + 1 = 6$$

Παρατηρούμε ότι το ζεύγος $6p, 7s$ έχει το ίδιο άθροισμα $n + \ell$, όμως το $7s$ έχει μεγαλύτερη τιμή n , συνεπώς και μεγαλύτερη ενέργεια.

Συνεπώς, με βάση τα παραπάνω, η κατάταξη των υποστιβάδων κατά αύξουσα ενέργεια είναι: **2s, 2p, 3d, 5p, 6p, 7s**

β. Στο άτομο του υδρογόνου και στα υδρογονοειδή ιόντα η ενέργεια της υποστιβάδας εξαρτάται αποκλειστικά από τη στιβάδα στην οποία ανήκει και οι υποστιβάδες που ανήκουν στην ίδια στιβάδα έχουν την ίδια ενέργεια. Συνεπώς, οι υποστιβάδες $2s, 2p$ που ανήκουν στη στιβάδα L, έχουν την ίδια ενέργεια.

Με βάση τα παραπάνω, η κατάταξη των υποστιβάδων κατά αύξουσα ενέργεια είναι: **2s = 2p, 3d, 5p, 6p, 7s**



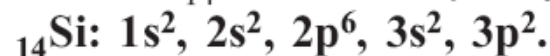
4. Στα παρακάτω άτομα και ιόντα να γράψετε την ηλεκτρονιακή τους δομή σε υποστιβάδες, στιβάδες, ατομικά τροχιακά και να υπολογίσετε το συνολικό άθροισμα των τιμών του κβαντικού αριθμού spin:



Λύση:

α. Το ${}_{14}\text{Si}$ είναι αφόρτιστο, συνεπώς ο αριθμός των ηλεκτρονίων θα είναι ίσος με τον ατομικό του αριθμό, δηλαδή 14.

Η κατανομή των ηλεκτρονίων του ${}_{14}\text{Si}$ σε υποστιβάδες είναι:



Η κατανομή των ηλεκτρονίων του ${}_{14}\text{Si}$ σε στιβάδες είναι: ${}_{14}\text{Si}: \mathbf{K(2)}, \mathbf{L(8)}, \mathbf{M(4)}$.

Η κατανομή των ηλεκτρονίων του ${}_{14}\text{Si}$ σε τροχιακά είναι:

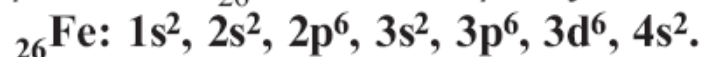


Παρατηρούμε ότι το άτομο του Si έχει 2 μονήρη ηλεκτρόνια.

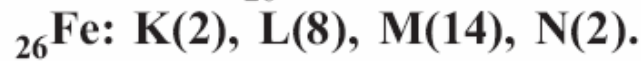
Το άθροισμα των κβαντικών αριθμών του spin είναι: $2 \cdot (+1/2) = +1$.

β. Το ${}_{26}\text{Fe}$ είναι αφόρτιστο, συνεπώς ο αριθμός των ηλεκτρονίων θα είναι ίσος με τον ατομικό του αριθμό, δηλαδή 26.

Η κατανομή των ηλεκτρονίων του ${}_{26}\text{Fe}$ σε υποστιβάδες είναι:



Η κατανομή των ηλεκτρονίων του ${}_{26}\text{Fe}$ σε στιβάδες είναι:



Συνεπώς, η κατανομή των ηλεκτρονίων του ${}_{26}\text{Fe}$ σε τροχιακά είναι:

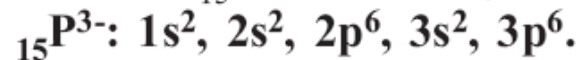


Παρατηρούμε ότι το άτομο του Fe έχει 4 μονήρη ηλεκτρόνια.

Το άθροισμα των κβαντικών αριθμών του spin είναι: $4 \cdot (+1/2) = +2$.

γ. Το ${}_{15}\text{P}^{3-}$ έχει φορτίο 3-, συνεπώς ο αριθμός των ηλεκτρονίων είναι κατά 3 μεγαλύτερος από τον ατομικό του αριθμό, δηλαδή 18.

Η κατανομή των ηλεκτρονίων του ${}_{15}\text{P}^{3-}$ σε υποστιβάδες είναι:



Η κατανομή των ηλεκτρονίων του ${}_{15}\text{P}^{3-}$ σε στιβάδες είναι: ${}_{15}\text{P}^{3-}: \text{K}(2), \text{L}(8), \text{M}(8)$.

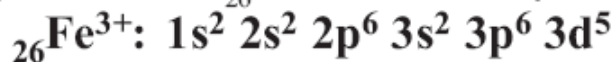
Η κατανομή των ηλεκτρονίων του ${}_{15}\text{P}^{3-}$ σε τροχιακά είναι:



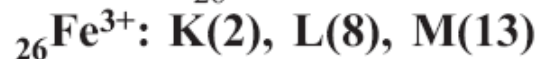
Παρατηρούμε ότι το ιόν ${}_{15}\text{P}^{3-}$ δεν έχει μονήρη ηλεκτρόνια, άρα το άθροισμα των κβαντικών αριθμών του spin είναι μηδέν.

δ. Κατά τον ιοντισμό του σιδήρου αποβάλλονται πρώτα τα δύο 4s ηλεκτρόνια και στη συνέχεια αποβάλλεται ένα 3d ηλεκτρόνιο.

Η κατανομή των ηλεκτρονίων του ${}_{26}\text{Fe}^{3+}$ σε υποστιβάδες είναι:



Η κατανομή των ηλεκτρονίων του ${}_{26}\text{Fe}^{3+}$ σε στιβάδες είναι:



Συνεπώς, η κατανομή των ηλεκτρονίων του ${}_{26}\text{Fe}^{3+}$ σε τροχιακά είναι:



Παρατηρούμε ότι το ιόν ${}_{26}\text{Fe}^{3+}$ έχει 5 μονήρη ηλεκτρόνια.

Το άθροισμα των κβαντικών αριθμών του spin είναι: $5 \cdot (+1/2) = +5/2$.



Λύνουμε μόνοι μας

A. Από το σχολικό βιβλίο

Να λύσω τις ασκήσεις:

σ. 42: Ασκήσεις: 24, 25, 26

σ. 43: Άσκηση: 31

σ. 44: Ασκήσεις: 32, 35

σ. 45: Ασκήσεις: 36, 37, 38, 40, 42, 43

σ. 46: Ασκήσεις: 45, 46, 47

1. Αν ένα ηλεκτρόνιο ανήκει σε d τροχιακό της στιβάδας M , συμπεραίνετε για αυτό ότι:
α. $n = 3, \ell = 1$ β. $n = 2, \ell = 2$ γ. $n = 3, \ell = 2$ δ. $n = 3, \ell = 1, m_\ell = -1$
2. Να διατάξετε τις υποστιβάδες $6s, 3d, 5s$ και $4f$ κατά σειρά αυξανόμενης ενέργειας και να αιτιολογήσετε αυτή τη διάταξη.

3. Να υπολογίσετε πόση ενέργεια απαιτείται για τον ιοντισμό 4,48 L υδρογόνου σε συνθήκες S.T.P. αν γνωρίζουμε ότι όλα τα άτομα του υδρογόνου βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση.

Δίνεται $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

4. α. Ένα άτομο P ($Z = 15$), έχει ολικό αριθμό ηλεκτρονίων με $\ell = 1$:

α. 4

β. 6

γ. 8

δ. 9

β. Σε ένα άτομο, ο μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων τα οποία χαρακτηρίζονται με τους κβαντικούς αριθμούς:

i. $n = 3, \ell = 2$

ii. $n = 2, \ell = 1, m_\ell = 0$

iii. $n = 2$

είναι αντίστοιχα:

α. 10, 2 και 8

β. 18, 4 και 8

γ. 10, 6 και 14

δ. 10, 2 και 10

5. Να βρείτε πόσα ηλεκτρόνια μπορούν να υπάρχουν σε ένα άτομο με:

α. $n = 2$

β. $n = 2, m_\ell = 2$

γ. $n = 3, m_s = +1/2$

δ. $n = 1, \ell = 1, m_\ell = 0$

ε. $n = 4, \ell = 2, m_s = -1/2$

6. Πως κατανέμονται κατά υποστιβάδες τα ηλεκτρόνια στο άτομο του As ($Z = 33$); Λαμβάνοντας υπόψη την κατανομή αυτή, να απαντήσετε στα παρακάτω ερωτήματα:

α. Πόσα ηλεκτρόνια περιέχονται στη στιβάδα σθένους των ατόμων του As;

β. Σε πόσα p ατομικά τροχιακά του As περιέχονται ηλεκτρόνια;

γ. Πόσα μονήρη ηλεκτρόνια περιέχονται στο άτομο του As;



7. Να υπολογίσετε το μήκος κύματος De Broglie:

α. Ενός ατόμου αζώτου που κινείται με ταχύτητα $3 \cdot 10^7$ m/s.

β. Ενός μορίου φθορίου που κινείται με ταχύτητα $2 \cdot 10^6$ m/s.

Δίνονται: $A_{r_N} = 14$, $A_{r_F} = 19$, $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J·s.

8. Εστω ένα υποθετικό άτομο που έχει μόνον τρεις ενεργειακές στάθμες, τη θεμελιώδη με ενέργεια $E_1 = -4,5 \cdot 10^{-18}$ J και δύο άλλες με ενέργειες $E_2 = -1,5 \cdot 10^{-18}$ J και $E_3 = -0,5 \cdot 10^{-18}$ J αντίστοιχα.

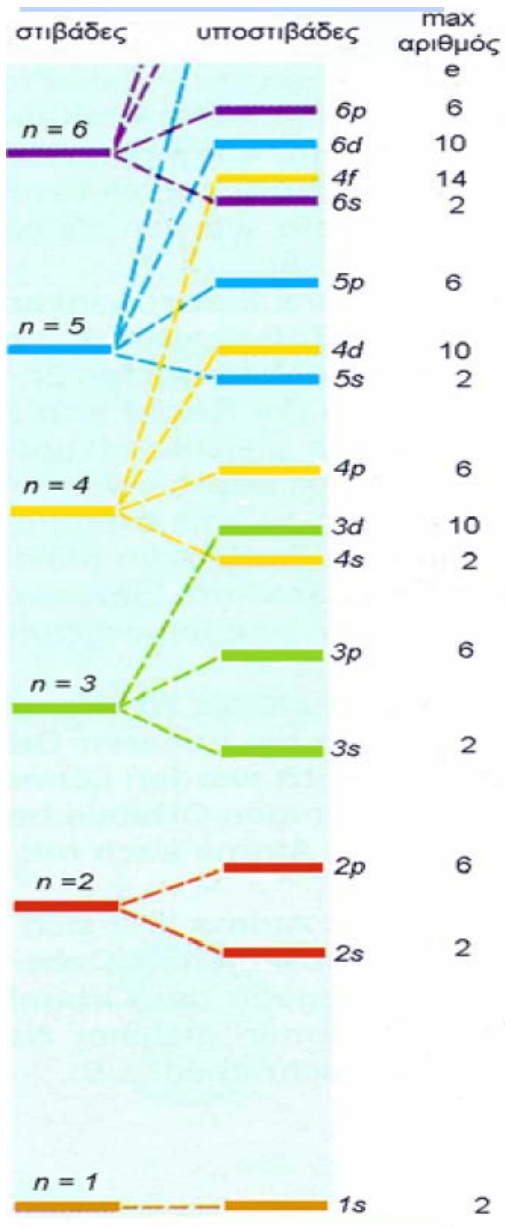
α. Να υπολογιστούν τα μήκη κύματος και οι συχνότητες των φωτονίων που μπορεί να απορροφήσει το άτομο.

β. Να σχεδιαστεί η μορφή του φάσματος εκπομπής του ατόμου.

γ. Πόση πρέπει να είναι η ταχύτητα ενός ηλεκτρονίου που λόγω κρούσης θα προκαλέσει ιονισμό του ατόμου από τη θεμελιώδη κατάσταση;

Δίνονται: $c = 3 \cdot 10^8$ m/s, $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J·s, μάζα ηλεκτρονίου: $9 \cdot 10^{-28}$ g.

ΑΡΧΕΣ ΔΟΜΗΣΗΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΑΤΟΜΩΝ



Αρχή ελάχιστης ενέργειας



Απαγορευτική αρχή του Pauli

Απαγορευτική αρχή του Pauli

- Σύμφωνα με την απαγορευτική αρχή του Pauli είναι αδύνατο να υπάρχουν στο ίδιο άτομο δύο ηλεκτρόνια με ίδια τετράδα κβαντικών αριθμών (n, l, m_l, m_s). Συνεπώς, δεν μπορεί ένα τροχιακό να χωρέσει πάνω από δύο ηλεκτρόνια

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1 Πλήρωση στιβάδων, υποστιβάδων, τροχιακών με ηλεκτρόνια

n	l	m_l	m_s	
1	0	0	+1/2, -1/2	Η στιβάδα K ($n = 1$), έχει μία υποστιβάδα s ($l = 0$), στην οποία αντιστοιχεί ένα τροχιακό s , στο οποίο μπορούμε να έχουμε το πολύ δύο ηλεκτρόνια με κβαντικούς αριθμούς: $(1, 0, 0, +1/2)$ $(1, 0, 0, -1/2)$
2	0	0	+1/2 -1/2	Η στιβάδα L ($n = 2$), έχει δύο υποστιβάδες ($l = 0, 1$) τις s και p αντίστοιχα. Στην s αντιστοιχεί ένα τροχιακό με δύο το πολύ ηλεκτρόνια, ενώ στην p τρία τροχιακά με $3 \cdot 2 = 6$ το πολύ ηλεκτρόνια.
	1	-1	+1/2, -1/2	
		0	+1/2, -1/2	
	1	+1	+1/2, -1/2	
		0	+1/2 -1/2	Η στιβάδα M ($n = 3$), έχει τρεις υποστιβάδες ($l = 0, 1, 2$) τις s, p και d αντίστοιχα. Στην s αντιστοιχεί ένα τροχιακό με δύο το πολύ ηλεκτρόνια, στην p τρία τροχιακά με $3 \cdot 2 = 6$ ηλεκτρόνια (το μέγιστο) και στην d πέντε τροχιακά με $5 \cdot 2 = 10$ ηλεκτρόνια (το μέγιστο).
		-1	+1/2, -1/2	
0	+1/2, -1/2			
	1	0	+1/2, -1/2	
		+1	+1/2, -1/2	

3	2	-2	+1/2, -1/2	
		-1	+1/2, -1/2	
		0	+1/2, -1/2	
		+1	+1/2, -1/2	
		+2	+1/2, -1/2	

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2 Μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων ανά στιβάδα και

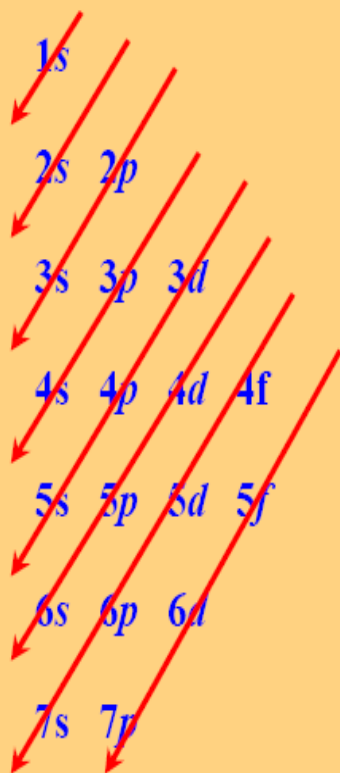
$1 s^2$
 $2 s^2 p^6$
 $3 s^2 p^6 d^{10}$
 $4 s^2 p^6 d^{10} f^{14}$
 $5 s^2 p^6 d^{10} f^{14}$
 $6 s^2 p^6 d^{10}$
 $7 s^2$

Αρχή ελάχιστης ενέργειας

- Σύμφωνα με την αρχή της ελάχιστης ενέργειας, κατά την ηλεκτρονιακή δόμηση ενός πολυηλεκτρονικού ατόμου, τα ηλεκτρόνια οφείλουν να καταλάβουν τροχιακά με τη μικρότερη ενέργεια, ώστε να αποκτήσουν τη μεγίστη σταθερότητα στη θεμελιώδη κατάσταση.

Επειδή δύσκολα μπορεί να θυμηθεί κανείς το διάγραμμα διαδοχής των ενεργειακών σταθμών, που παρατίθεται παραπλεύρως, δίνεται ένα μνημονικό διάγραμμα. Στο διάγραμμα αυτό, η συμπλήρωση των τροχιακών ακολουθεί μια - μια, με τη σειρά τις διαγώνιες, με τη φορά που δείχνουν τα βέλη. Κατ' αυτό τον τρόπο δομείται ηλεκτρονιακά το άτομο στη θεμελιώδη του κατάσταση.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.3 Μνημονικός κανόνας για τη διαδοχική συμπλήρωση των ατομικών τροχιακών με ηλεκτρόνια στα πολυηλεκτρονικά άτομα.



Σύμφωνα με την αρχή της ελάχιστης ενέργειας ισχύει:

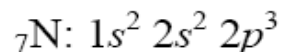
1. Ανάμεσα σε δύο υποστιβάδες, τη χαμηλότερη ενέργεια έχει εκείνη που έχει το μικρότερο άθροισμα των δύο πρώτων κβαντικών αριθμών ($n + l$)
2. Στην περίπτωση που το άθροισμα ($n + l$) είναι το ίδιο για δύο υποστιβάδες, τότε μικρότερη ενέργεια έχει η υποστιβάδα με το μικρότερο n .

Κανόνας του Hund

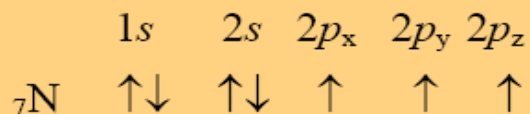
Παρόλο που έχουμε ήδη δώσει παραδείγματα ηλεκτρονιακής δόμησης, εντούτοις παραμένουν αδιευκρίνιστα ορισμένα σημεία. Στο παράδειγμα του Fe, δεν ξέρουμε πως ακριβώς κατανέμονται τα 6 ηλεκτρόνια στα 3d τροχιακά. Γνωρίζουμε ότι η συνολική χωρητικότητα των 3d είναι 10 ηλεκτρόνια, αλλά δεν γνωρίζουμε αν μένει ή όχι κάποιο d τροχιακό κενό. Την απάντηση σ' αυτού του είδους τα ερωτήματα δίνει ο **κανόνας του Hund** σύμφωνα με τον οποίο:

- *Ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν τροχιακά της ίδιας ενέργειας (της ίδιας υποστιβάδας), έχουν κατά προτίμηση παράλληλα spin, ώστε τα ηλεκτρόνια να αποκτήσουν το μέγιστο άθροισμα των κβαντικών αριθμών spin ».*

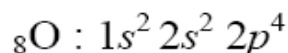
Για παράδειγμα στο άτομο του αζώτου ${}_{7}\text{N}$ η κατανομή σε υποστιβάδες είναι:



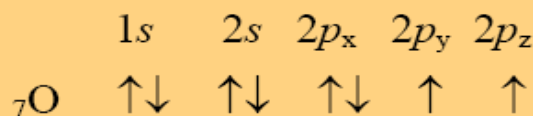
ή αναλυτικότερα, αν θέλουμε να δείξουμε την κατανομή των ηλεκτρονίων στα τροχιακά

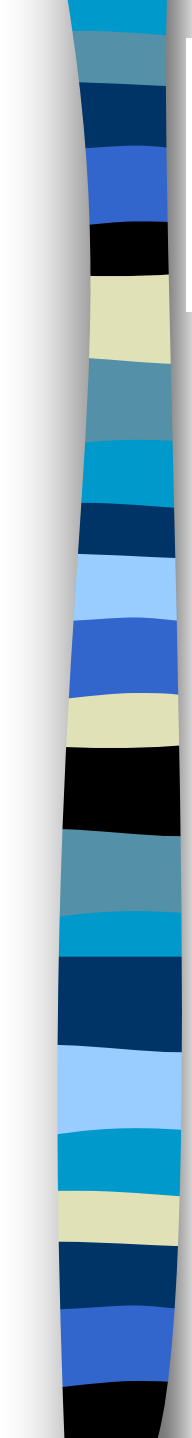


Ομοίως, η κατανομή των ηλεκτρονίων σε υποστιβάδες στο άτομο του οξυγόνου είναι,



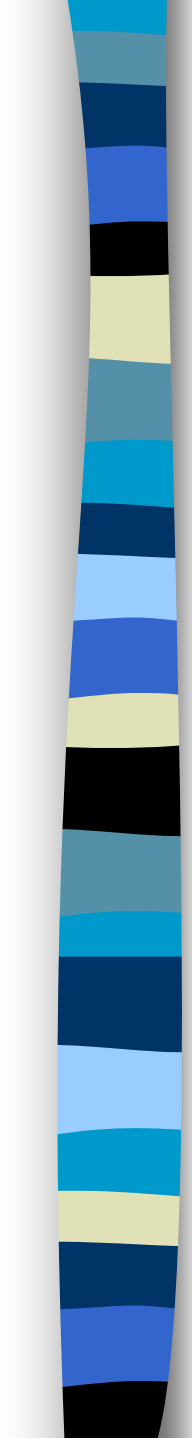
ή αναλυτικότερα σε τροχιακά:

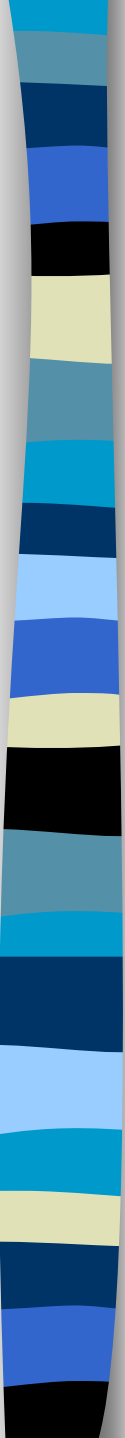




Εφαρμογή

Ποια είναι η ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων ${}_6\text{C}$, ${}_9\text{F}$, ${}_{10}\text{Ne}$, ${}_{15}\text{P}$.

- 
9. Το χημικό στοιχείο X έχει 3 κενά d ατομικά τροχιακά στη θεμελιώδη κατάσταση.
- Ποιος είναι ο μικρότερος δυνατός ατομικός αριθμός του X;
 - Πόσα μονήρη ηλεκτρόνια έχει το X στη θεμελιώδη κατάσταση;
 - Πόσα ηλεκτρόνια του X στη θεμελιώδη κατάσταση βρίσκονται σε s υποστιβάδες και πόσα σε p υποστιβάδες;



1.3 Δομή περιοδικού πίνακα (τομείς s, p, d, f) - στοιχεία μετάπτωσης

Δομή του περιοδικού πίνακα σε σχέση με την ηλεκτρονιακή δόμηση των ατόμων

Είναι γνωστό από την Α΄ Λυκείου ότι η δομή του σύγχρονου περιοδικού πίνακα στηρίζεται στο νόμο περιοδικότητας του Moseley «*η χημική συμπεριφορά των στοιχείων είναι περιοδική συνάρτηση του ατομικού τους αριθμού*». Εύκολα μπορεί κανείς να συσχετίσει την περιοδική κατάταξη των στοιχείων με την ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων τους.

- ο αριθμός των στιβάδων που έχουν χρησιμοποιηθεί για τη ηλεκτρονιακή δόμηση του ατόμου ενός στοιχείου καθορίζει τον αριθμό της περιόδου στην οποία ανήκει το στοιχείο.
- ο αριθμός των ηλεκτρονίων της εξωτερικής στιβάδας (ηλεκτρόνια σθένους) καθορίζει τον αριθμό της ομάδας που ανήκει το στοιχείο.

Τομείς του περιοδικού πίνακα

Με βάση την ηλεκτρονιακή δομή και συγκεκριμένα τον τύπο της υποστιβάδας στην οποία ανήκει το τελευταίο ηλεκτρόνιο (με τη μεγαλύτερη ενέργεια, σύμφωνα με την αρχή ηλεκτρονιακής δόμησης) ο περιοδικός πίνακας μπορεί να διαιρεθεί σε τέσσερις τομείς s , p , d , f ,

- *Τομέας περιοδικού πίνακα είναι ένα σύνολο στοιχείων των οποίων τα άτομα έχουν τα τελευταία τους ηλεκτρόνια (με τη μέγιστη ενέργεια, σύμφωνα με την αρχή ηλεκτρονιακής δόμησης aufbau) στον ίδιο τύπο υποστιβάδας π.χ. s , p , d ή f .*

Για παράδειγμα το άζωτο, που έχει την ηλεκτρονιακή δομή $1s^2 2s^2 2p^3$, ανήκει στον τομέα p , επειδή το τελευταίο του ηλεκτρόνιο (αυτό με τη μεγαλύτερη ενέργεια) είναι στην υποστιβάδα p .

Ανάλογα, ο ${}_{26}\text{Fe}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ ανήκει στον τομέα d , επειδή το τελευταίο του ηλεκτρόνιο (με βάση τη σειρά δόμησης aufbau), είναι στην υποστιβάδα d .

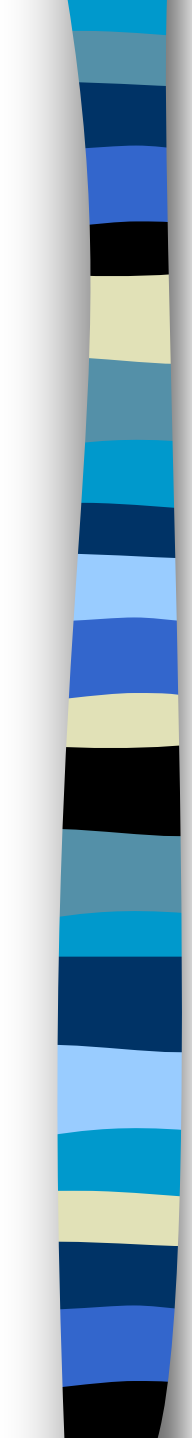
Τομέας s: Ο τομέας s περιλαμβάνει δύο κύριες ομάδες (κατακόρυφες στήλες) του περιοδικού πίνακα Δηλαδή, την ομάδα των αλκαλίων (Na, K κλπ.) και την ομάδα των αλκαλικών γαιών (Ca, Mg κλπ.). Επιπλέον στον τομέα αυτό ανήκει το υδρογόνο. Η υποστιβάδα s έχει το πολύ δύο ηλεκτρόνια γι' αυτό και ο τομέας s έχει δύο ομάδες. Οι ομάδες αυτές ονομάζονται:

με βάση τους τομείς :	s^1	s^2
με την κλασική αρίθμηση :	IA	IIA
με τη νέα αρίθμηση ομάδων :	1	2

Τομέας p : Η υποστιβάδα p περιέχει το πολύ έξι ηλεκτρόνια γι' αυτό και ο τομέας p περιλαμβάνει έξι κύριες ομάδες στοιχείων. Οι ομάδες αυτές είναι η ομάδα του βορίου, του άνθρακα, του αζώτου, του θείου, των αλογόνων και των ευγενών αερίων και μπορούν να ονομαστούν:

με βάση τους τομείς:	p^1	p^2	p^3	p^4	p^5	p^6
με την κλασική αρίθμηση:	III	VIA	VA	VIA	VIIA	VIIIA ή 0
με τη νέα αρίθμηση:	13	14	15	16	17	18

Έτσι, το ${}_7\text{N} : 1s^2 2s^2 2p^3$ μπορούμε να πούμε ότι ανήκει στο τομέα p και στην ομάδα p^3 , ή VA ή 15.



Τομέας d : Ο τομέας d περιλαμβάνει στοιχεία των οποίων το τελευταίο ηλεκτρόνιο, κατά την ηλεκτρονιακή δόμηση των ατόμων τους, τοποθετείται σε υποστιβάδα d . Ο τομέας αυτός περιλαμβάνει τα **στοιχεία μετάπτωσης**. Η υποστιβάδα d χωράει 10 ηλεκτρόνια γι' αυτό και ο τομέας d έχει 10 ομάδες (δευτερεύουσες ομάδες). Αυτές ονομάζονται:

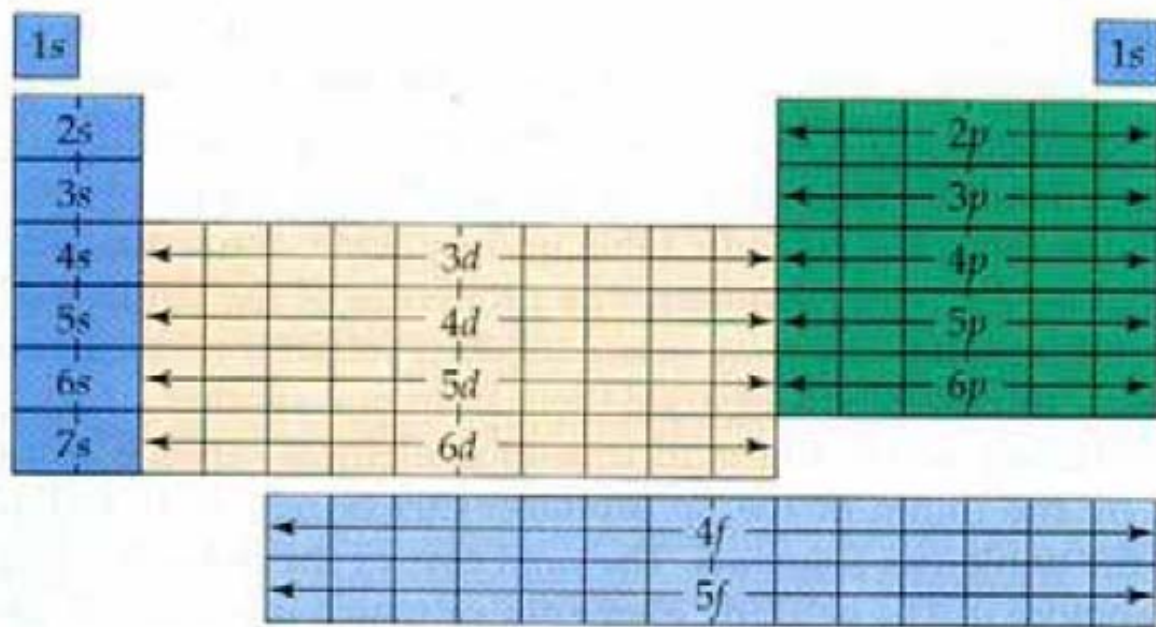
με βάση τους τομείς : d^1 d^2 d^3 ... d^{10}

με την κλασική αρίθμηση: IIIB, IVB VB ... IIB

με τη νέα αρίθμηση: 3 4 5 ... 12

Δηλαδή, το άτομο του σιδήρου ανήκει στον τομέα d , επειδή με βάση την ηλεκτρονιακή δομή $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2)$ το τελευταίο του ηλεκτρόνιο βρίσκεται στην υποστιβάδα d . Επίσης μπορούμε να πούμε, ότι ο σίδηρος ανήκει στην ομάδα d^6 ή με βάση τον παλιό τρόπο αρίθμησης των ομάδων στις τριάδες (VIIB) ή με το νέο τρόπο αρίθμησης στην 8.

Τομέας f : Ο τομέας f περιλαμβάνει στοιχεία, των οποίων το τελευταίο ηλεκτρόνιο ανήκει σε υποστιβάδα f . Επειδή η υποστιβάδα f χωράει 14 ηλεκτρόνια, ο τομέας f περιλαμβάνει 14 ομάδες. Στον τομέα αυτό ανήκουν οι λανθανίδες, οι οποίες ανήκουν στην 6^η περίοδο και περιλαμβάνουν στοιχεία με ατομικούς αριθμούς 58 -71 και οι ακτινίδες, οι οποίες ανήκουν στην 7^η περίοδο και περιλαμβάνουν στοιχεία με ατομικούς αριθμούς 90 -103.



ΣΥΓΧΡΟΝΗ ΜΟΡΦΗ ΤΟΥ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΥ ΠΙΝΑΚΑ

Τομέας s		Πλήρωση υποστιβάδας 1s										Τομέας p					18		
1	IA	2											13	14	15	16	17	VIIIA	
1	H	He											III A	IV A	V A	VI A	VII A	2	
2	Li	Be	Τομέας d										B	C	N	O	F	Ne	
3	Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	5	6	7	8	9	10	
4	K	Ca	III B	IV B	V B	VIB	VII B	VIII			IB	IIB	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
5	Rb	Sr	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	13	14	15	16	17	18	
6	Cs	Ba	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
7	Fr	Ra	**Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub	Uut	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
8														Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
9																			
10																			
11																			
12																			
13																			
14																			
15																			
16																			
17																			
18																			

*Σειρά
Λανθανίου

**Σειρά
Ακτινίου

Τομέας f													
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Πλήρωση υποστιβάδας 4f													
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Πλήρωση υποστιβάδας 5f													
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103



Περιοδική τάση των στοιχείων

Κατά μήκος μιας περιόδου, ορισμένες ιδιότητες των στοιχείων και των ενώσεων τους μεταβάλλονται προοδευτικά. Όταν αλλάζουμε περίοδο, τα στοιχεία ή οι ενώσεις τους, που αντιστοιχούν στην ίδια ομάδα έχουν παραπλήσιες ιδιότητες. Αυτή η περιοδικότητα στις φυσικές και χημικές ιδιότητες παρουσιάζεται στους πίνακες που ακολουθούν, με αναφορά τα χλωρίδια και τα οξείδια των στοιχείων της 2^{ης} και 3^{ης} περιόδου (τους οποίους όμως δε χρειάζεται να απομνημονεύσεις).

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.4 Χαρακτηριστικές ιδιότητες των χλωριδίων των στοιχείων της 2^{ης} περιόδου (Li- Ne) και 3^{ης} περιόδου (Na-Ar).

2 ^η περίοδος	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
μοριακός τύπος	LiCl	BeCl ₂	BCl ₃	CCl ₄	NCl ₃	Cl ₂ O	FCl	-
φυσική κατάσταση (20 °C)	στερεό	στερεό	αέριο	υγρό	υγρό	αέριο	αέριο	-
σημείο βρασμού / ° C	1350	487	12	77	71	2	-101	-
3 ^η περίοδος	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
μοριακός τύπος	NaCl	MgCl ₂	Al ₂ Cl ₆	SiCl ₄	PCl ₃ , PCl ₅	SCl ₂ , S ₂ Cl ₂	Cl ₂	-
φυσική κατάσταση (20 °C)	στερεό	στερεό	στερεό	υγρό	υγρό, στερεό	υγρό, υγρό	αέριο	-
σημείο βρασμού / ° C	1465	1418	423	57	74, 164	59, 138	-35	-

Στοιχεία μετάπτωσης

Στην προηγούμενη ενότητα παρατηρήσαμε την περιοδική μεταβολή στην οποία υπόκεινται ορισμένες ιδιότητες των στοιχείων της 2^{ης} και 3^{ης} περιόδου. Οι δύο αυτοί περίοδοι περιέχουν αποκλειστικά και μόνο στοιχεία του *s* και *p* τομέα. Στην 4^η, όμως, περίοδο εκτός από τα στοιχεία του τομέα *s* και *p* υπάρχουν και τα στοιχεία του *d* τομέα. Αν επικεντρωθούμε στις ιδιότητες των στοιχείων του τομέα *d*, παρατηρούμε ότι δεν παρουσιάζονται μεγάλες διαφορές μεταξύ των ιδιοτήτων τους. Αυτό συμβαίνει, γιατί κατά τη ηλεκτρονιακή δόμηση των στοιχείων αυτών, το τελευταίο ηλεκτρόνιο εισέρχεται σε εσωτερική υποστιβάδα, δηλαδή στην 3*d*, ενώ η 4^η στιβάδα σε όλα σχεδόν αυτά τα στοιχεία παραμένει με δύο ηλεκτρόνια. Τα στοιχεία αυτά ονομάζονται στοιχεία μετάπτωσης. Δηλαδή,

- *Στοιχεία μετάπτωσης είναι τα στοιχεία που καταλαμβάνουν τον τομέα d του περιοδικού πίνακα.*

Τα στοιχεία μετάπτωσης, που παρουσιάζουν ενδιαφέρον, βρίσκονται σε τρεις περιόδους και έτσι δημιουργούνται αντίστοιχα, οι τρεις σειρές των στοιχείων μετάπτωσης.

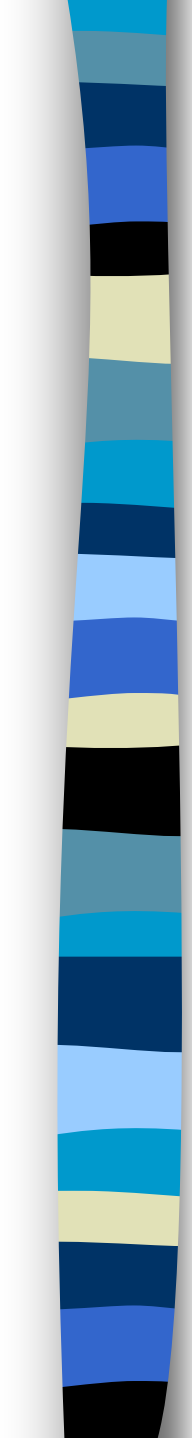
1^η σειρά: στοιχεία 4^{ης} περιόδου

2^η σειρά: στοιχεία 5^{ης} περιόδου

3^η σειρά: στοιχεία 6^{ης} περιόδου

Στα στοιχεία της 1^{ης} σειράς (4^{ης} περιόδου) γίνεται πλήρωση της 3d υποστιβάδας (η υποστιβάδα 4s είναι ήδη συμπληρωμένη γιατί έχει μικρότερη ενέργεια). Αναλογικά, στη 2^η σειρά πληρώνεται η 4d υποστιβάδα, ενώ η 5s είναι συμπληρωμένη. Επίσης στη 3^η σειρά πληρώνεται η 5d υποστιβάδα, ενώ η 6s είναι συμπληρωμένη

IIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII B		IB	IIB	
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun		



Τα στοιχεία μετάπτωσης, αν και ανήκουν σε διαφορετικές ομάδες, έχουν πολλές κοινές ιδιότητες, που συνοψίζονται παρακάτω:

- έχουν μεταλλικό χαρακτήρα
- έχουν πολλούς αριθμούς οξείδωσης
- είναι παραμαγνητικά
- σχηματίζουν σύμπλοκα ιόντα
- σχηματίζουν έγχρωμες ενώσεις
- έχουν την ικανότητα να καταλύουν αντιδράσεις

Οι ηλεκτρονιακές δομές και οι αριθμοί οξείδωσης των στοιχείων της 1^{ης} σειράς παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.6 Ηλεκτρονιακή δομή της 1^{ης} σειράς των στοιχείων μετάπτωσης.

${}_{21}\text{Sc}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	$3d^1$	$4s^2$
${}_{22}\text{Ti}$	[Ar]	$3d^2$	$4s^2$
${}_{23}\text{V}$	[Ar]	$3d^3$	$4s^2$
${}_{24}\text{Cr}$	[Ar]	$3d^5$	$4s^1$
${}_{25}\text{Mn}$	[Ar]	$3d^5$	$4s^2$
${}_{26}\text{Fe}$	[Ar]	$3d^6$	$4s^2$
${}_{27}\text{Co}$	[Ar]	$3d^7$	$4s^2$
${}_{28}\text{Ni}$	[Ar]	$3d^8$	$4s^2$
${}_{29}\text{Cu}$	[Ar]	$3d^{10}$	$4s^1$
${}_{30}\text{Zn}$	[Ar]	$3d^{10}$	$4s^2$

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.7 Αριθμοί οξείδωσης της 1^{ης} σειράς των στοιχείων μετάπτωσης.

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
								+1	
		+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	
	+4	+4		+4					
		+5							
			+6	+6					
				+7					

1.4 Μεταβολή ορισμένων περιοδικών ιδιοτήτων

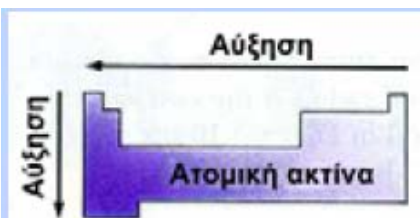
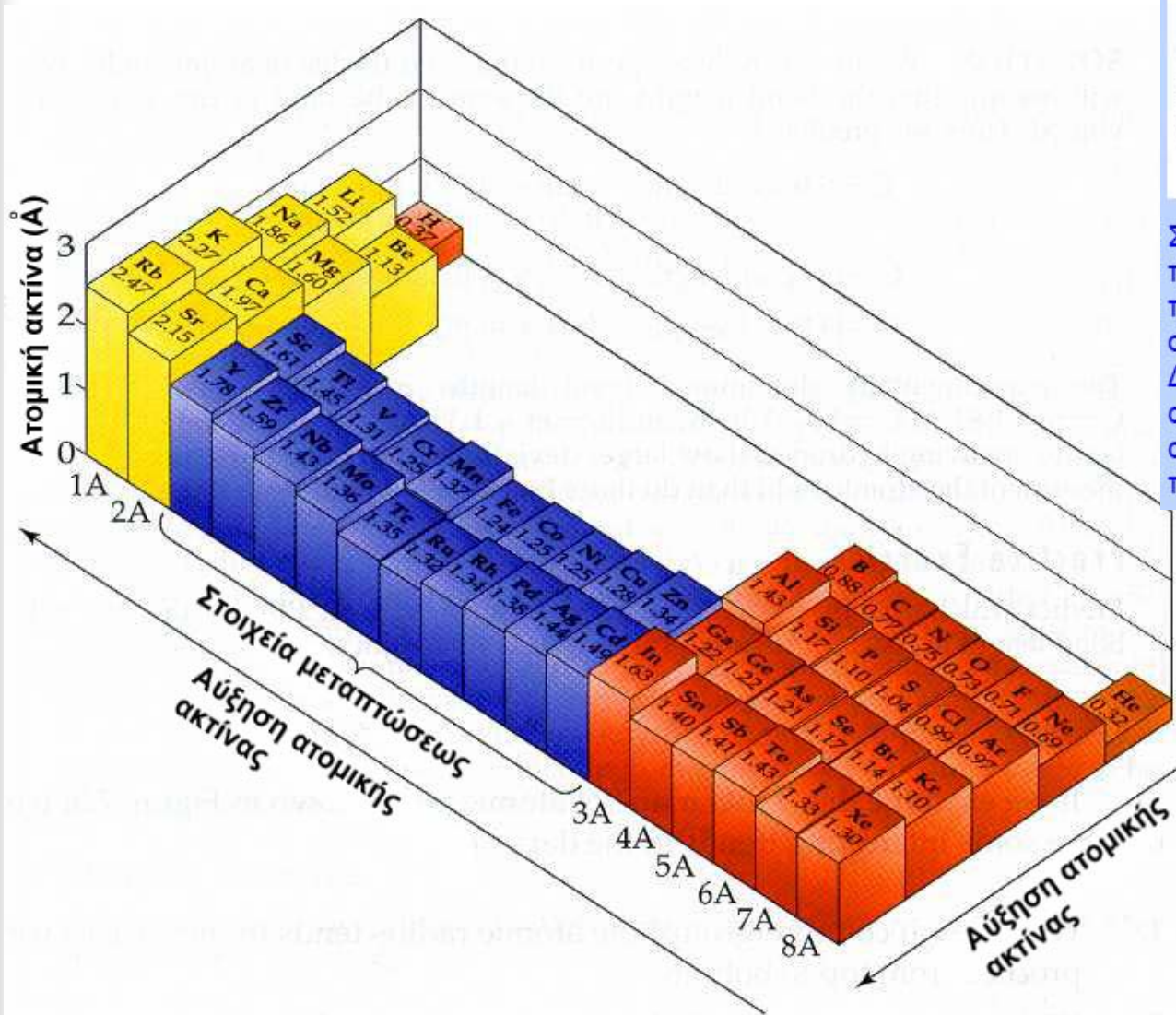
Από τη προηγούμενη ενότητα φάνηκε καθαρά ότι, η περιοδικότητα στην ηλεκτρονιακή δομή αντανακλάται σε πολλές από τις ιδιότητες των στοιχείων. Η ηλεκτρονιακή δομή και κυρίως τα ηλεκτρόνια σθένους (τελευταία ηλεκτρόνια) προσδίδουν στο άτομο τη χημική του συμπεριφορά. Θεμελιώδη χαρακτηριστικά του ατόμου είναι η ατομική ακτίνα, η ενέργεια ιοντισμού και η ηλεκτρονιοσυγγένεια, τα οποία καθορίζουν τη φυσική και χημική συμπεριφορά του ατόμου. :

**Ατομική ακτίνα - ενέργεια ιοντισμού -
ηλεκτρονιοσυγγένεια**

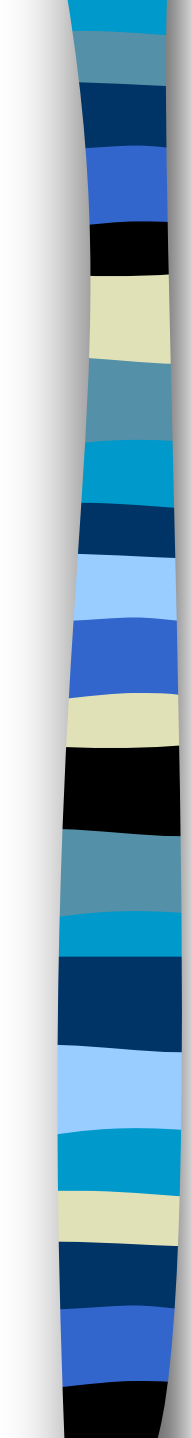
Ατομική ακτίνα

- *Κατά μήκος μιας περιόδου η ατομική ακτίνα ελαττώνεται από τα αριστερά προς τα δεξιά.*
- *Σε μια ομάδα του περιοδικού πίνακα η ατομική ακτίνα αυξάνεται καθώς προχωρούμε από πάνω προς τα κάτω.*

Η ΑΤΟΜΙΚΗ ΑΚΤΙΝΑ ΜΕΤΑΒΑΛΛΕΤΑΙ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ, ΣΕ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΜΕ ΤΟΝ ΑΤΟΜΙΚΟ ΑΡΙΘΜΟ



Σχηματική παρουσίαση του τρόπου που η ατομική ακτίνα των στοιχείων μεταβάλλεται στον περιοδικό πίνακα. Δηλαδή, η ατομική ακτίνα αυξάνεται από δεξιά προς τα αριστερά και από πάνω προς τα κάτω.



Στα στοιχεία μεταπτώσεως, η αύξηση του ατομικού αριθμού συνοδεύεται από μικρή ελάττωση της ατομικής ακτίνας. Αυτό συμβαίνει γιατί τα επιπλέον ηλεκτρόνια που προστίθενται, καθώς προχωράμε προς τα δεξιά, συμπληρώνουν εσωτερικές στιβάδες d , που ελάχιστα επηρεάζουν την ατομική ακτίνα.

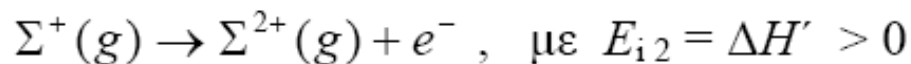
Ενέργεια ιοντισμού

- Η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για την πλήρη απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από ελεύθερο άτομο, που βρίσκεται στη θεμελιώδη του κατάσταση και σε αέρια φάση, ονομάζεται ενέργεια πρώτου ιοντισμού και συμβολίζεται E_{i1} .

Δηλαδή έχουμε, $\Sigma(g) \rightarrow \Sigma^+(g) + e^-$, με $E_{i1} = \Delta H > 0$

Η ενέργεια ιοντισμού εκφράζεται συνήθως σε kJ mol^{-1}

Αντίστοιχα, η ενέργεια δεύτερου ιοντισμού, E_{i2} , ορίζεται:



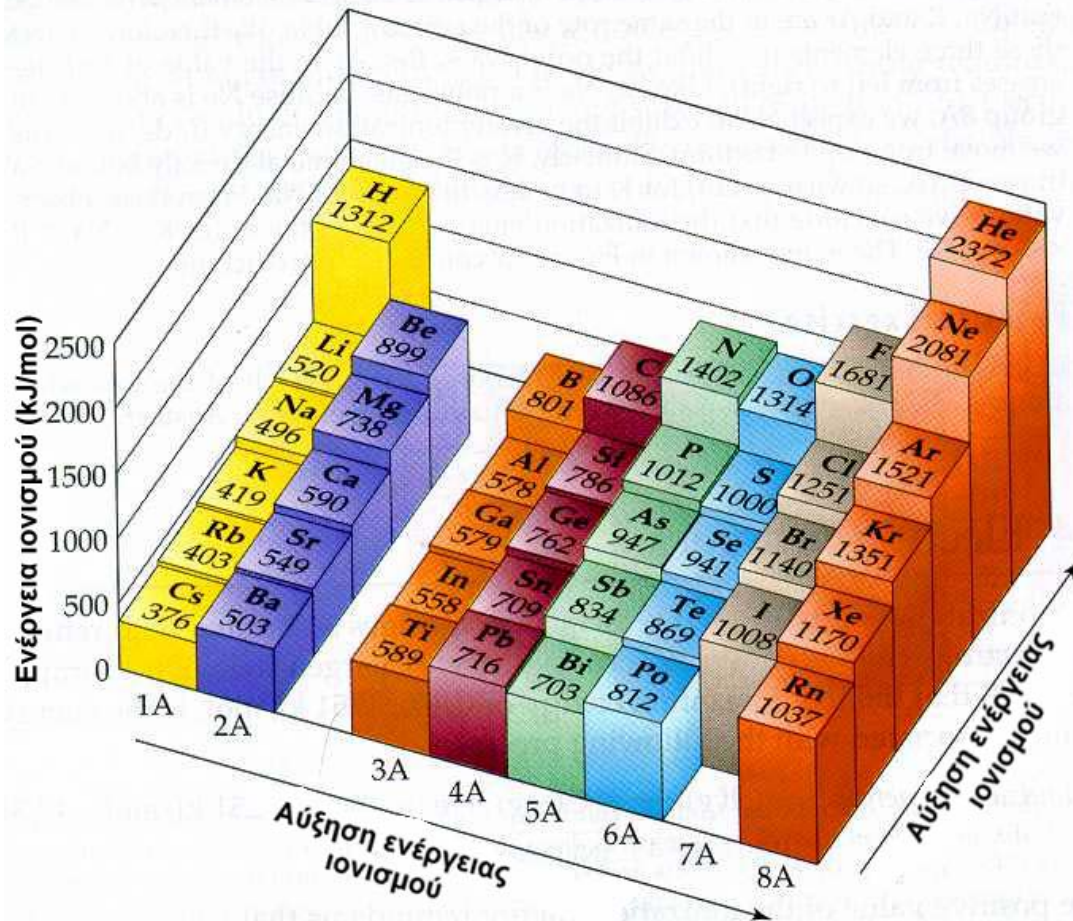
Είναι αναμενόμενο πως η δεύτερη ενέργεια ιοντισμού έχει μεγαλύτερη τιμή από την πρώτη, καθώς πιο εύκολα φεύγει το ηλεκτρόνιο από το ουδέτερο άτομο απ' ό,τι από το φορτισμένο ιόν. Δηλαδή, έχουμε:

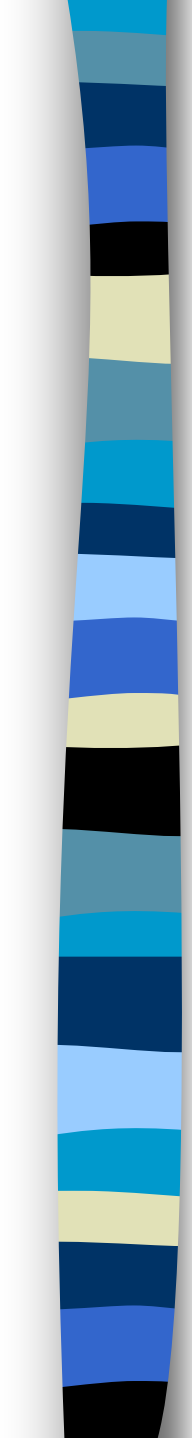
$E_{i2} > E_{i1}$. Με ανάλογο τρόπο προκύπτει: $E_{i3} > E_{i2}$. κ.ο.κ.

Οι παράμετροι που παίζουν καθοριστικό ρόλο στη διαμόρφωση της τιμής της ενέργειας ιοντισμού είναι:

- Η ενέργεια ιοντισμού πολλές φορές στη διεθνή και Ελληνική βιβλιογραφία συμβολίζεται I . Στο παρόν βιβλίο υιοθετείται η πρόταση της IUPAC και συμβολίζεται E_i .

Η ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΠΡΩΤΟΥ ΙΟΝΤΙΣΜΟΥ ΜΕΤΑΒΑΛΛΕΤΑΙ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ, ΑΚΟΛΟΥΘΩΝΤΑΣ ΤΗΝ ΠΕΡΙΟΔΙΚΗ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΔΟΜΗΣΗ ΤΟΥ ΑΤΟΜΟΥ





Οι παράμετροι που παίζουν καθοριστικό ρόλο στη διαμόρφωση της τιμής της ενέργειας ιοντισμού είναι:

1. Η ατομική ακτίνα

Όσο μεγαλύτερη είναι η ατομική ακτίνα, τόσο μεγαλύτερη είναι και η μέση απόσταση του πιο μακρινού ηλεκτρονίου (με το μεγαλύτερο κύριο κβαντικό αριθμό) από τον πυρήνα. Αυτό έχει ως συνέπεια να ελαττώνεται η έλξη πυρήνα - ηλεκτρονίου με αποτέλεσμα να μειώνεται η ενέργεια ιοντισμού.

2. Το φορτίο του πυρήνα

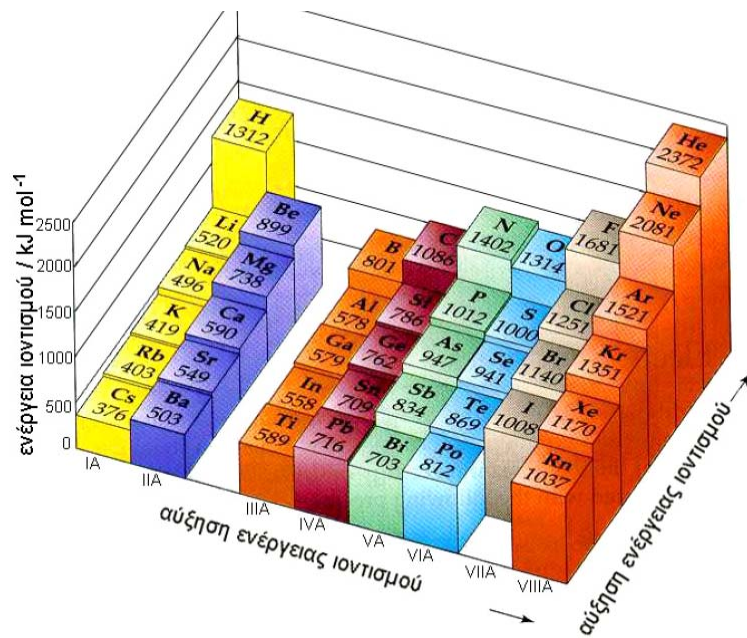
Όσο μεγαλύτερος είναι ο ατομικός αριθμός (Z) του στοιχείου, τόσο μεγαλύτερο είναι το φορτίο του πυρήνα με συνέπεια η έλξη πυρήνα - ηλεκτρονίων εξωτερικής στιβάδας να γίνεται ισχυρότερη, οπότε η ενέργεια ιοντισμού αυξάνεται.

3. Τα ενδιάμεσα ηλεκτρόνια

Την έλξη πυρήνα - τελευταίου ηλεκτρονίου επηρεάζουν σημαντικά τα ενδιάμεσα ηλεκτρόνια (μεταξύ πυρήνα και ηλεκτρονίων εξωτερικής στιβάδας), τα οποία απωθούν το τελευταίο ηλεκτρόνιο, με αποτέλεσμα η ενέργεια ιοντισμού να μειώνεται. Το φορτίο του πυρήνα σε συνδυασμό με τα ενδιάμεσα ηλεκτρόνια καθορίζουν την τιμή του δραστικού πυρηνικού φορτίου.

Γενικά τα **μέταλλα** έχουν σχετικά χαμηλές τιμές ενέργειας ιοντισμού με αποτέλεσμα εύκολα να αποβάλλουν ηλεκτρόνια και να μετατρέπονται σε ηλεκτροθετικά ιόντα. Για το λόγο αυτό και τα μέταλλα χαρακτηρίζονται ως **ηλεκτροθετικά στοιχεία**. Η δε τάση που έχουν να αποβάλλουν ηλεκτρόνια **ηλεκτροθετικότητα**. Η μεταβολή της πρώτης ενέργειας ιοντισμού των στοιχείων των κύριων ομάδων των πρώτων έξι περιόδων σε σχέση με τη θέση τους στον περιοδικό πίνακα δίνεται στο σχήμα 1.9. Επίσης να σημειώσουμε, ότι την ίδια λογική μεταβολών εμφανίζει και η ηλεκτροθετικότητα των στοιχείων.

- Η ενέργεια πρώτου ιοντισμού, όπως και η ηλεκτροθετικότητα, αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά και από κάτω προς τα πάνω στον περιοδικό πίνακα.



ΣΧΗΜΑ 1.9 Η ενέργεια πρώτου ιοντισμού μεταβάλλεται περιοδικά, ακολουθώντας την περιοδική ηλεκτρονιακή δόμηση του ατόμου.

Ηλεκτρονιοσυγγένεια

- Ηλεκτρονιοσυγγένεια (E_{ea}) στοιχείου είναι η μεταβολή της ενέργειας που παρατηρείται κατά την πρόσληψη ενός ηλεκτρονίου από άτομο που βρίσκεται στη θεμελιώδη του κατάσταση και σε αέρια φάση. Όταν δηλαδή: $\Sigma(g) + e^- \rightarrow \Sigma(g)^-, \Delta H < 0$

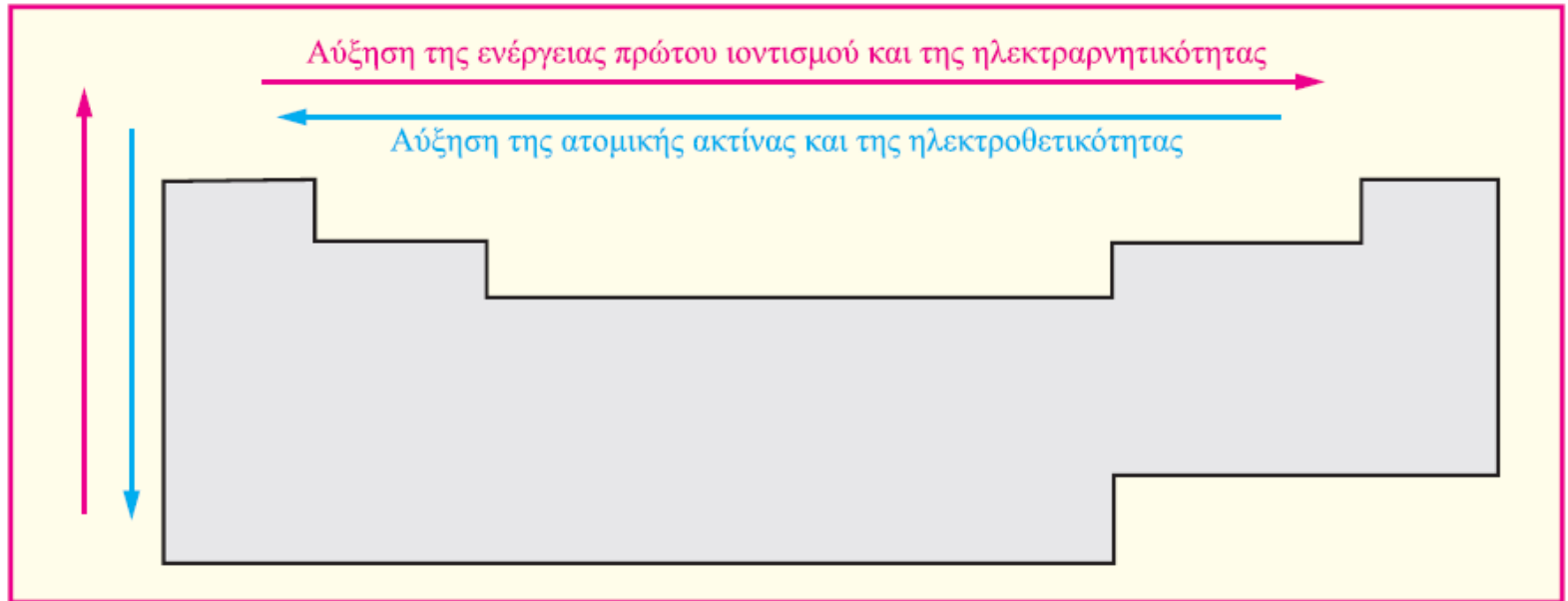
Η ηλεκτρονιοσυγγένεια εκφράζεται συνήθως σε kJ mol^{-1} .

Γενικά τα *αμέταλλα* έχουν σχετικά μεγάλη (κατά απόλυτη τιμή) ηλεκτρονιοσυγγένεια, δηλαδή, έχουν μεγάλη τάση να προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια και να μετατρέπονται σε ηλεκτραρνητικά ιόντα. Για το λόγο αυτό χαρακτηρίζονται ως *ηλεκτραρνητικά στοιχεία*. Η δε τάση που έχουν τα στοιχεία να προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια ονομάζεται *ηλεκτραρνητικότητα*.

- Η απόλυτη τιμή της ηλεκτρονιοσυγγένειας αυξάνεται κατά κανόνα από αριστερά προς τα δεξιά και από κάτω προς τα πάνω. Την ίδια λογική ακολουθεί και η ηλεκτραρνητικότητα των στοιχείων.

- **Ηλεκτραρνητικά στοιχεία:**

Τα αμέταλλα έχουν την τάση να προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια και να μετατρέπονται σε ηλεκτραρνητικά ιόντα, για αυτό χαρακτηρίζονται ως ηλεκτραρνητικά στοιχεία.

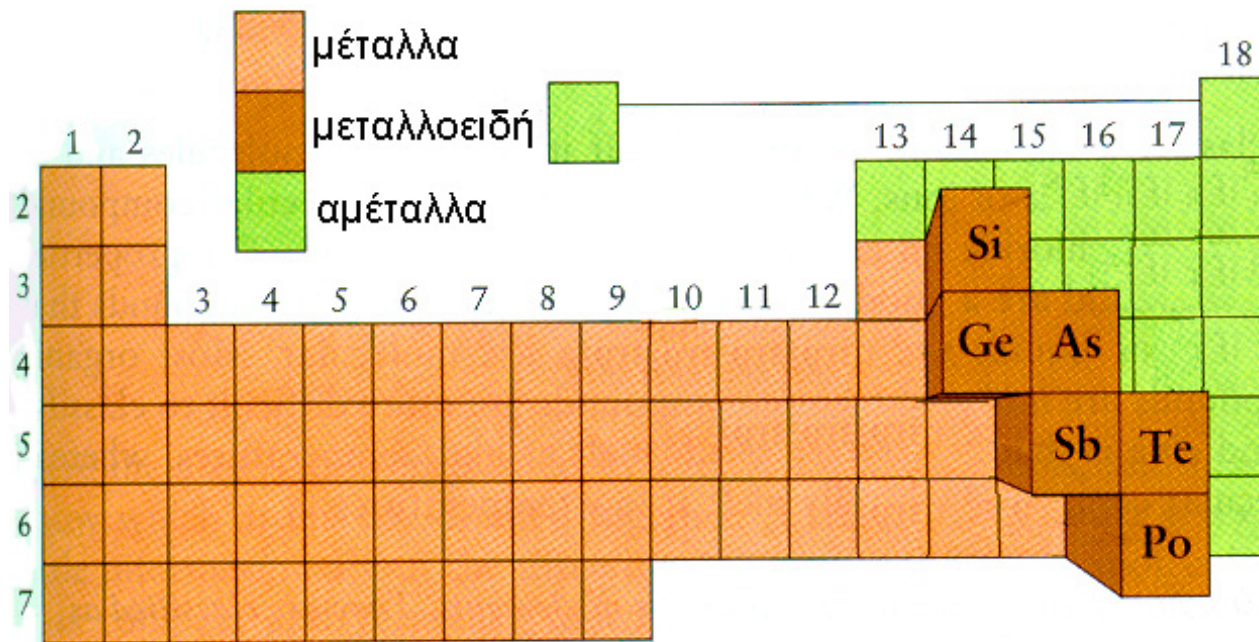


Συνοψίζοντας έχουμε ότι, όσο προχωράμε αριστερά και κάτω τον περιοδικό πίνακα, τόσο συναντάμε πιο ηλεκτροθετικά στοιχεία. Δηλαδή, στοιχεία με έντονο χαρακτήρα μετάλλου (π.χ. Cs, Rb). Αντίθετα, βαδίζοντας δεξιά και πάνω τον περιοδικό πίνακα συναντάμε τα πιο ηλεκτραρνητικά στοιχεία, αυτά, δηλαδή, που αυτά που έχουν έντονο χαρακτήρα αμετάλλου (π.χ. F, O). Έτσι, με βάση τον περιοδικό πίνακα μπορεί να γίνει διάκριση μεταξύ μετάλλων και αμετάλλων. Τα αμέταλλα καταλαμβάνουν το πάνω δεξιό κομμάτι του περιοδικού πίνακα και κατέχουν περίπου το $\frac{1}{4}$ της συνολικής του έκτασης, ενώ τα μέταλλα καταλαμβάνουν σχεδόν όλο το υπόλοιπο κομμάτι του πίνακα, δηλαδή τα $\frac{3}{4}$ αυτού. Στη διαχωριστική γραμμή μεταξύ αυτών, ή κοντά σ' αυτή, βρίσκονται τα *ημιμέταλλα ή μεταλλοειδή*, που έχουν ιδιότητες μεταξύ μετάλλων και αμετάλλων.



Με κάποιες εξαιρέσεις η απόλυτη τιμή της ηλεκτρονιοσυγγένειας αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά και από κάτω προς τα πάνω. Με τον ίδιο τρόπο μεταβάλλεται και η ηλεκτραρνητικότητα.

Δ.1.4.2 Η ΘΕΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΕΙΔΩΝ ΣΤΟΝ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟ ΠΙΝΑΚΑ



1.5 Ηλεκτρονιακοί τύποι - σχήματα μορίων

Ηλεκτρονιακοί τύποι κατά Lewis

Είναι φανερό, ότι τα ηλεκτρόνια σθένους αποτελούν το κλειδί της χημικής συμπεριφοράς των στοιχείων. Όμως, η ακριβής περιγραφή του τρόπου με τον οποίο τα άτομα συνδέονται χημικά είναι πολύπλοκο θέμα και απαιτεί βαθιές γνώσεις χημείας. Μια καλή προσέγγιση στο θέμα της ερμηνείας του χημικού δεσμού αποτελεί η *ηλεκτρονιακή θεωρία του σθένους* (Kossel, Lewis). Με βάση τις αντιλήψεις αυτές θεωρείται ότι:

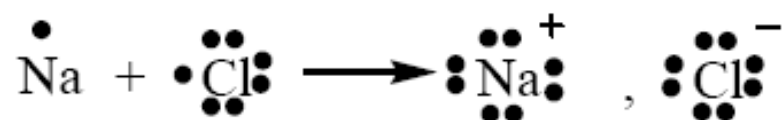
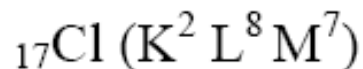
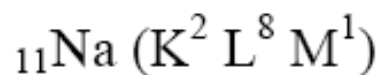
- *Στους δεσμούς συμμετέχουν μόνο τα ηλεκτρόνια σθένους.*

Για την γραφή των *ηλεκτρονιακών τύπων Lewis*, ο Lewis εισήγαγε απλά σύμβολα για τα στοιχεία (σύμβολα Lewis), όπου τα ηλεκτρόνια της τελευταίας στιβάδας (ηλεκτρόνια σθένους) συμβολίζονται με τελείες, (βλέπε πίνακα 1.8). Τα ηλεκτρόνια σθένους στη συνέχεια διαμοιράζονται μεταξύ των συνδεδεμένων ατόμων με βάση τον κανόνα της οκτάδας:

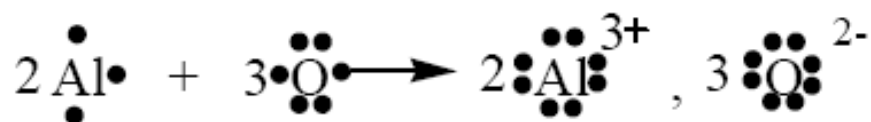
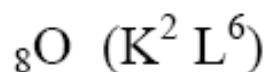
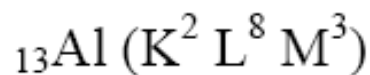
- *Σύμφωνα με τον κανόνα της οκτάδας, τα άτομα αποβάλλουν ή προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια (ετεροπολικός δεσμός) ή αμοιβαία συνεισφέρουν ηλεκτρόνια (ομοιοπολικός δεσμός), προκειμένου να αποκτήσουν δομή ευγενούς αερίου, δηλαδή, οκτώ ηλεκτρόνια στην τελευταία τους στιβάδα. Εξαιρείται η στιβάδα K, που συμπληρώνεται με δύο ηλεκτρόνια.*

Ιοντικές ενώσεις

Η ηλεκτρονιακή δομή του NaCl είναι:



Η ηλεκτρονιακή δομή του Al_2O_3 είναι:



Ομοιοπολικές ενώσεις

Ο ηλεκτρονιακός τύπος του HCl $\text{H} \overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{Cl}}}\cdot$ είναι:

Ο ηλεκτρονιακός τύπος του H_2O $\text{H} \overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{O}}}\overset{\cdot}{\cdot}\text{H}$ είναι:

Κανόνες για τη γραφή των τύπων κατά Lewis

Για να γράψουμε τους ηλεκτρονιακούς τύπους Lewis πολυπλοκότερων μορίων ή ιόντων ακολουθούμε την εξής σειρά πρακτικών κανόνων:

➤ Προσθέτουμε τα ηλεκτρόνια σθένους των ατόμων που περιέχονται στο μόριο. Αν έχουμε ανιόν, προσθέτουμε τόσα ηλεκτρόνια επί πλέον, όσο είναι το ηλεκτρικό φορτίο του ανιόντος, ενώ αν έχουμε κατιόν αφαιρούμε τόσα ηλεκτρόνια, όσο είναι το φορτίο του κατιόντος.

π.χ. στο SO_2 έχουμε : $6 + 2 \cdot 6 = 18$ ηλεκτρόνια σθένους

ομοίως, στο SO_4^{2-} : $6 + 4 \cdot 6 + 2 = 32$

και στο NH_4^+ : $5 + 4 \cdot 1 - 1 = 8$

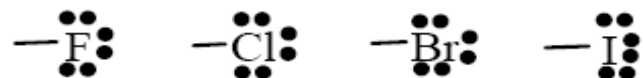
➤ Βρίσκουμε το κεντρικό άτομο της ένωσης. Κεντρικό άτομο είναι αυτό που έχει δείκτη 1 στον μοριακό τύπο της ένωσης. Αν υπάρχουν δύο άτομα με δείκτη 1, διαλέγουμε εκείνο που είναι λιγότερο ηλεκτραρνητικό. Στη διαδικασία αυτή επιλογής του κεντρικού ατόμου αποκλείεται το άτομο του υδρογόνου. Π.χ. στο HNO_3 κεντρικό άτομο είναι το N.

➤ Συνδέουμε το κεντρικό άτομο με τα περιφερειακά άτομα με απλούς δεσμούς (δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων). Στις περιπτώσεις που έχουμε οξυγόνο και υδρογόνο στην ένωση, συνήθως συνδέουμε το τα άτομα υδρογόνου με τα άτομα οξυγόνου και αυτά με το κεντρικό άτομο.

➤ Τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια τοποθετούνται ανά ζεύγη (μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων) στα περιφερειακά άτομα, έτσι ώστε να συμπληρώσουν τη στιβάδα σθένους των με 8 ηλεκτρόνια (εξαιρείται το άτομο H που συμπληρώνεται με δύο). Στο κεντρικό άτομο βάζουμε όσα ηλεκτρόνια περισσεύουν, ακόμα και αν χρειαστεί να υπερβούμε την οκτάδα ηλεκτρονίων.

➤ Αν το κεντρικό άτομο έχει λιγότερα από 8 ηλεκτρόνια, δοκιμάζουμε με διπλούς ή τριπλούς δεσμούς να καλύψουμε το ηλεκτρονιακό του έλλειμμα.

Επίσης, τα αλογόνα στην άκρη του μορίου μιας ένωσης έχουν τρία μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων και ένα απλό δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων.



Τα άτομα O ή S στην άκρη του μορίου μιας ένωσης έχουν, είτε ένα απλό δεσμό και τρία μη δεσμικά ζεύγη, είτε δύο απλούς δεσμούς και δύο μη δεσμικά ζεύγη. Δηλαδή,

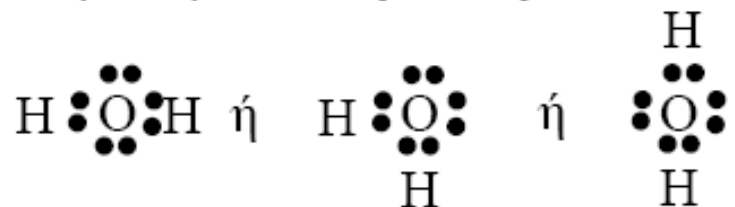


Αν το άτομο N είναι στην άκρη του μορίου έχουμε:



Σχήματα μορίων - Θεωρία VSEPR (βέσπερ)

Ο ηλεκτρονιακός τύπος κατά Lewis του H_2O μπορεί να γραφεί:



Και οι τρεις αυτοί τύποι είναι σωστοί, γιατί στον τύπο του Lewis δεν καθορίζεται η γωνία μεταξύ των ατόμων, δηλαδή δεν περιγράφεται το σχήμα του μορίου. Η γεωμετρία των μορίων, δηλαδή η διευθέτηση των ατόμων γύρω από το κεντρικό άτομο, καθορίζεται με μια σειρά από κανόνες που προκύπτουν από τη *θεωρία απόσσεως ηλεκτρονιακών ζευγών της στιβάδας σθένους VSEPR* (Valence, Shell, Electron, Pair, Repulsion). Η βασική ιδέα αυτής της θεωρίας είναι ότι τα ζεύγη ηλεκτρονίων γύρω από ένα άτομο απωθούνται και παίρνουν θέση στο χώρο, ώστε να βρίσκονται όσο το δυνατόν πιο μακριά το ένα με το άλλο. Κατ' ανάλογο τρόπο απωθούνται οι τετράδες ηλεκτρονίων των διπλών δεσμών, οι εξάδες των τριπλών δεσμών και τα μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων.

Σύμφωνα με τη θεωρία VSEPR, η γεωμετρία των μορίων καθορίζεται με βάση μια σειρά πρακτικών κανόνων:

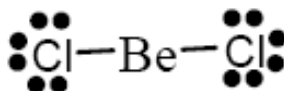
Όταν το κεντρικό άτομο ενός μορίου έχει δύο ζεύγη ηλεκτρονίων, τότε το μόριο είναι γραμμικό, δηλαδή, τα δύο ζεύγη ηλεκτρονίων διατάσσονται ευθύγραμμα.

Παράδειγμα έχουμε το μόριο BeCl_2 . Τα δύο ζεύγη ηλεκτρονίων του Be απομακρύνονται όσο το δυνατόν μεταξύ τους σχηματίζοντας γωνία 180° . Συνεπώς, το μόριο του BeCl_2 είναι γραμμικό.

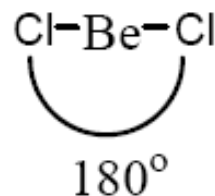
μοριακό τύπος



τύπος κατά Lewis



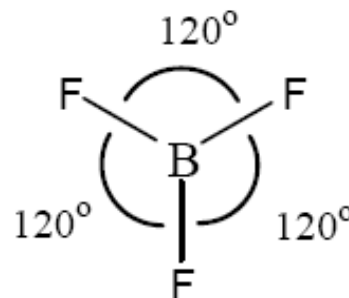
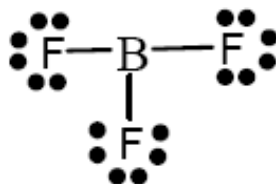
γεωμετρικό σχήμα



Όταν το κεντρικό άτομο ενός μορίου έχει τρία ζεύγη ηλεκτρονίων, τότε το μόριο είναι επίπεδο, καθώς τα τρία ζεύγη ηλεκτρονίων διατάσσονται τριγωνικά γύρω από το άτομο.

Π.χ. το άτομο του B στο BF_3 διαθέτει 3 ζεύγη ηλεκτρονίων, τα οποία διατάσσονται σ' ένα επίπεδο και σχηματίζουν μεταξύ τους γωνίες 120° .

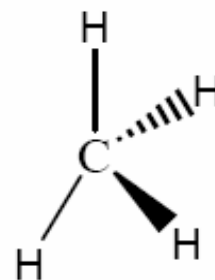
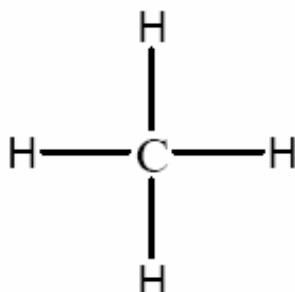
μοριακός τύπος τύπος κατά Lewis γεωμετρικό σχήμα



Όταν το κεντρικό άτομο έχει τέσσερα ζεύγη ηλεκτρονίων, τότε το μόριο είναι τετράεδρο, δηλαδή, τα τέσσερα ζεύγη ηλεκτρονίων διατάσσονται τετραεδρικά γύρω από το άτομο.

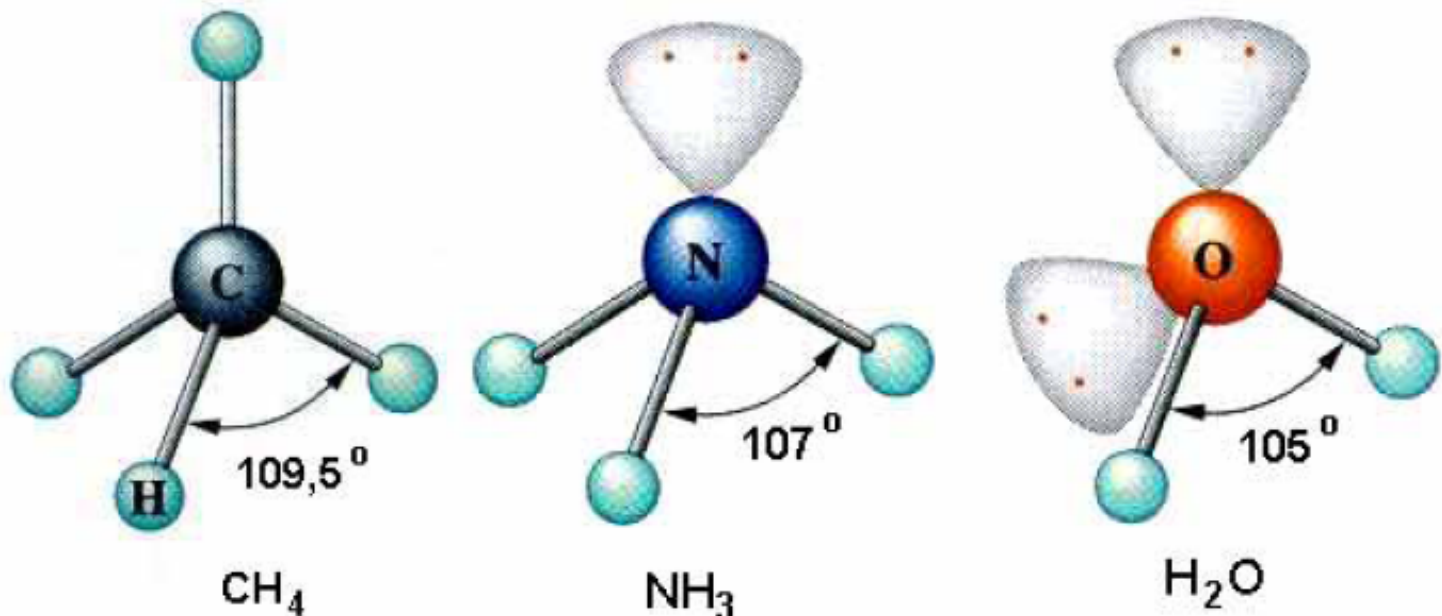
π.χ. το άτομο του C στο μόριο του CH_4 διαθέτει τέσσερα ζεύγη ηλεκτρονίων τα οποία διατάσσονται σε σχήμα κανονικού τετραέδρου. Η δε γωνία που σχηματίζουν οι δεσμοί μεταξύ τους είναι $109,5^\circ$.

μοριακός τύπος τύπος κατά Lewis γεωμετρικό σχήμα



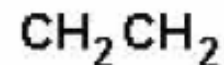
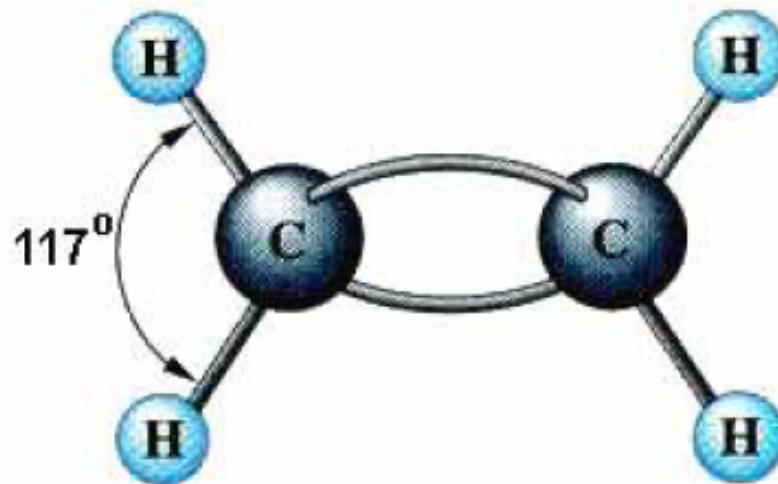
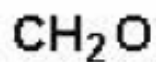
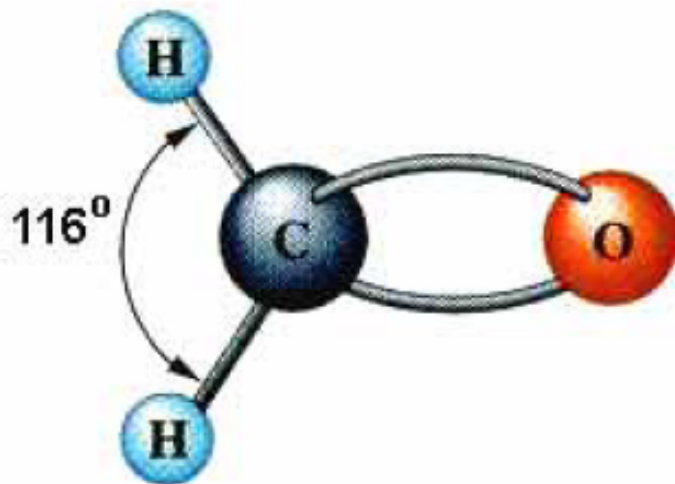
Αποκλίσεις από τα κανονικά σχήματα

Τα πράγματα, όμως, περιπλέκονται όταν το κεντρικό άτομο διαθέτει και μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων. Αυτό συμβαίνει επειδή τα μη δεσμικά ζεύγη απωθούν περισσότερο, καταλαμβάνουν δηλαδή πιο πολύ χώρο, απ' ό τι τα δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων. Έτσι, έχουμε αποκλίσεις από τα κανονικά σχήματα. Ενδεικτικά αναφέρουμε τη γεωμετρία του μορίου του H_2O και της NH_3 σε συσχετισμό με αυτή του CH_4 , όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.

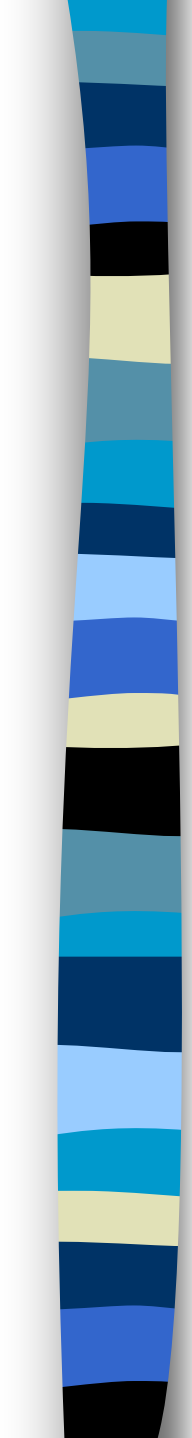


- Μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων είναι το ζεύγος που ανήκει μόνο σε ένα άτομο

Επίσης οι πολλαπλοί δεσμοί, λόγω του μεγαλύτερου ηλεκτρονιακού φορτίου τους, απωθούν περισσότερο, καταλαμβάνουν δηλαδή πιο πολύ χώρο, απ' ότι οι απλοί. Αυτό παρουσιάζεται σχηματικά παρακάτω μ' ένα παράδειγμα..



ΣΧΗΜΑ 1.12 Αποκλίσεις από την κανονική τριγωνική δομή λόγω της παρουσίας των πολλαπλών δεσμών



Συνοψίζοντας, η πρόβλεψή του σχήματος ενός μορίου με βάση τη θεωρία VSEPR ακολουθεί τα παρακάτω βήματα:


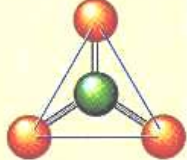
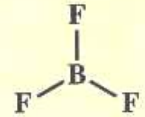

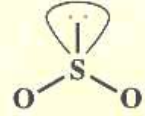
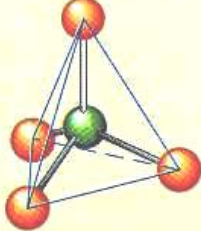
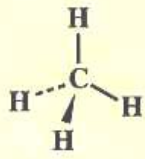
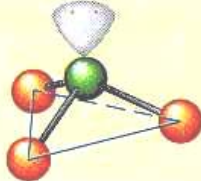
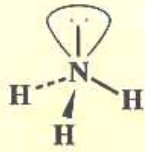
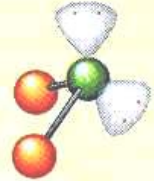
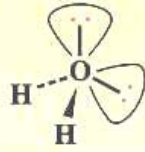
1. Γράφουμε τον ηλεκτρονιακό τύπο κατά Lewis

2. Μετράμε το συνολικό αριθμό δεσμικών και μη δεσμικών ζευγών ηλεκτρονίων του κεντρικού ατόμου

3. Με βάση τους κανόνες της θεωρίας VSEPR, βρίσκουμε τη γεωμετρική διάταξη των ζευγών ηλεκτρονίων γύρω από το κεντρικό άτομο

4. Τέλος, δεν πρέπει να ξεχνάμε ότι τα μη δεσμικά ζεύγη καθώς και οι πολλαπλοί δεσμοί καταλαμβάνουν περισσότερο χώρο, απ' ό,τι τα δεσμικά και απλοί δεσμοί, αντίστοιχα.

ΓΕΩΜΕΤΡΙΑ ΜΟΡΙΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗ ΘΕΩΡΙΑ VSEPR

ΖΕΥΓΗ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ			ΔΙΑΤΑΞΗ ΤΩΝ ΖΕΥΓΩΝ	ΜΟΡΙΑΚΗ ΓΕΩΜΕΤΡΙΑ	ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ
Συνολικά	Δεσμικά	Μη δεσμικά			
2	2	0	Γραμμική		BeF ₂ F—Be—F
3	3	0	Επίπεδη τριγωνική		BF ₃ 
		1		 Μη δεσμικό ζεύγος e	SO ₂ 
4	4	0	Τετραεδρική		CH ₄ 
		1			NH ₃ 
		2			H ₂ O 



A. Από το σχολικό βιβλίο

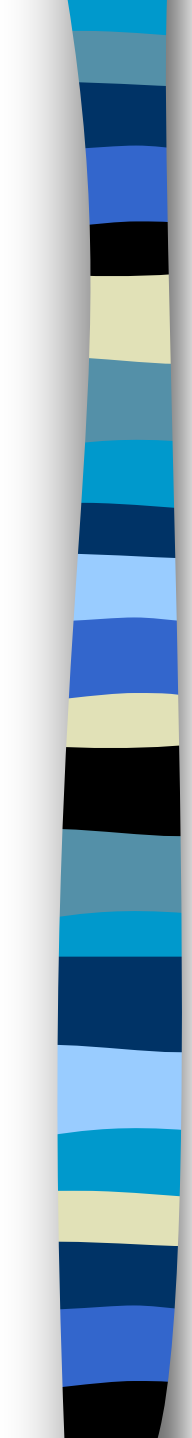
Να λύσω τις ασκήσεις:

σ. 47: Ασκήσεις 51, 52, 53, 55

σ. 48: Ασκήσεις 56, 58, 59, 60

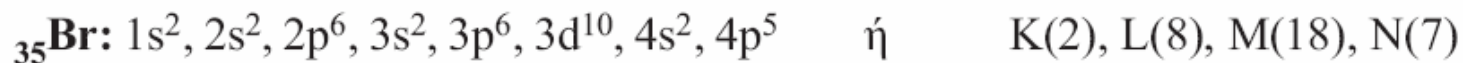
σ. 49: Ασκήσεις 63, 64, 65

σ. 50: Ασκήσεις 75, 77, 79, 81

- 
- 1.** Δίνονται τα στοιχεία Mg, S, K, Br, που έχουν ατομικούς αριθμούς 12, 16, 19, 35, αντίστοιχα.
 - α.** Να εντάξετε τα στοιχεία σε περιόδους, κύριες ομάδες και τομείς του περιοδικού πίνακα.
 - β.** Να γράψετε τους ηλεκτρονιακούς τύπους κατά Lewis των ενώσεων MgS, KBr.

Λύση:

α. Οι ηλεκτρονιακές δομές των Mg, S, K και Br σε υποστιβάδες και στιβάδες είναι:



Η θέση των παραπάνω στοιχείων στον περιοδικό πίνακα είναι:

${}_{12}\text{Mg}$: 3η περίοδος, 2η ή IIA ομάδα, τομέας s.

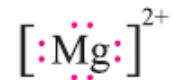
${}_{16}\text{S}$: 3η περίοδος, 16η ή VIA ομάδα, τομέας p.

${}_{19}\text{K}$: 4η περίοδος, 1η ή IA ομάδα, τομέας s.

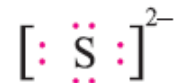
${}_{35}\text{Br}$: 4η περίοδος, 17η ή VIIA ομάδα, τομέας p.

β. Το MgS είναι ιοντική ένωση.

Το Mg για να αποκτήσει δομή ευγενούς αερίου αποβάλλει τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας και μετατρέπεται σε Mg^{2+} , με ηλεκτρονιακό τύπο κατά Lewis:



Το S, για να αποκτήσει δομή ευγενούς αερίου, προσλαμβάνει 2 ηλεκτρόνια και μετατρέπεται σε S^{2-} , με ηλεκτρονιακό τύπο κατά Lewis:



Συνδυάζοντας τους ηλεκτρονιακούς τύπους των ιόντων, γράφουμε τον ηλεκτρονιακό τύπο κατά Lewis του MgS:

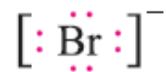


Το KBr είναι ιοντική ένωση.

Το K για να αποκτήσει δομή ευγενούς αερίου αποβάλλει το ηλεκτρόνιο της εξωτερικής στιβάδας και μετατρέπεται σε K^+ , με ηλεκτρονιακό τύπο κατά Lewis:

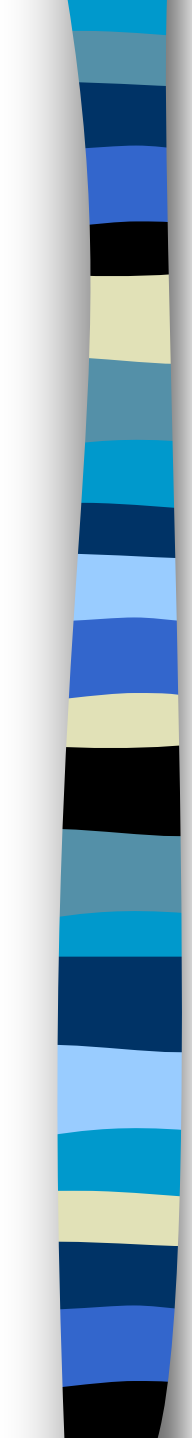


Το Br, για να αποκτήσει δομή ευγενούς αερίου, προσλαμβάνει 1 ηλεκτρόνιο και μετατρέπεται σε Br^- , με ηλεκτρονιακό τύπο κατά Lewis:



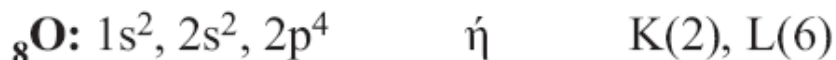
Συνδυάζοντας τους ηλεκτρονιακούς τύπους των ιόντων, γράφουμε τον ηλεκτρονιακό τύπο κατά Lewis του KBr:



- 
- 2.** Δίνονται τα στοιχεία H, N, O, που έχουν ατομικούς αριθμούς 1, 7, 8, αντίστοιχα.
- Να εντάξετε τα στοιχεία σε περιόδους, κύριες ομάδες και τομείς του περιοδικού πίνακα.
 - Να γράψετε τους ηλεκτρονιακούς τύπους κατά Lewis των ενώσεων HNO_2 .

Λύση:

α. Οι ηλεκτρονιακές δομές των H, N και O σε υποστιβάδες και στιβάδες είναι:



Η θέση των παραπάνω στοιχείων στον περιοδικό πίνακα είναι:

${}_1\text{H}$: 1η περίοδος, 1η ή IA ομάδα, τομέας s.

${}_7\text{N}$: 2η περίοδος, 15η ή VA ομάδα, τομέας p.

${}_8\text{O}$: 2η περίοδος, 16η ή VIA ομάδα, τομέας p.

β. Το HNO_2 είναι ομοιοπολική ένωση.

Συνολικός αριθμός ηλεκτρονίων σθένους είναι: $1 + 5 + 2 \cdot 6 = 18$

Κεντρικό άτομο είναι το N.

Συνδέουμε το κεντρικό άτομο με τα άτομα του O, και το άτομο του H με αυτό του O.



Περισσεύουν $18 - 6 = 12$ ηλεκτρόνια τα οποία τοποθετούμε στα άτομα του O και στο άτομο του N, ώστε να αποκτήσουν δομή ευγενους αερίου οπότε έχουμε:

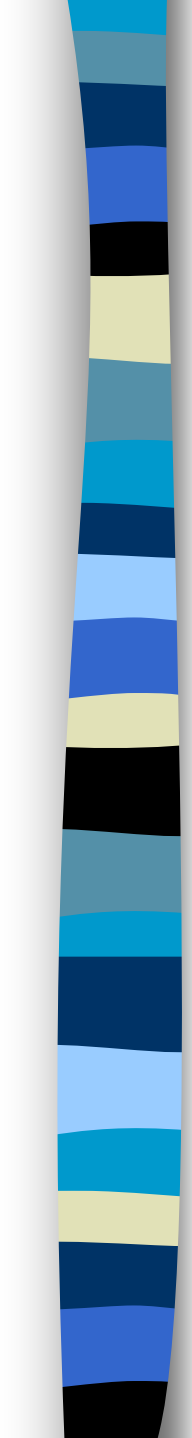


Ο τύπος δεν είναι αποδεκτός γιατί το N δεν έχει αποκτήσει οκτάδα ηλεκτρονίων.

Δοκιμάζουμε το σχηματισμό διπλού δεσμού μεταξύ των ατόμων N και O.

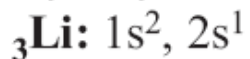


Ο παραπάνω είναι ο ηλεκτρονιακός τύπος του HNO_2 .

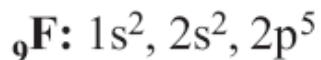
- 
- 3.** Να διατάξετε τα στοιχεία: ${}_3\text{Li}$, ${}_9\text{F}$, ${}_{10}\text{Ne}$, ${}_{19}\text{K}$.
- α. Με βάση το μέγεθος των ατόμων τους.
 - β. Με βάση την ενέργεια πρώτου ιοντισμού.
 - γ. Με βάση την ηλεκτροθετικότητα τους.

Λύση:

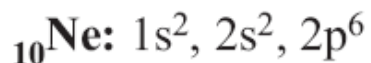
α. Γράφουμε τις ηλεκτρονιακές δομές των ατόμων και βρίσκουμε την ομάδα και την περίοδο στην οποία ανήκουν:



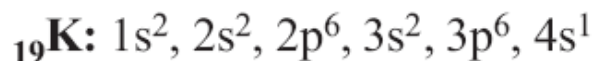
ανήκει: 1η ομάδα, 2η περίοδος



ανήκει: 17η ομάδα, 2η περίοδος



ανήκει: 18η ομάδα, 2η περίοδος



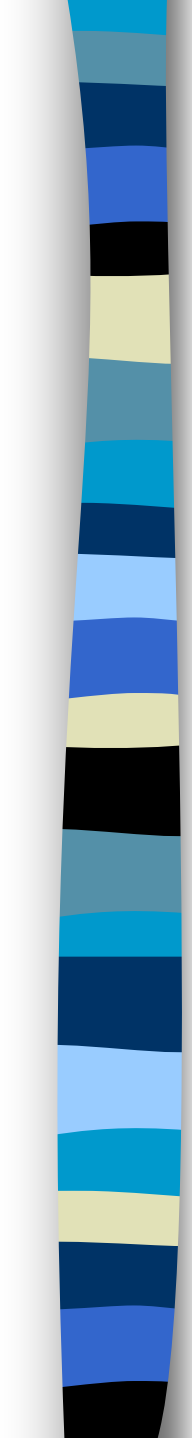
ανήκει: 1η ομάδα, 4η περίοδος

Τα Li, F και Ne ανήκουν στην ίδια περίοδο του περιοδικού πίνακα. Μεγαλύτερη ατομική ακτίνα έχει το Li γιατί έχει μικρότερο δραστικό πυρηνικό φορτίο, στη συνέχεια το F και τη μικρότερη το Ne, που έχει το μεγαλύτερο δραστικό πυρηνικό φορτίο (σε μία περίοδο, η ατομική ακτίνα αυξάνεται από δεξιά προς αριστερά).

Το Li και το K ανήκουν στην ίδια ομάδα του περιοδικού πίνακα. Μεγαλύτερη ατομική ακτίνα έχει το K γιατί έχει μεγαλύτερο αριθμό στιβάδων (σε μία ομάδα, η ατομική ακτίνα αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω).

Με βάση τα παραπάνω, η διάταξη των στοιχείων με βάση το μέγεθος είναι:



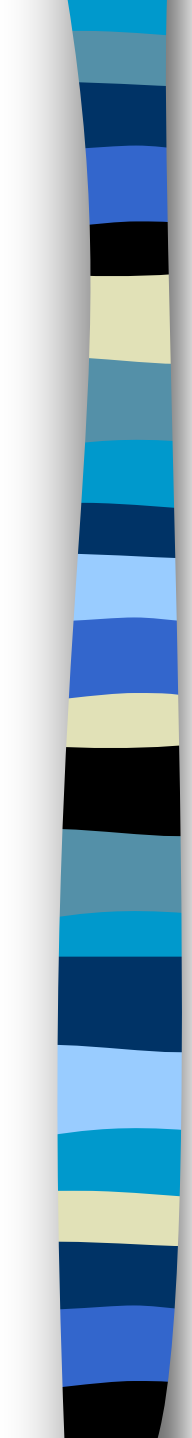


β. Σε μία περίοδο του περιοδικού πίνακα, η ενέργεια πρώτου ιοντισμού αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά, συνεπώς με βάση την ενέργεια πρώτου ιοντισμού τα Li, F, Ne κατατάσσονται: $Li < F < Ne$

Σε μία ομάδα του περιοδικού πίνακα, η ενέργεια πρώτου ιοντισμού αυξάνεται από κάτω προς τα πάνω, συνεπώς με βάση την ενέργεια πρώτου ιοντισμού τα Li, K κατατάσσονται: $Li > K$

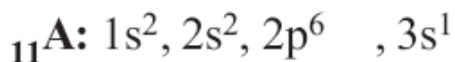
Με βάση τα παραπάνω, η κατάταξη των στοιχείων με βάση την ενέργεια πρώτου ιοντισμού είναι: $K < Li < F < Ne$

γ. Όσο μεγαλύτερη είναι η ενέργεια πρώτου ιοντισμού, τόσο μικρότερη είναι η ηλεκτροθετικότητα του στοιχείου, δηλαδή η τάση του να μετατραπεί σε κατιόν. Συνεπώς, η ηλεκτροθετικότητα μεταβάλλεται αντίθετα από την ενέργεια πρώτου ιοντισμού: $K > Li > F > Ne$

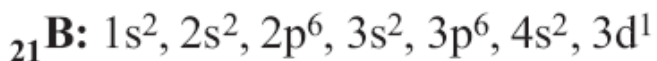
- 
4. Δίνονται τα στοιχεία Α, Β, Γ, Δ και Ε, που έχουν ατομικούς αριθμούς 11, 21, 18, 59 και 16 αντίστοιχα. Να επιλέξετε το στοιχείο που:
- α. Έχει τη μεγαλύτερη ατομική ακτίνα στην περίοδό του.
 - β. Σχηματίζει όξινα οξείδια.
 - γ. Ανήκει στον τομέα f του περιοδικού πίνακα.
 - δ. Σχηματίζει σύμπλοκα ιόντα.
 - ε. Είναι χημικά αδρανές.

Λύση:

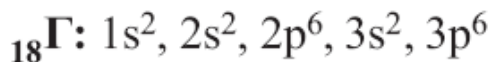
Γράφουμε τις ηλεκτρονιακές δομές και βρίσκουμε τη θέση στον περιοδικό πίνακα των Α, Β, Γ, Δ και Ε:



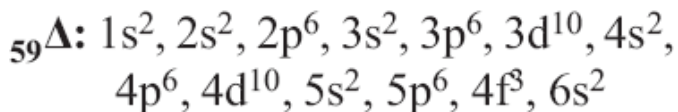
Τομέας s, 3η περίοδος, 1η ομάδα.



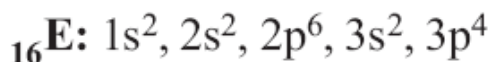
Τομέας d, 4η περίοδος, 3η ομάδα.



Τομέας p, 3η περίοδος, 18η ομάδα.



Τομέας f, 6η περίοδος, 3η ομάδα.



Τομέας p, 3η περίοδος, 16η ομάδα.

- α.** Το στοιχείο με τη μεγαλύτερη ακτίνα σε κάθε περίοδο, είναι αυτό που βρίσκεται στην 1η ομάδα (αλκάλιο). Άρα, το στοιχείο με τη μεγαλύτερη ακτίνα στη περιόδό του είναι το Α.
- β.** Όξινα οξείδια σχηματίζουν τα αμέταλλα χημικά στοιχεία. Από τα παραπάνω στοιχεία, αμέταλλο είναι το Ε. Άρα το στοιχείο που σχηματίζει όξινα οξείδια είναι το Ε.
- γ.** Το στοιχείο που ανήκει στον τομέα f είναι το Δ.
- δ.** Σύμπλοκα ιόντα σχηματίζουν τα στοιχεία μετάπτωσης, δηλαδή τα στοιχεία του τομέα d. Άρα, το στοιχείο που σχηματίζει σύμπλοκα ιόντα είναι το Β.
- ε.** Τα ευγενή αέρια βρίσκονται στην 18η ή VIIIA ομάδα του περιοδικού πίνακα. Άρα το στοιχείο που είναι ευγενές αέριο είναι το Γ.



Λύνουμε μόνοι μας

- 1. Α.** Η τέταρτη περίοδος z του περιοδικού πίνακα περιλαμβάνει:
α. 8 στοιχεία β. 16 στοιχεία γ. 18 στοιχεία δ. 32 στοιχεία
- Β** Το στοιχείο με ηλεκτρονιακή δομή $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ ανήκει στην:
α. 1η ομάδα β. 15η ομάδα γ. 17η ομάδα δ. 7η ομάδα



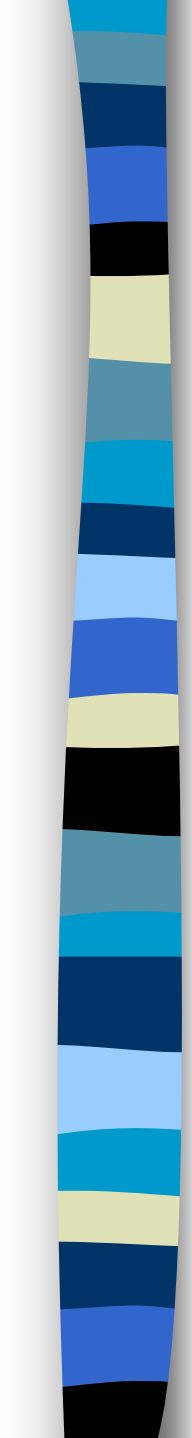
2. Τα άτομα των στοιχείων Α, Β, Γ, Δ και Ε έχουν στη θεμελιώδη κατάσταση 10, 5, 2, 6 και 14 ηλεκτρόνια, των οποίων η τιμή του κύριου κβαντικού αριθμού είναι $n = 3$.

α. Να υπολογίσετε τους ατομικούς τους αριθμούς.

β. Να βρείτε την περίοδο και την ομάδα του περιοδικού πίνακα στην οποία ανήκει το καθένα από αυτά τα στοιχεία.

γ. Να ταξινομήσετε τα στοιχεία αυτά σε μέταλλα και αμέταλλα. Ποια από αυτά ανήκουν στα στοιχεία μετάπτωσης;

δ. Να δικαιολογήσετε τον όξινο ή βασικό χαρακτήρα του διαλύματος που προκύπτει αν διαλυθεί σε H_2O , ΔO_3 ή $ΓO$.

- 
4. Να χαρακτηρίσετε τις ακόλουθες προτάσεις ως σωστές ή λανθασμένες. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.
- α. Το ${}_{9}\text{F}$ έχει μεγαλύτερη E_{I1} , τόσο από το ${}_{3}\text{Li}$ όσο και από το ${}_{17}\text{Cl}$.
 - β. Το ${}_{12}\text{Mg}$ είναι περισσότερο ηλεκτροθετικό στοιχείο από το ${}_{11}\text{Na}$.
5. Να γραφούν οι ηλεκτρονιακοί τύποι των παρακάτω ενώσεων και ιόντων:
- α. COCl_2
 - β. NH_4^+
 - γ. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
 - δ. HCO_3^-
6. Ένα στοιχείο Α περιέχει 3 μονήρη ηλεκτρόνια σε υποστιβάδα d, στη θεμελιώδη κατάσταση.
- α. Ποιος είναι ο ελάχιστος ατομικός αριθμός του Α;
 - β. Σε ποιον τομέα και σε ποια περίοδο του περιοδικού πίνακα ανήκει;
 - γ. Το Α είναι παραμαγνητικό στοιχείο;
7. Ένα στοιχείο Β περιέχει 3 μονήρη ηλεκτρόνια στην υποστιβάδα 2p, στη θεμελιώδη κατάσταση.
- α. Να γίνει η ηλεκτρονιακή του δομή και να βρεθεί ο ατομικός του αριθμός.
 - β. Να γράψετε την ηλεκτρονιακή δομή του ιόντος B^{3-} . Ποιο ευγενές αέριο είναι ισοηλεκτρονιακό με τύπο B^{3-} ;
 - γ. Τι είδους ένωση σχηματίζει το στοιχείο Β με το υδρογόνο (ομοιοπολική ή ιοντική) και ποιος είναι ο πιο απλός τύπος αυτής της ένωσης;



8. Να γράψετε την ηλεκτρονιακή δομή:

α. Του δεύτερου μέλους των ευγενών αερίων.

β. Του τρίτου μέλους των αλογόνων.

γ. Του χημικού στοιχείου που στον περιοδικό πίνακα βρίσκεται ακριβώς κάτω από το ${}_{14}\text{Si}$.

δ. Του πρώτου στοιχείου που έχει συμπληρωμένη την 3d υποστιβάδα.

9. Για το στοιχείο A υπάρχουν τα παρακάτω δεδομένα:

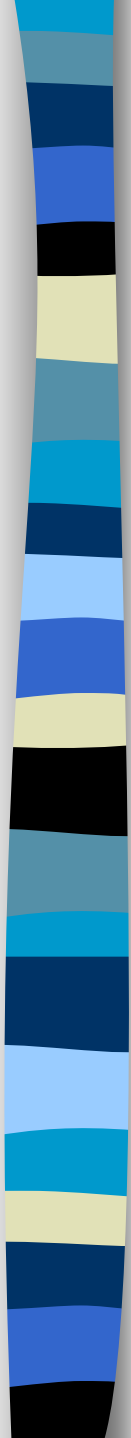
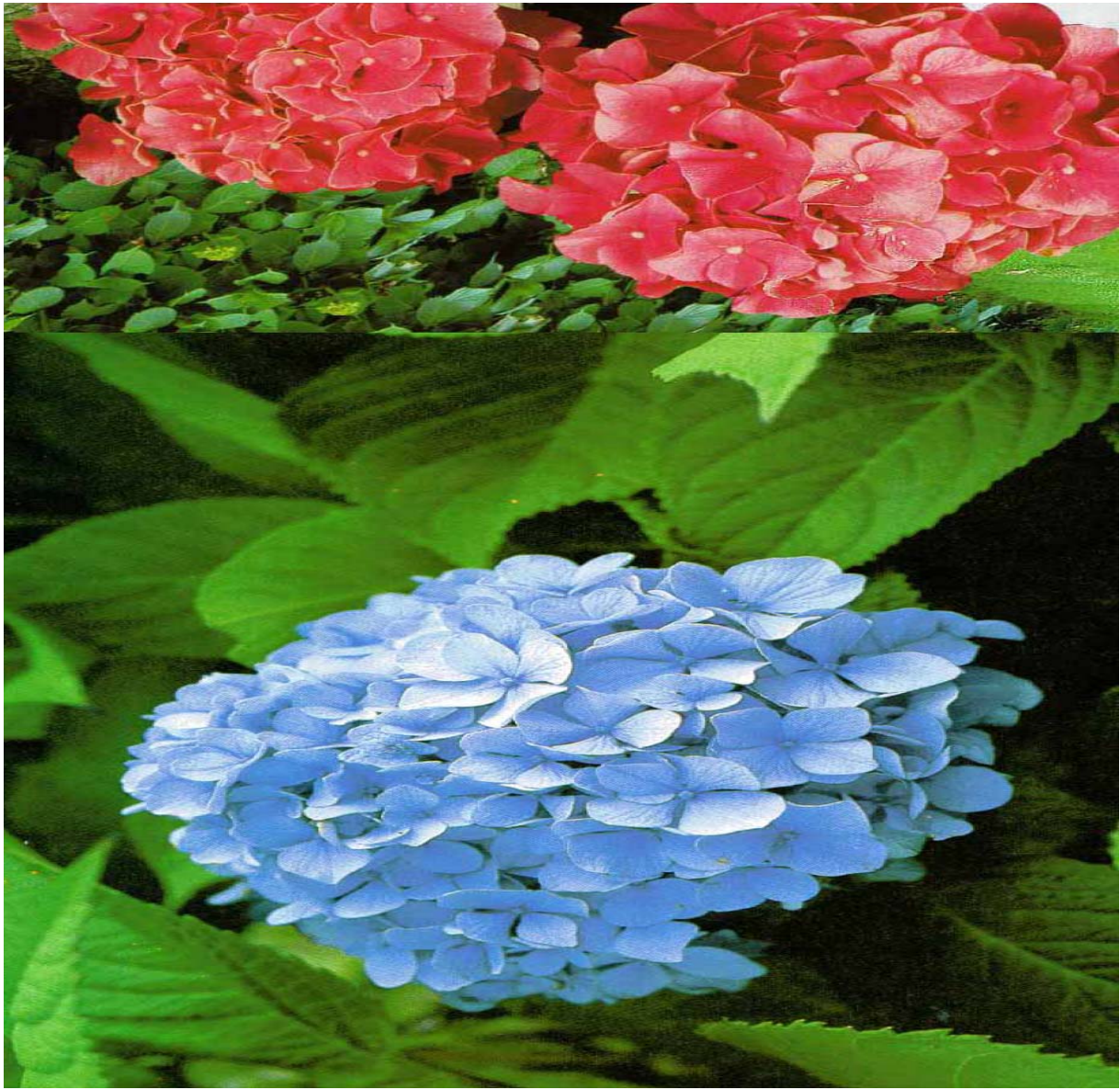
- Ανήκει στην 4η περίοδο και στον τομέα s.
- Το συνολικό άθροισμα των κβαντικών αριθμών του spin των ηλεκτρονίων του στη θεμελιώδη κατάσταση είναι $+1/2$.

α. Ποιος είναι ο ατομικός αριθμός του A;

β. Ποιος είναι ο ηλεκτρονιακός τύπος του οξειδίου του A;

γ. Να γράψετε τις χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων του παραπάνω οξειδίου με: 1. H_2O 2. H_2SO_4 3. NaOH

Δίνεται ο ατομικός αριθμός του οξυγόνου 16.

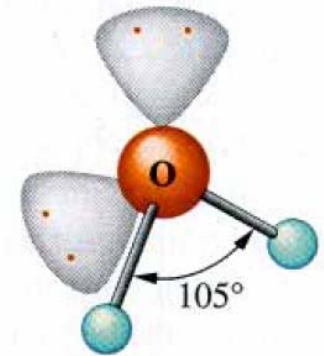


3 ΟΞΕΑ - ΒΑΣΕΙΣ

ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

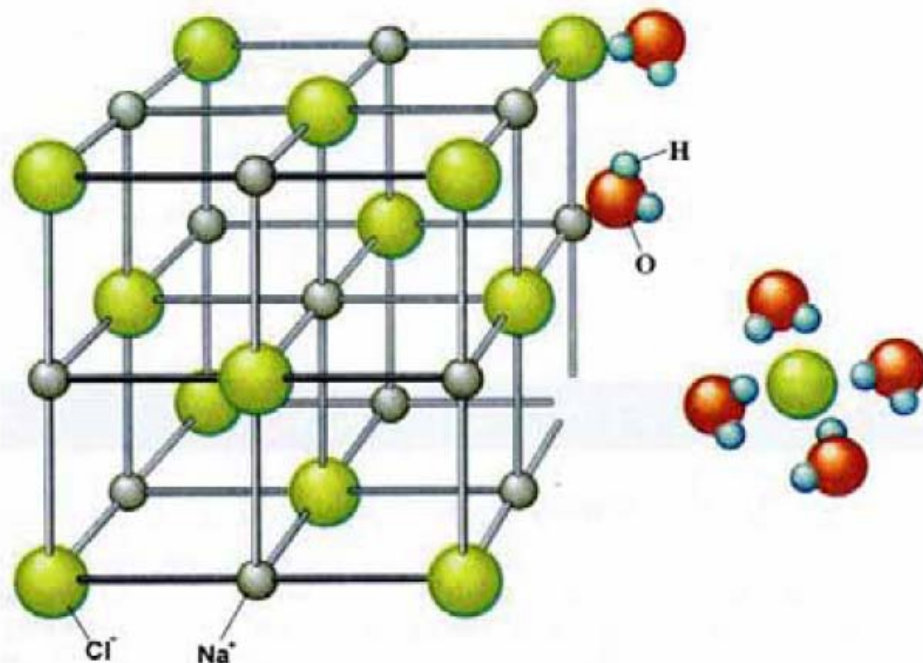
3.1 Οξέα - Βάσεις

Ιοντικά υδατικά διαλύματα

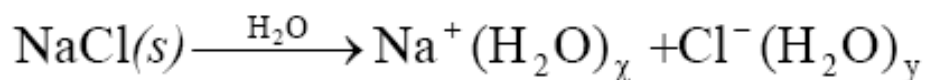


- **Ιοντικά υδατικά διαλύματα:** είναι τα διαλύματα στα οποία διαλύτης είναι το νερό και η διαλυμένη ουσία βρίσκεται σε μορφή ιόντων ή μορίων και ιόντων. **Οι ιοντικές ενώσεις** γενικώς διαλύονται στο νερό. Αυτές που διαλύονται πολύ ονομάζονται ευδιάλυτες και αυτές που διαλύονται λίγο, δυσδιάλυτες. Ο μηχανισμός της διάλυσης συνοπτικά έχει ως εξής. Το νερό, λόγω της πολικότητάς του, προσανατολίζεται μεταξύ των ιόντων του κρυσταλλικού πλέγματος της ιοντικής ένωσης. Τότε, οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των ιόντων εξασθενίζουν, εξ αιτίας της μεγάλης διηλεκτρικής σταθεράς νερού, τα ιόντα απομακρύνονται και επέρχεται ρήξη του κρυστάλλου. Έχουμε, δηλαδή διάσπαση σε θετικά ιόντα (κατιόντα) και αρνητικά ιόντα (ανιόντα), όπως φαίνεται στο σχήμα 3.2. Με άλλα λόγια, τα δίπολα μόρια του νερού αποσπών ιόντα από το κρυσταλλικό ιοντικό πλέγμα. Έτσι, τα ιόντα «απελευθερώνονται» και περνούν στο διάλυμα. Μέσα στο διάλυμα τα ιόντα δεν είναι «γυμνά», αλλά περιβάλλονται από ένα ορισμένο αριθμό μορίων νερού με τα οποία συνδέονται με ισχυρές ηλεκτροστατικές έλξεις (εφυδάτωση).

Ηλεκτρολυτική διάσταση στις ιοντικές ενώσεις είναι η απομάκρυνση των ιόντων του κρυσταλλικού πλέγματος.



Η διάσταση μιας ιοντικής ένωσης, π.χ. του NaCl, συμβολίζεται ως εξής:

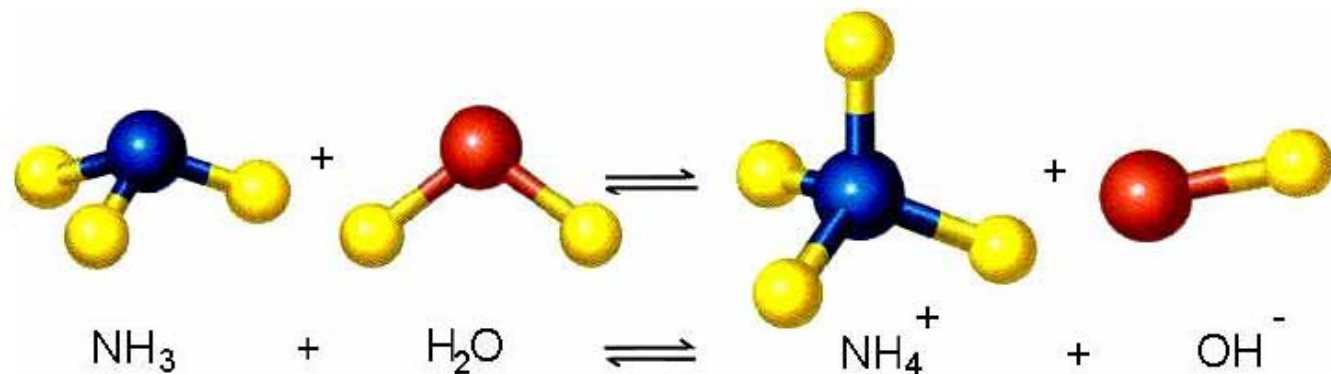
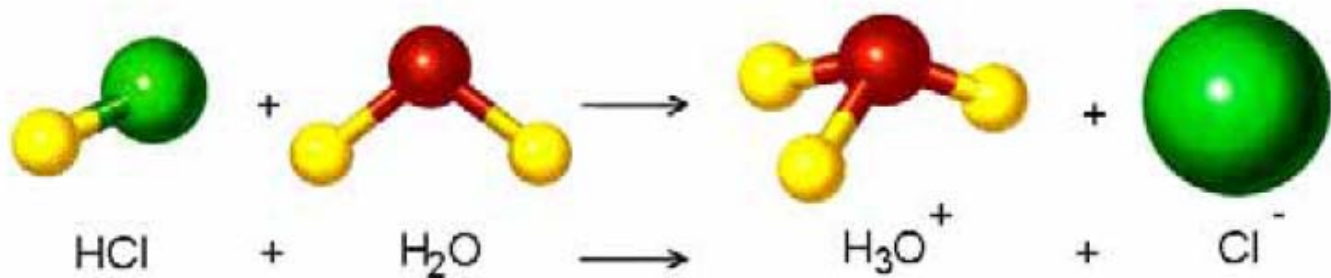


ή απλούστερα $\text{NaCl}(s) \longrightarrow \text{Na}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$

Τέλος, θα πρέπει να παρατηρήσουμε, ότι οι ιοντικές ενώσεις κατά τη διάλυση τους στο νερό δίστανται πλήρως. Μ' αυτόν τον τρόπο δίστανται τα άλατα και τα υδροξείδια των μετάλλων (π.χ. των αλκαλίων και των αλκαλικών γαιών).

Από τις *ομοιοπολικές ενώσεις*, άλλες θεωρούνται πρακτικά αδιάλυτες στο νερό, π.χ. εξάνιο, και άλλες διαλύονται στο νερό. Από αυτές που διαλύονται στο νερό, άλλες δημιουργούν μοριακά διαλύματα, δηλαδή διαλύματα στα οποία τα διαλυμένα σωματίδια είναι μόρια και άλλες αντιδρούν με το νερό, δημιουργώντας ιόντα (ιοντικά διαλύματα). Οι αντιδράσεις αυτές ονομάζονται *αντιδράσεις ιοντισμού*. Χαρακτηριστικές περιπτώσεις τέτοιων ενώσεων, που οδηγούν σε ιοντικά διαλύματα, είναι το HCl και η NH₃.

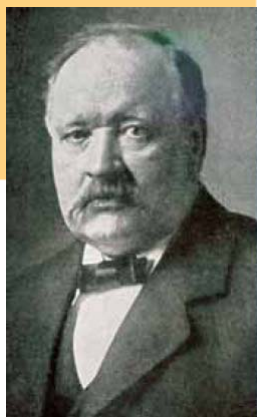
πλήρη ιοντισμό. : μερικό ιοντισμό.



Οξέα -Βάσεις κατά Brönsted - Lowry

Έχουμε ήδη αναφερθεί στις απόψεις του *Arrhenius*, γύρω από τους ηλεκτρολύτες, στην Α΄ Λυκείου. Σύμφωνα μ' αυτές έχουμε:

Θεωρία
Arrhenius



Οξέα είναι οι υδρογονούχες ενώσεις που όταν διαλυθούν στο νερό δίνουν λόγω διάστασης H^+

Βάσεις είναι οι ενώσεις που όταν διαλυθούν στο νερό δίνουν λόγω διάστασης OH^-

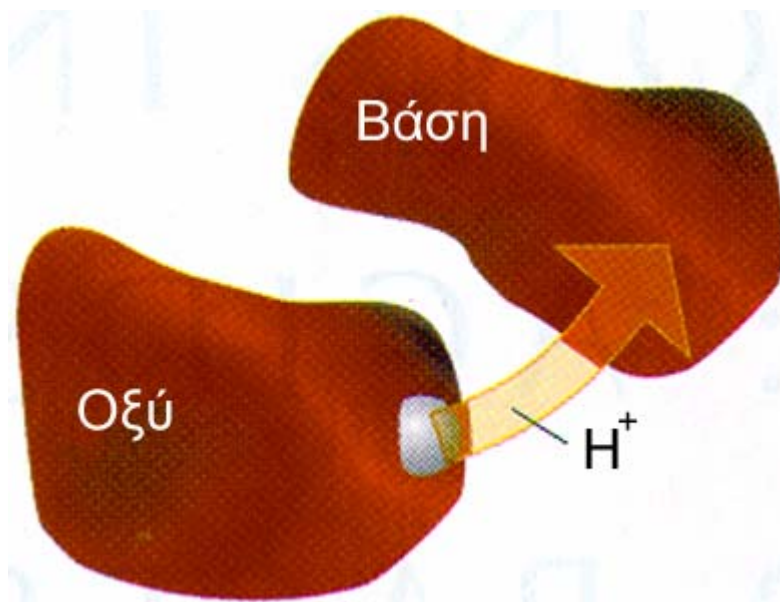
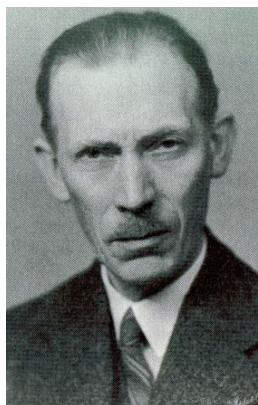


Θεωρία
Brönsted -
Lowry

Οξύ είναι η ουσία που μπορεί να δώσει ένα ή περισσότερα πρωτόνια

Βάση είναι η ουσία που μπορεί να δεχτεί ένα ή περισσότερα πρωτόνια

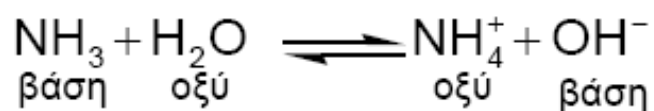
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΟΥ ΟΡΙΣΜΟΥ ΟΞΕΟΣ -ΒΑΣΗΣ ΚΑΤΑ BRÖNSTED - LOWRY



Στο παράδειγμα ιοντισμού του HF: $\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$

το HF είναι οξύ, ως δότης πρωτονίων και το H₂O βάση, ως δέκτης πρωτονίων. Για την προς τα αριστερά αντίδραση, οξύ είναι το οξόνιο H₃O⁺ και βάση το ιόν F⁻.

Με την ίδια σκέψη ο ιοντισμός της NH₃ έχει τη μορφή :



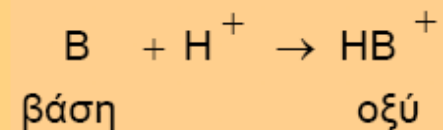
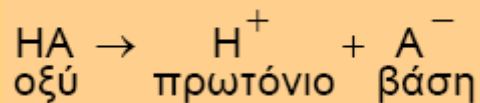
Σύμφωνα με τον ορισμό που έδωσαν οι Brønsted - Lowry για τα οξέα και τις βάσεις, παρατηρούμε ότι:

- Δεν μπορεί να εκδηλωθεί ο όξινος χαρακτήρας χωρίς την παρουσία βάσης, και αντίστοιχα, δεν μπορεί να εκδηλωθεί ο βασικός χαρακτήρας χωρίς την παρουσία οξέος.

Για παράδειγμα το καθαρό αέριο ξηρό HCl δεν εκδηλώνει όξινο χαρακτήρα. Οι όξινες ιδιότητες του HCl εκδηλώνονται, όταν αυτό διαλυθεί στο νερό (το νερό παίζει το ρόλο της βάσης). Με ανάλογο σκεπτικό στην οξειδοαναγωγή, δεν εκδηλώνεται ο οξειδωτικός χαρακτήρας χωρίς την παρουσία μιας αναγωγικής ουσίας, και αντίστροφα.

- Ένα οξύ αποβάλλει πρωτόνιο και μετατρέπεται σε βάση, τη συζυγή του βάση. Επίσης μια βάση δέχεται πρωτόνιο και μετατρέπεται σε οξύ, το συζυγές της οξύ.

Όσο μάλιστα ισχυρότερο είναι το οξύ (όσο δηλαδή μεγαλύτερη τάση έχει να αποβάλλει πρωτόνιο), τόσο πιο ασθενής είναι η συζυγής του βάση (τόσο δηλαδή μικρότερη τάση έχει να προσλάβει πρωτόνιο). Και αντίστοιχα, όσο πιο ισχυρή είναι μια βάση, τόσο πιο ασθενές είναι το συζυγές της οξύ.



Το ζεύγος HA και A^- λέγεται συζυγές ζεύγος.

Το ζεύγος HB^+ και B λέγεται συζυγές ζεύγος.

Παρατηρούμε, δηλαδή, ότι ένα οξύ διαφέρει από τη συζυγή του βάση κατά ένα πρωτόνιο (δηλαδή κατά ένα πυρήνα ατόμου H).

Παραδείγματα συζυγών - ζευγών	
ΟΞΥ	ΒΑΣΗ
HCl	Cl ⁻
HF	F ⁻
H ₂ S	HS ⁻
HS ⁻	S ²⁻
H ₂ O	OH ⁻
H ₃ O ⁺	H ₂ O
NH ₄ ⁺	NH ₃
NH ₃	NH ₂ ⁻

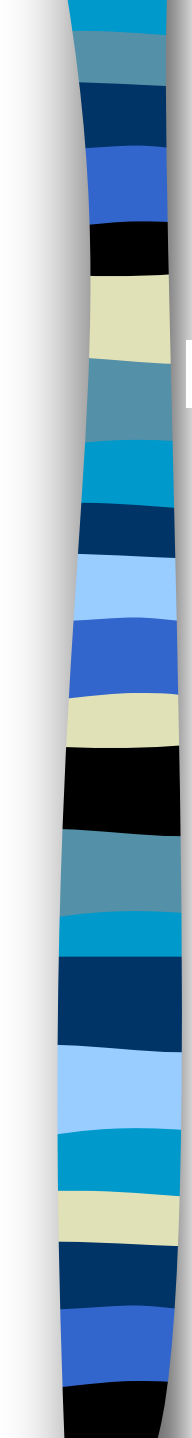
Το H₂O, στην μεν ισορροπία $\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$ παίζει το ρόλο της βάσης, στη δε ισορροπία: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ παίζει το ρόλο του οξέος.

- Ουσίες, όπως το νερό, που άλλοτε δρουν ως οξέα και άλλοτε ως βάσεις, ανάλογα με την ουσία με την οποία αντιδρούν, ονομάζονται *αμφιπρωτικές ή αμφολύτες*.
- Τα οξέα και οι βάσεις δεν είναι απαραίτητο να είναι μόρια, αλλά μπορεί να είναι και ιόντα, όπως φαίνεται στον πίνακα 3.1.
- Η θεωρία των *Brönsted - Lowry* είναι πολύ γενικότερη εκείνης του *Arrhenius* και επεκτείνεται εύκολα σε οποιονδήποτε διαλύτη, ερμηνεύοντας όλες τις αντιδράσεις μεταφοράς πρωτονίων.

3.2 Ιοντισμός οξέων - βάσεων

Εξισώσεις διάστασης ή ιοντισμού οξέων και βάσεων

Η διάσταση ή ιοντισμός των ηλεκτρολυτών σε ιόντα δε γίνεται πάντα στο ίδιο ποσοστό. Υπάρχουν ηλεκτρολύτες που κατά τη διάλυση τους στο νερό δίστανται (ή ιοντίζονται) πλήρως, δηλαδή 100%. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν, όπως αναφέραμε, οι ιοντικές (ετεροπολικές) ενώσεις π.χ. τα άλατα και τα υδροξείδια των μετάλλων. Δεν ισχύει όμως το ίδιο για τους ομοιοπολικούς ηλεκτρολύτες, όπως είναι τα οξέα και η NH_3 . Σ' αυτές η διάσταση, ή ακριβέστερα ο ιοντισμός για να διακρίνεται από την ηλεκτρολυτική διάσταση των ιοντικών ενώσεων, μπορεί να είναι πλήρης ή μερικός. Ο ιοντισμός μιας ομοιοπολικής ένωσης στο νερό είναι στην ουσία αντίδραση οξέος - βάσης, κατά τις απόψεις των Brønsted - Lowry. Αν η αντίδραση ιοντισμού είναι σχεδόν πλήρης, τότε ο ηλεκτρολύτης χαρακτηρίζεται ισχυρός, ενώ αν ο ιοντισμός είναι μερικός, τότε ο ηλεκτρολύτης χαρακτηρίζεται ασθενής.

- 
- Ο βαθμός ιοντισμού ενός ηλεκτρολύτη (α) ορίζεται ως το πηλίκο του αριθμού των mol που ιοντίζονται προς το συνολικό αριθμό των mol του ηλεκτρολύτη και εκφράζει την απόδοση της αντίδρασης ιοντισμού του ηλεκτρολύτη στο διαλύτη (νερό).

Η τιμή του α εξαρτάται από τη φύση του ηλεκτρολύτη, τη φύση του διαλύτη, τη θερμοκρασία, τη συγκέντρωση και την παρουσία κοινών ιόντων στο διάλυμα. Για το λόγο αυτό η ισχύς ενός ηλεκτρολύτη εκφράζεται συνήθως με βάση τη σταθερά ιοντισμού (που θα δούμε αργότερα) της οποίας η τιμή σε αραιά διαλύματα είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη και της επίδρασης κοινού ιόντος.

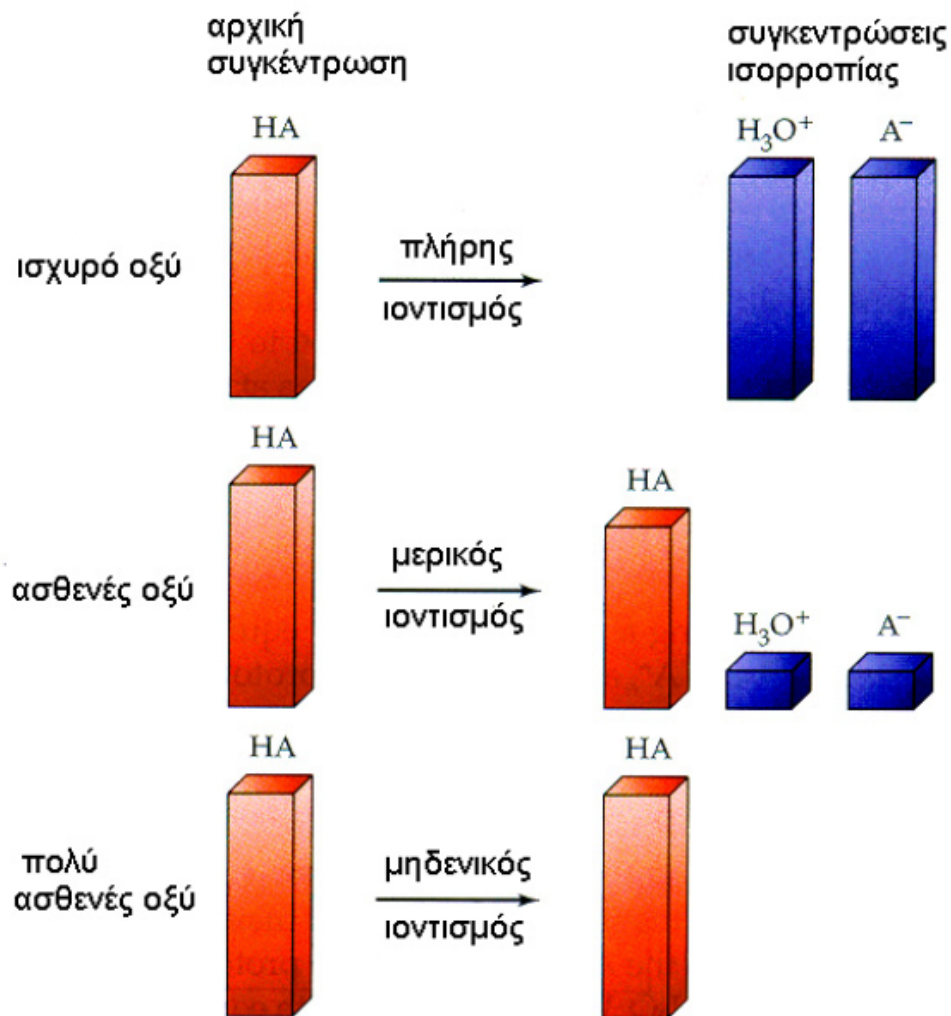
Τα οξέα που ιοντίζονται πλήρως στο νερό ονομάζονται ισχυρά. Η αντίδραση ιοντισμού ενός ισχυρού οξέος π.χ. HCl είναι μονόδρομη:

$$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$$

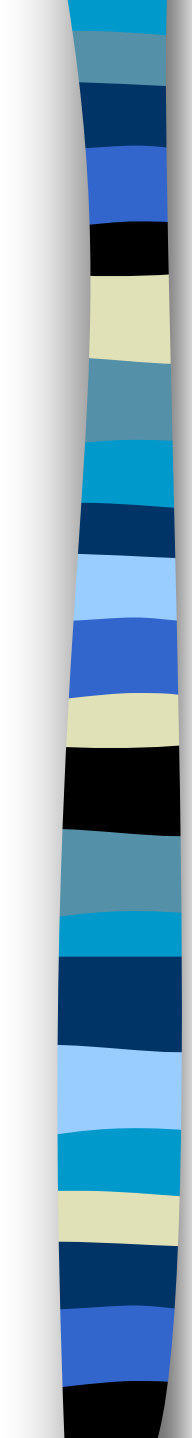
Στην περίπτωση αυτή ο βαθμός ιοντισμού είναι $\alpha = 1$.

Ισχυρά οξέα είναι τα : HCl, HBr, HI, HNO₃, HClO₄ και H₂SO₄ (στην πρώτη βαθμίδα ιοντισμού του).

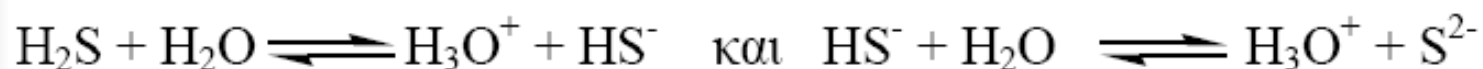
Τα οξέα που ιοντίζονται μερικώς στο νερό ονομάζονται ασθενή. Ο ιοντισμός ενός ασθενούς οξέος π.χ. του HF στο νερό συμβολίζεται ως εξής: $\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$
 Άλλα συνήθη ασθενή οξέα είναι: HCN , HClO , HCOOH , CH_3COOH .



ΣΧΗΜΑ 3.5 Διαγραμματική απεικόνιση του ιοντισμού ισχυρού και ασθενούς οξέος

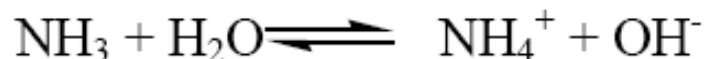


Διπρωτικά ονομάζονται τα οξέα που ιοντίζονται σε δύο βήματα, π.χ. το H_2S ιοντίζεται σύμφωνα με το σχήμα:



Με ανάλογο σκεπτικό τα *τριπρωτικά* οξέα, όπως είναι το H_3PO_4 ιοντίζονται σε τρία στάδια.

Οι βάσεις που δεν ιοντίζονται πλήρως στο H_2O ονομάζονται ασθενείς. Για παράδειγμα φέρνουμε την αμμωνία NH_3 .



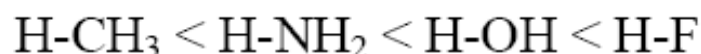
Όπως αναφέραμε, βάση μπορεί να είναι και ένα ιόν π.χ. το F^- , του οποίου ο ιοντισμός στο νερό είναι: $\text{F}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HF} + \text{OH}^-$

Ισχύς οξέων - βάσεων και μοριακή δομή

Η ισχύς ενός οξέος καθορίζεται κυρίως από το είδος του ατόμου, που συγκρατεί το υδρογόνο και ιδιαίτερα, από την ηλεκτραρνητικότητα και το μέγεθος αυτού. Έτσι,

- *Για μια δεδομένη σειρά (περίοδο) του περιοδικού πίνακα, η ισχύς των οξέων αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά, καθώς αυξάνεται η ηλεκτραρνητικότητα του στοιχείου X που ενώνεται με το H.*

Γι' αυτό η ισχύς των οξέων αυξάνεται κατά τη σειρά:



Δηλαδή, όσο πιο ηλεκτραρνητικό είναι το άτομο X, τόσο πιο ισχυρά έλκει προς το μέρος του τα ηλεκτρόνια του δεσμού H-X, διευκολύνοντας έτσι την απόσπαση του H^+ . Επίσης,

- *Σε μια δεδομένη ομάδα του περιοδικού πίνακα, η ισχύς του οξέων αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω, κατά την ίδια σειρά που αυξάνεται η ατομική ακτίνα στοιχείου X που ενώνεται με το H.*

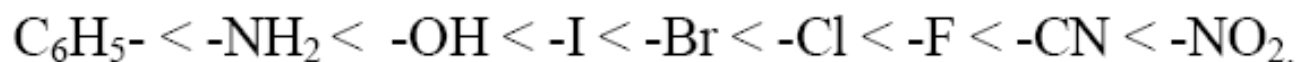
Για παράδειγμα η ισχύς των υδραλογόνων ακολουθεί την σειρά:



Αυτό δικαιολογείται με το σκεπτικό ότι, καθώς μεγαλώνει η ατομική ακτίνα του X, ο δεσμός H-X εξασθενίζει, με αποτέλεσμα ευκολότερα να αποσπάται το H^+ .

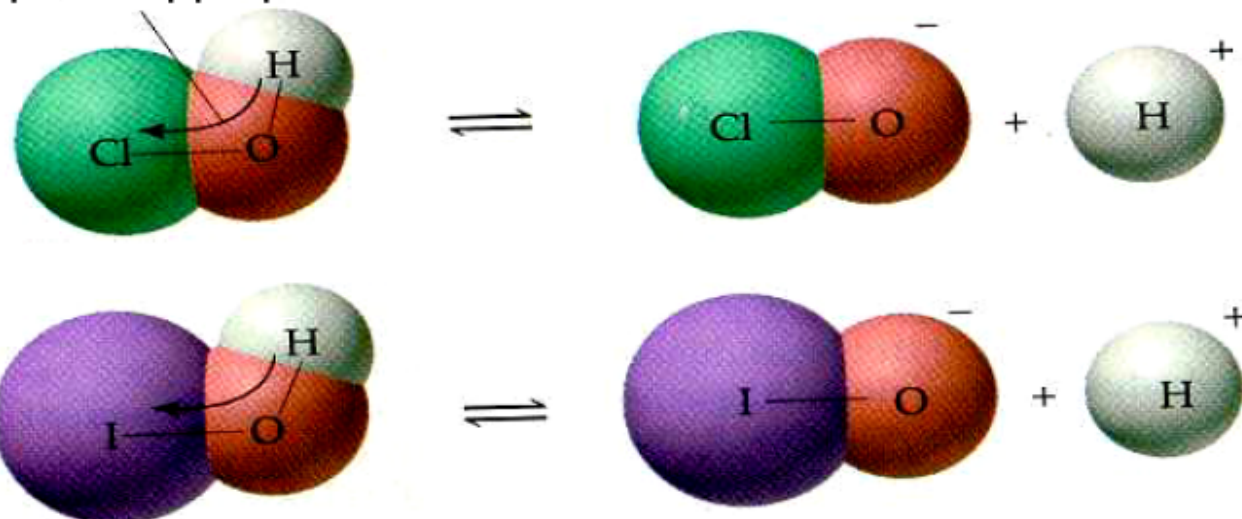
Σημαντικό ρόλο στη συσχέτιση μοριακής δομής και ισχύος ηλεκτρολύτη αποτελεί το επαγωγικό φαινόμενο. *Επαγωγικό φαινόμενο ονομάζεται η μετατόπιση των ηλεκτρονίων (πόλωση) ενός δεσμού, λόγω της παρουσίας γειτονικών ομάδων ή ατόμων.*

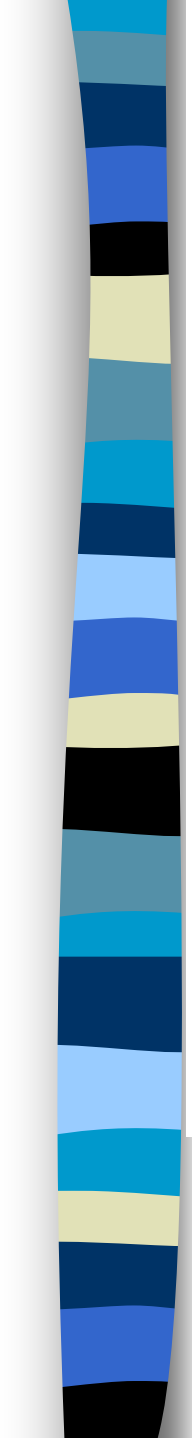
Οι υποκαταστάτες (άτομα ή ομάδες ατόμων) που έλκουν ηλεκτρόνια, π.χ. αλογόνα προκαλούν το *-I επαγωγικό φαινόμενο*. Η σειρά αύξησης του *-I* επαγωγικού φαινομένου για μια σειρά υποκαταστατών είναι:



➤ *Το -I επαγωγικό φαινόμενο πολώνει εντονότερα το δεσμό H-X με αποτέλεσμα, να αποσπάται ευκολότερα το H^+ , δηλαδή ευνοεί την ισχύ του οξέος.*

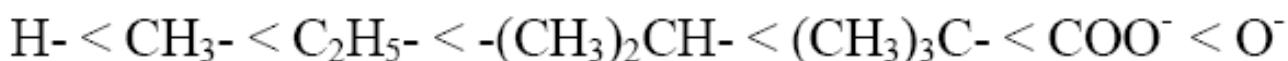
μετατόπιση ηλεκτρονίων



- 
- *Ο βασικός χαρακτήρας των υδρογονούχων ενώσεων αυξάνεται από δεξιά προς τα αριστερά και από κάτω προς τα πάνω στο περιοδικό πίνακα.*

Έτσι για παράδειγμα, η ισχύς των βάσεων σε υδατικό διάλυμα ακολουθεί τη σειρά: $\text{NH}_3 > \text{PH}_3 > \text{AsH}_3 > \text{SbH}_3 > \text{BiH}_3$, καθώς με αυτή τη σειρά μειώνεται η ατομική ακτίνα του στοιχείου X που ενώνεται με το H.

Οι υποκαταστάτες που απωθούν τα ηλεκτρόνια π.χ. μέταλλα προκαλούν το *+I επαγωγικό φαινόμενο*. Η σειρά αύξησης του +I επαγωγικού φαινομένου για μια σειρά υποκαταστατών είναι:



- *η παρουσία ενός υποκαταστάτη π.χ. CH_3^- , που προκαλεί +I επαγωγικό φαινόμενο, προσδίδει στη βάση μεγαλύτερη ικανότητα να έλκει H^+ , οπότε η ισχύς της βάσης αυξάνεται.*

Γι' αυτό η CH_3NH_2 είναι ισχυρότερη βάση της NH_3 .

Παράδειγμα 3.1

Με βάση τη μοριακή δομή ποιο προβλέπεται να είναι ισχυρότερο οξύ, το H_2SO_3 ή το H_2SO_4 και γιατί;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Η παρουσία ενός επιπλέον ατόμου Ο στο μόριο του H_2SO_4 αυξάνει, λόγω το -I επαγωγικού φαινομένου, την ισχύ του H_2SO_4 έναντι του H_2SO_3 .

Παράδειγμα 3.2

Πώς με βάση την ηλεκτρονιακή δομή των μορίων μπορούμε να ερμηνεύσουμε τη σχετική σειρά ισχύος των οξέων σε υδατικά διαλύματα



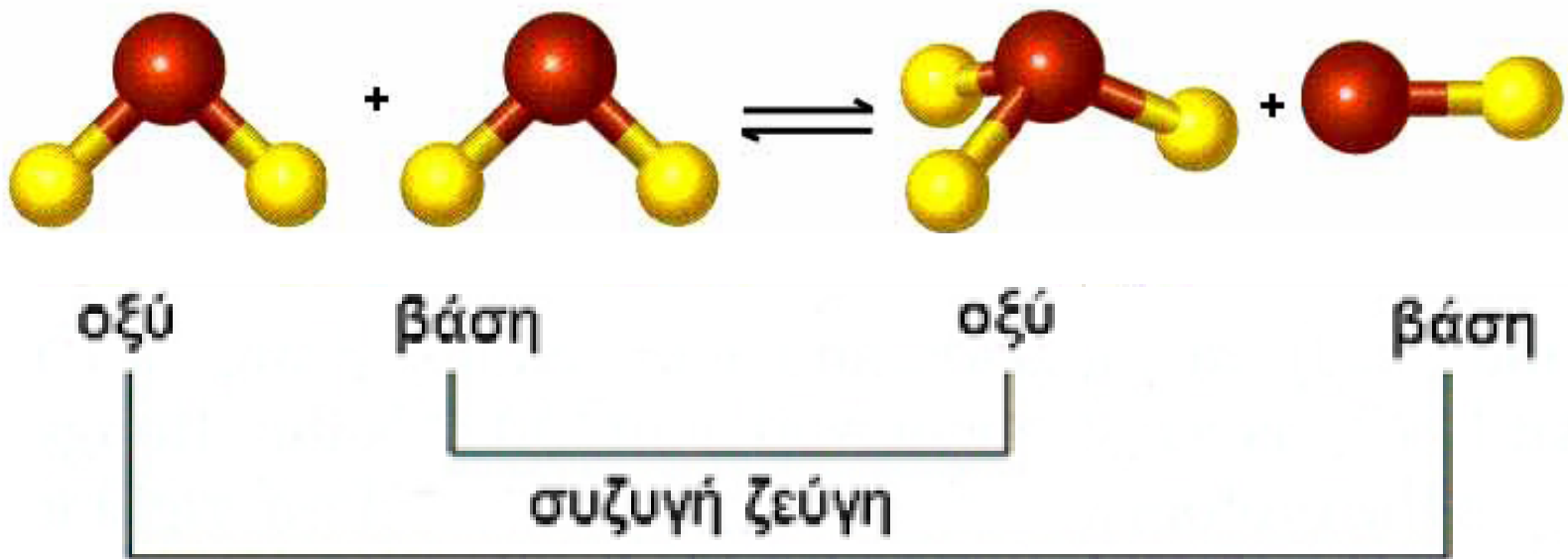
ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Η ερμηνεία δίνεται με βάση το -I επαγωγικό φαινόμενο, που προκαλούν τα άτομα Cl, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.6.

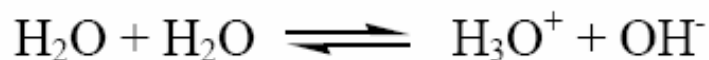
3.3 Ιοντισμός οξέων, βάσεων και νερού - pH

Ιοντισμός του νερού - pH

Το καθαρό νερό δεν αποτελείται αποκλειστικά και μόνο από μόρια νερού. Μετρήσεις μεγάλης ακρίβειας της αγωγιμότητας του νερού, έδειξαν ότι στο καθαρό νερό υπάρχουν ιόντα H_3O^+ (οξωνίου) και OH^- (υδροξειδίου). Τα ιόντα αυτά προκύπτουν λόγω του **ιοντισμού** του νερού, σύμφωνα με το σχήμα:



Η αμφίδρομη αντίδραση ιοντισμού του νερού:



έχει μια σταθερά χημικής ισορροπίας, η οποία ονομάζεται **σταθερά ιοντισμού** ή **γινόμενο ιόντων του νερού**, συμβολίζεται με K_w και δίνεται από τη σχέση,

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

Στη σχέση αυτή δεν αναγράφεται η συγκέντρωση του νερού, όπως γενικώς συμβαίνει σε όλους τους νόμους χημικής ισορροπίας αραιών υδατικών ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων. Η συγκέντρωση του νερού θεωρείται σταθερή και ίση με :

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000 \text{ g}}{\text{L}} \quad \text{ή} \quad \frac{1000}{18} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 55,5 \text{ M},$$

κάνοντας την παραδοχή, ότι σε 1 L νερού περιέχονται 1000 g νερού, δηλαδή ότι το διάλυμα είναι πολύ αραιό και ότι η πυκνότητα του νερού είναι $\rho = 1 \text{ g mL}^{-1}$ (25 °C)

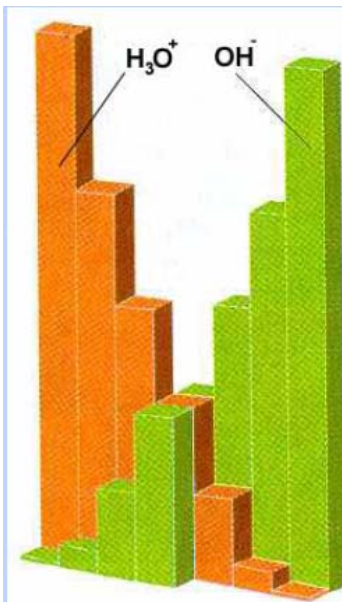
Η K_w , όπως γενικώς συμβαίνει στις σταθερές ισορροπίας αραιών υδατικών διαλυμάτων, μεταβάλλεται μόνο με τη θερμοκρασία. Μάλιστα αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, καθώς οι αντιδράσεις ιοντισμού είναι ενδόθερμες. Στους 25 °C ισχύει:

$$K_w = 10^{-14} \quad (25 \text{ }^\circ\text{C})$$

- Στο καθαρό νερό στους 25 °C έχουμε: $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ M}$
- Σε ένα υδατικό διάλυμα στους 25 °C που περιέχει οξύ έχουμε:
 $[H_3O^+] > 10^{-7} \text{ M}$ και $[OH^-] < 10^{-7} \text{ M}$.
- Σε ένα βασικό υδατικό διάλυμα στους 25 °C έχουμε:
 $[OH^-] > 10^{-7} \text{ M}$ και $[H_3O^+] < 10^{-7} \text{ M}$.

$$K_w = [H_3O^+] [OH^-]$$

Το γινόμενο των συγκεντρώσεων ιόντων H_3O^+ και OH^- παραμένει σταθερό. Δηλαδή, όσο μεγαλώνει η τιμή του ενός τόσο πέφτει η τιμή του άλλου



Σε όλα τα υδατικά διαλύματα / 25 °C :	$[H_3O^+] [OH^-] = K_w = 10^{-14}$
Σε ουδέτερα διαλύματα και στο νερό / 25 °C	$[H_3O^+] = 10^{-7} M = [OH^-]$
Σε όξινα διαλύματα / 25 °C	$[H_3O^+] > 10^{-7} M > [OH^-]$
Σε βασικά (αλκαλικά) διαλύματα / 25 °C	$[H_3O^+] < 10^{-7} M < [OH^-]$



S.P.L. Sørensen

- Το *pH* (πε-χά) ορίζεται ως ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της αριθμητικής της συγκέντρωσης των ιόντων H_3O^+ σε ένα υδατικό διάλυμα.

$$pH = - \log [H_3O^+]$$

Ομοίως ορίστηκε το pOH (πε-οχά):

$$pOH = -\log [OH^-]$$

• Επεκτείνοντας την έννοια του pH ορίζουμε :

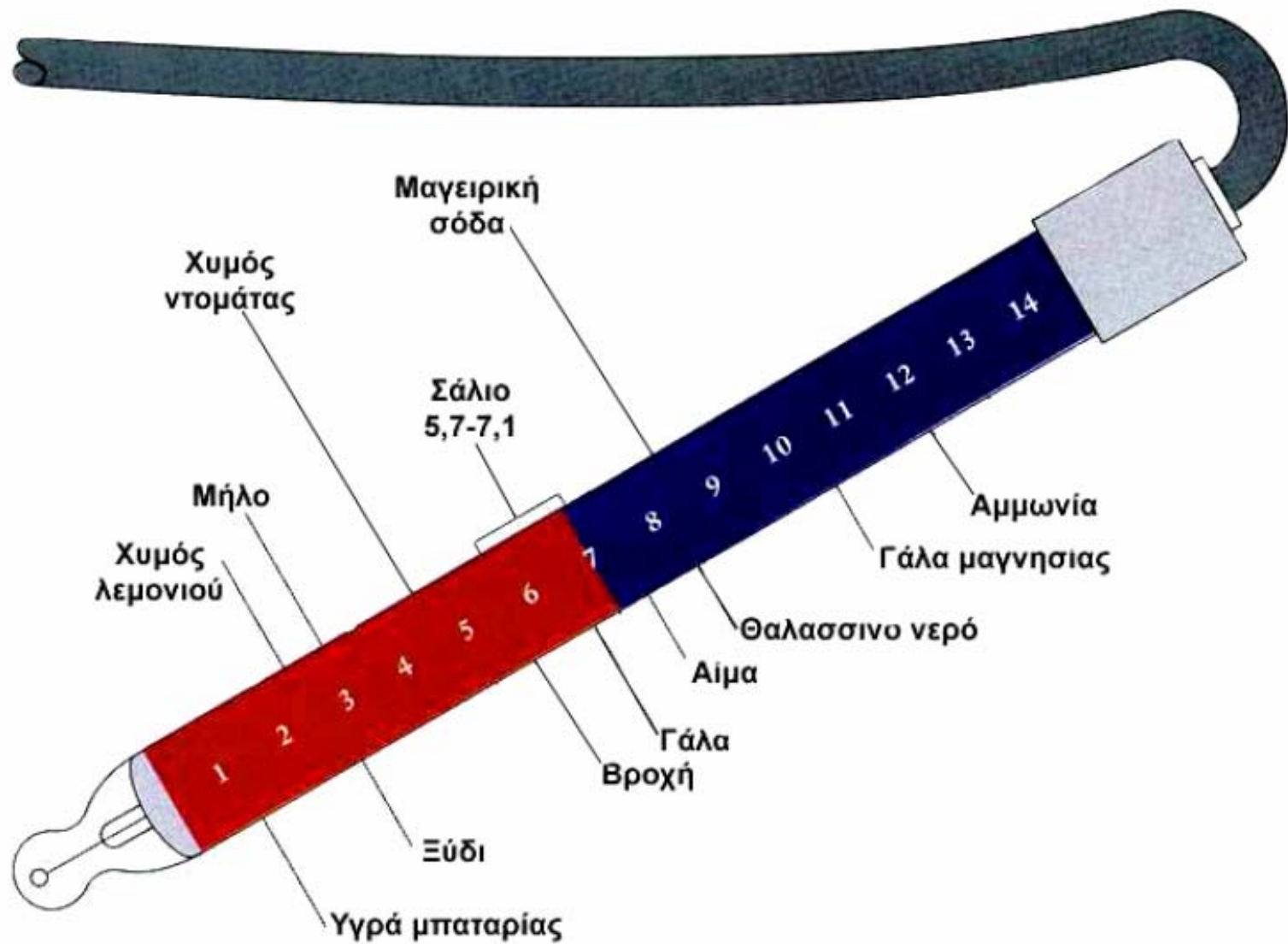
$$pK_w = -\log K_w$$

$$pK_a = -\log K_a$$

$$pK_b = -\log K_b$$

Με βάση τα παραπάνω καταλήγουμε στον πίνακα:

Σε όλα τα υδατικά διαλύματα / 25 °C:	$pH + pOH = 14$
Σε ουδέτερα διαλύματα και στο νερό / 25 °C	$pH = 7 = pOH$
Σε όξινα διαλύματα / 25 °C	$pH < 7 < pOH$
Σε βασικά (αλκαλικά) διαλύματα / 25 °C	$pH > 7 > pOH$



ΣΧΗΜΑ 3.8 Τιμές pH ορισμένων γνωστών διαλυμάτων.

Η γνώση της τιμής του pH είναι πρωταρχικής σημασίας στη βιομηχανία, αναλυτική χημεία, βιοχημεία, ιατρική κλπ. Για παράδειγμα τα διάφορα υγρά στον οργανισμό μας, όπως το αίμα, το γαστρικό υγρό κλπ. θα πρέπει να έχουν περίπου σταθερό pH ή να μεταβάλλονται σε αυστηρά καθορισμένα όρια pH. Επίσης στη βιομηχανία πολλές χημικές - βιοχημικές διεργασίες γίνονται σε καθορισμένο pH και τα παραγόμενα προϊόντα πολλές φορές ελέγχονται με βάση την τιμή του pH. Ο προσδιορισμός του pH γίνεται σε πρώτη προσέγγιση με τη βοήθεια των δεικτών, που θα εξετάσουμε παρακάτω, ή ακριβέστερα με τη βοήθεια ενός οργάνου που λέγεται πεχάμετρο. Το πεχάμετρο είναι από τα πλέον δημοφιλή και απαραίτητα όργανα σε κάθε χημικό εργαστήριο.



ΣΧΗΜΑ 3.9 Προσδιορισμός της τιμής pH με πεχάμετρο σε: α. γάλα της μαγνησίας - διάλυμα $Mg(OH)_2$ β. ξύδι - διάλυμα CH_3COOH .



- **Αμφιπρωτικές ουσίες ή αμφολύτες:**

Είναι οι ουσίες που άλλοτε δίνουν H^+ και δρουν σαν οξέα και άλλοτε δέχονται H^+ και δρουν σαν βάσεις, ανάλογα με την ουσία με την οποία αντιδρούν. Για παράδειγμα, το H_2O είναι αμφολύτης, όπως παρατηρούμε στις παρακάτω αντιδράσεις:



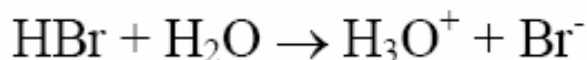
Στην αντίδραση **(1)** το H_2O δρα ως οξύ και δίνει ένα πρωτόνιο (H^+) στην NH_3 .

Στην αντίδραση **(2)** το H_2O δρα σαν βάση και δέχεται ένα πρωτόνιο (H^+) από το HCN .

Διαλύματα ισχυρών οξέων - ισχυρών βάσεων

- *HCl, HBr, HI, HNO₃, HClO₄ και το H₂SO₄ (στην πρώτη βαθμίδα ιοντισμού του).*

Στην πραγματικότητα όλα αυτά τα οξέα δεν ιοντίζονται κατά 100%, αλλά ιονίζονται σε τέτοιο μεγάλο βαθμό, ώστε να μπορούμε να δεχθούμε, ότι στα αραιά υδατικά τους διαλύματα έχουμε πλήρη ιοντισμό. Ο πλήρης ιοντισμός των οξέων αυτών γράφεται για παράδειγμα:

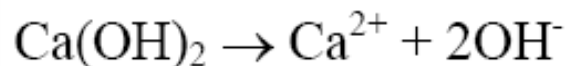


ή χάριν ευκολίας:



Ισχυρές βάσεις κατά Brønsted - Lowry είναι π.χ. το ιόν NH_2^- , το ιόν O^{2-} , το ιόν CH_3O^- , οι οποίες δεν είναι τόσο οικείες στους περισσότερους από μας. Με τον όρο ισχυρές βάσεις εννοούμε συνήθως τα διαλύματα ιοντικών ενώσεων που δίστανται πλήρως και δίνουν ιόντα OH^- (βάσεις κατά Arrhenius), όπως π.χ. διαλύματα NaOH ή KOH ή Ca(OH)_2 κλπ.

Και γράφουμε π.χ. :



Παράδειγμα 3.3

Να βρεθεί το pH διαλύματος που έχει όγκο 10 L και περιέχει 0,1 mol HCl.

ΛΥΣΗ

Κατ' αρχάς βρίσκουμε την αρχική συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη σε mol/L

$$c = \frac{n}{V} = \frac{0,1 \text{ mol}}{10 \text{ L}} = 0,01 \text{ M}$$

Το HCl ιοντίζεται πλήρως, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα:

ιοντισμός	$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$		
αρχικά / mol L ⁻¹	0,01		
ιοντίζονται - παράγονται	0,01	0,01	0,01

Βέβαια το διάλυμα εκτός από το HCl (διαλυμένη ουσία) περιέχει και το διαλύτη, δηλαδή το H₂O. Το H₂O ιοντίζεται μερικώς και έστω ότι δίνει x M H₃O⁺ και x M OH⁻



Στο διάλυμα δηλαδή, συνεπώς : [H₃O⁺] = (10⁻² + x) M και [OH⁻] = x M

Το διάλυμα είναι όξινο και [OH⁻] = x < 10⁻⁷ M.

Άρα μπορούμε να δεχθούμε ότι:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} + x \approx 10^{-2} \text{ M} \text{ και}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 2.$$

Για την καλύτερη κατανόηση του θέματος τονίζουμε ότι:

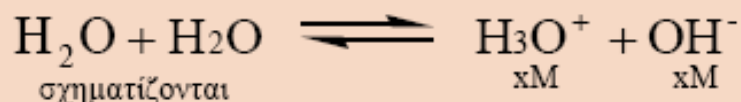
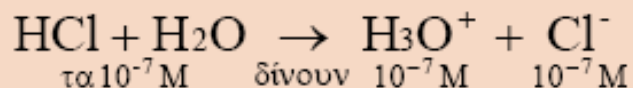
Τα H₃O⁺ προκύπτουν τόσο από τον ιοντισμό του HCl όσο και από τον ιοντισμό του H₂O. Επειδή όμως η ποσότητα των H₃O⁺ που προέρχονται από το H₂O είναι πολύ μικρότερη αυτής του HCl, υπολογίζουμε τη συγκέντρωση H₃O⁺ βασιζόμενοι αποκλειστικά και μόνο στον ιοντισμό του HCl.

Παράδειγμα 3.4

Ποια είναι η συγκέντρωση H_3O^+ σε διάλυμα HCl 10^{-7} M;

ΛΥΣΗ

Γράφουμε τις εξισώσεις ιοντισμού του HCl και H_2O .



Στο διάλυμα έχουμε: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} + x$ M και $[\text{OH}^-] = x$ M

Αφού το διάλυμα είναι όξινο το $x < 10^{-7}$ M. Δεν μπορούμε όμως να θεωρήσουμε, ότι $10^{-7} + x \approx 10^{-7}$ M, καθώς το x δεν είναι πολύ μικρότερο του 10^{-7} . Για τον υπολογισμό του x χρησιμοποιούμε την σταθερά K_w :

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad \text{ή} \quad x (10^{-7} + x) = 10^{-14} \quad \text{ή} \quad x = 0,62 \cdot 10^{-7}$$

και $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} + 0,62 \cdot 10^{-7} = 1,62 \cdot 10^{-7}$ M.

- Συμπερασματικά, κατά τον υπολογισμό του pH διαλύματος ηλεκτρολύτη δε λαμβάνεται υπ' όψη ο ιοντισμός του νερού. Ο ιοντισμός του νερού λαμβάνεται υπ' όψη μόνο στην εξαιρετικά ειδική περίπτωση που η συγκέντρωση των H_3O^+ ή OH^- , που προέρχεται από τον ιοντισμό (ή διάσταση) των ηλεκτρολυτών, είναι μικρότερη από $10^{-6} M$.

Παράδειγμα 3.5

Σε 2 L διαλύματος HNO_3 που έχει $pH = 1$ προσθέτουμε 198 L H_2O . Ποιο είναι το pH του αραιωμένου διαλύματος;

ΛΥΣΗ

Το τελικό διάλυμα έχει όγκο 200 L και περιέχει τόσο HNO_3 , όσο περιέχεται στα 2 L του αρχικού διαλύματος.

Στο αρχικό διάλυμα:

$pH = 1$ άρα $[H_3O^+] = 10^{-1} M$ και επειδή το HNO_3 είναι ισχυρό οξύ, η συγκέντρωση του αρχικού διαλύματος είναι 0,1 M.

Δηλαδή, στα 2 L του αρχικού διαλύματος περιέχονται 0,2 mol HNO_3 τα οποία περιέχονται και στα 200 L του αραιωμένου διαλύματος.

Άρα: $c_A = \frac{n}{V} = \frac{0,2 \text{ mol}}{200 \text{ L}} = 10^{-3} M$, συνεπώς $pH = 3$.

- Συμπερασματικά, αν σε ένα όξινο διάλυμα προσθέσουμε H_2O , τότε προκύπτει διάλυμα με pH μεγαλύτερο του αρχικού.

Παράδειγμα 3.6

Σε 1 L διαλύματος HNO_3 με $pH = 12$ προσθέτουμε 0,09 mol HNO_3 . Ποιο είναι το pH του τελικού διαλύματος;

ΛΥΣΗ

Από το pH του αρχικού διαλύματος προκύπτει ότι η συγκέντρωση του διαλύματος είναι 10^{-2} mol/L. Το 1 L του αρχικού διαλύματος περιέχει 0,01 mol HNO_3 . Άρα το τελικό διάλυμα θα περιέχει: $(0,01 + 0,09)$ mol = 0,1 mol HNO_3 και

$$c_A = \frac{n}{V} = \frac{0,1 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0,1 \text{ M}, \text{ συνεπώς } pH = 1$$

- Συμπερασματικά, αν σε ένα όξινο διάλυμα προσθέτουμε καθαρό οξύ και ο όγκος του διαλύματος παραμένει σταθερός, τότε η συγκέντρωση του H_3O^+ ↑ άρα το pH ελαττώνεται.

Διαλύματα ασθενών οξέων - ασθενών βάσεων

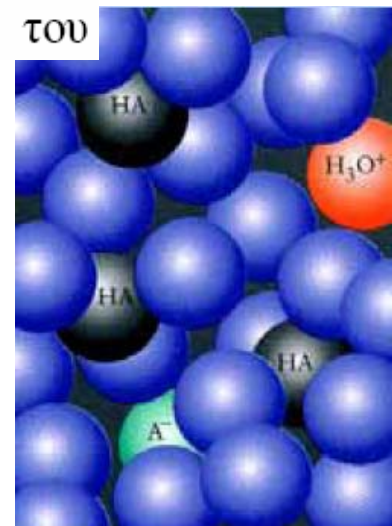
Τα οξέα ως γνωστό διαφέρουν ως προς την ικανότητα τους να προσφέρουν πρωτόνια. Τα ισχυρά οξέα αντιδρούν σχεδόν ποσοτικά με το νερό, ενώ τα ασθενή αντιδρούν πολύ λιγότερο. Η ισχύς ενός οξέος σε υδατικό διάλυμα περιγράφεται από τη σταθερά ισορροπίας ιοντισμού του οξέος.

Σε ένα αραιό υδατικό διάλυμα ασθενούς μονοπρωτικού οξέος HA, έχουμε την ισορροπία



Ονομάζουμε *σταθερά ιοντισμού ασθενούς οξέος HA* την τιμή του κλάσματος στην ισορροπία

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$



Στα ασθενή οξέα ένα μικρό μόνο ποσοστό των οξέων ιοντίζεται, όπως φαίνεται στο σχήμα.

Η σταθερά ιοντισμού ενός οξέος (K_a) στην περίπτωση αραιών υδατικών διαλυμάτων, εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία.

μάλιστα, η τιμή της K_a αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας.

- *Η τιμή της K_a είναι ένα μέτρο της ισχύος του οξέος, για μια ορισμένη θερμοκρασία, δηλαδή, όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της σταθεράς ιοντισμού του οξέος τόσο ισχυρότερο είναι το οξύ.*

Με την ίδια λογική σε αραιό υδατικό διάλυμα ασθενούς βάσης B,

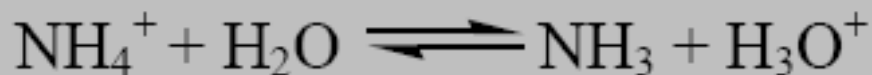
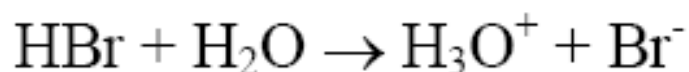


Ονομάζουμε σταθερά ιοντισμού της ασθενούς βάσης B την τιμή του κλάσματος στην ισορροπία:

$$K_b = \frac{[HB^+][OH^-]}{[B]}$$

- Η τιμή της K_b αποτελεί το μέτρο ισχύος μιας βάσης για μια ορισμένη θερμοκρασία. Δηλαδή, όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της K_b τόσο ισχυρότερη είναι η βάση.

Συνοψίζοντας, στα ισχυρά οξέα και τις ισχυρές βάσεις οι ισορροπίες ιοντισμού είναι μετατοπισμένες προς τα δεξιά και οι σταθερές ιοντισμού έχουν υψηλές τιμές (π.χ. 10^2 - 10^9). Αντίθετα, στα ασθενή οξέα και βάσεις οι ισορροπίες ιοντισμού είναι μετατοπισμένες προς τα αριστερά και οι σταθερές ιοντισμού έχουν χαμηλές τιμές (π.χ. 10^{-4} - 10^{-15}).



Παράδειγμα 3.7

Διάλυμα ασθενούς μονοπρωτικού οξέος HA συγκέντρωσης 0,01 M, έχει βαθμό ιοντισμού $\alpha = 0,01$. Να βρεθεί η K_a του οξέος και το pH του διαλύματος.

ΛΥΣΗ

Ως γνωστό βαθμός ιοντισμού του ασθενούς οξέος ορίζεται το κλάσμα:

$$\alpha = \frac{\text{μόρια ή mol ή g οξέος που ιοντίζονται}}{\text{συνολικά μόρια ή mol ή g οξέος}}$$

Από τον ορισμό αυτό προκύπτει ότι αν έχουμε αρχική συγκέντρωση ηλεκτρολύτη c M, τότε ιοντίζονται αc M. Έτσι, προκύπτει ο ακόλουθος πίνακας:

ιοντισμός	HA + H ₂ O \rightleftharpoons H ₃ O ⁺ + A ⁻		
αρχικά / M	0,01		
ιοντίζονται - παράγονται / M	0,01 · 0,01	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴
ισορροπία / M	0,01(1 - 0,01)	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{10^{-4} \cdot 10^{-4}}{0,01 \cdot 0,99}$$

Θεωρούμε ότι $0,99 \approx 1$, οπότε προκύπτει $K_a = 10^{-6}$. Επίσης, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4}$ M. Συνεπώς, $\text{pH} = 4$.

Παράδειγμα 3.8

Διάλυμα μονοπρωτικού οξέος HA συγκέντρωσης c M έχει βαθμό ιοντισμού α . Να βρεθεί η τιμή της K_a σε συνάρτηση με τα c και α .

ΛΥΣΗ

ιοντισμός	$\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$
αρχικά / M	c
ιοντίζονται - παράγονται / M	αc αc αc
ισορροπία	$c(1-\alpha)$ αc αc

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{\alpha c \cdot \alpha c}{c(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}$$

Αν το α είναι πολύ μικρότερο από το 1, μπορούμε με ανεκτό σφάλμα να θεωρήσουμε $1 - \alpha \approx 1$ και έχουμε:

$$K_a = \alpha^2 c \quad \text{ή} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} \quad (1)$$

Νόμος αραιώσεως του Ostwald



Οι σχέσεις

$$K_a = \alpha^2 c / (1-\alpha)$$

$$K_b = \alpha^2 c / (1-\alpha)$$

αποτελούν μαθηματικές εκφράσεις του νόμου αραιώσεως του Ostwald. Ο νόμος αυτός συσχετίζει το βαθμό ιοντισμού, τη σταθερά ιοντισμού και τη συγκέντρωση ενός ασθενούς μονοβασικού οξέος ή μιας ασθενούς μονόξινης βάσης.

Από την απλοποιημένη μορφή του νόμου

$$K_a = \alpha^2 c$$

$$K_b = \alpha^2 c$$

βγάζουμε το συμπέρασμα ότι για σταθερή τιμή θερμοκρασίας (K σταθερό) όσο αραιώνουμε ένα διάλυμα ασθενούς ηλεκτρολύτη τόσο η τιμή του α αυξάνει.

Απλοποιήσεις

Για την απλούστευση των υπολογισμών μπορούμε να κάνουμε τις εξής προσεγγίσεις:

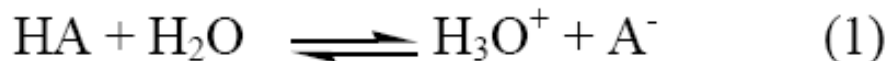
➤ *Αν $a \leq 0,1$, τότε $1 - a \approx 1$ και $c - x \approx c$*

(όπου η x συγκέντρωση του οξέος ή βάσης που ιοντίζεται). Αν πάλι δίνεται η τιμή των K_a και c και ζητείται ο βαθμό ιοντισμού a , μπορούμε να κάνουμε την προσέγγιση:

➤ *Αν $Ka/c \leq 0,01$, τότε $1 - a \approx 1$ και $c - x \approx c$*

Σχέση που συνδέει την K_a οξέος και την K_b της συζυγούς βάσης

Σε ένα διάλυμα ασθενούς οξέος HA έχουμε:



Το ιόν A^- , όπως έχουμε αναφέρει, είναι η *συζυγής βάση* του οξέος HA.

Το A^- αντιδρά με το νερό



Η σταθερά ισορροπίας της (1) είναι η K_a του HA.

Η σταθερά ισορροπίας της (2) είναι η K_b της βάσης A^- .

Αν γράψουμε αυτές τις δύο K και πολλαπλασιάσουμε κατά μέλη προκύπτει:

$$\left. \begin{aligned} K_{a\text{HA}} &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \\ K_{b\text{A}^-} &= \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \end{aligned} \right\} \Rightarrow K_{a\text{HA}} K_{b\text{A}^-} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

Το γινόμενο των σταθερών ιοντισμού συζυγούς ζεύγους είναι σταθερό για ορισμένη θερμοκρασία και ίσο με K_w . Δηλαδή: $K_a \cdot K_b = K_w$

K_a	Οξύ	Συζυγής βάση	K_b
10^9	HI	I^-	10^{-23}
10^8	HBr	Br^-	10^{-22}
$1,3 \cdot 10^6$	HCl	Cl^-	$7,7 \cdot 10^{-21}$
10^3	H_2SO_4	HSO_4^-	$1 \cdot 10^{-17}$
$3 \cdot 10^1$	HNO_3	NO_3^-	$3 \cdot 10^{-16}$
$1,1 \cdot 10^{-2}$	HSO_4^-	SO_4^{2-}	$9,1 \cdot 10^{-13}$
$7,2 \cdot 10^{-4}$	HNO_2	NO_2^-	$1,4 \cdot 10^{-11}$
$6,6 \cdot 10^{-4}$	HF	F^-	$1,5 \cdot 10^{-11}$
$1,8 \cdot 10^{-5}$	CH_3COOH	CH_3COO^-	$5,6 \cdot 10^{-10}$
$4,4 \cdot 10^{-7}$	H_2CO_3	HCO_3^-	$2,3 \cdot 10^{-8}$
$5,6 \cdot 10^{-10}$	NH_4^+	NH_3	$1,8 \cdot 10^{-5}$
$4,7 \cdot 10^{-11}$	HCO_3^-	CO_3^{2-}	$2,1 \cdot 10^{-4}$
$3,2 \cdot 10^{-16}$	CH_3OH	CH_3O^-	$3,1 \cdot 10^1$

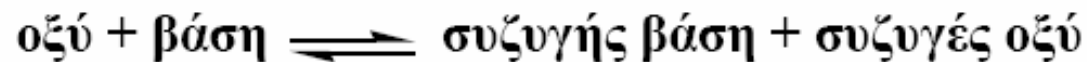
Η ισχύς αυξάνεται



Η ισχύς αυξάνεται



Με βάση τον παραπάνω πίνακα, που δίνει τις σχετικές δραστηριότητες των οξέων - βάσεων, μπορούμε να προβλέψουμε την κατεύθυνση που έχει μια αντίδραση ενός οξέος- βάσης κατά Brønsted - Lowry. Οι αντιδράσεις αυτές, ως γνωστό, έχουν τη γενική μορφή:



Στις ισορροπίες αυτές ευνοείται η κατεύθυνση εκείνη που οδηγεί σε μεταφορά πρωτονίων από το ισχυρότερο οξύ προς την ισχυρότερη βάση.

- *Συμπερασματικά, στις αντιδράσεις οξέος - βάσης η ισορροπία μετατοπίζεται προς το ασθενέστερο οξύ και την ασθενέστερη βάση. Με άλλα λόγια, τα προϊόντα θα πρέπει να είναι πιο σταθερά (λιγότερα δραστηρικά ή πιο ασθενή) από τα αντιδρώντα.*

Παράδειγμα 3.9

Με βάση τον πίνακα 3.2 να προβλέψετε προς πια κατεύθυνση γίνεται η παρακάτω αντίδραση.



ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Η ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά, καθώς μ' αυτό τον τρόπο ευνοείται ο σχηματισμός του ασθενέστερου οξέος (το HCO_3^- είναι ασθενέστερο του CH_3COOH) και της ασθενέστερης βάσης (το CH_3COO^- είναι ασθενέστερο του CO_3^{2-})



Παρατήρηση

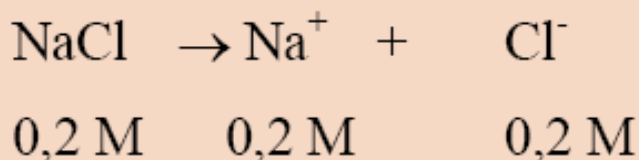
Με το παραπάνω σκεπτικό ουσίες όπως η CH_3OH (μεθυλική αλκοόλη), με τιμή K_a μικρότερη από 10^{-14} δεν αντιδρούν με το H_2O . Επίσης ιόντα όπως το I^- , το Cl^- και το NO_3^- , με τιμή K_b μικρότερη από το 10^{-14} δεν αντιδρούν με το H_2O .

Παράδειγμα 3.10

Να βρεθεί το pH διαλύματος NaCl 0,2 M.

ΛΥΣΗ

Κατά τη διάλυση του στο H₂O το NaCl άλας δίσταται πλήρως, ως ιοντική ένωση, σύμφωνα με το σχήμα:



Το Na⁺ το οποίο στο διάλυμα βρίσκεται υπό τη μορφή του εφυδατωμένου ιόντος Na⁺(H₂O)_x, είναι συζυγές οξύ της ισχυρής βάσης NaOH και

δεν αντιδρά με το H₂O. Επίσης το Cl⁻ όπως εξηγήσαμε, επειδή είναι συζυγής βάση του HCl που είναι ισχυρότατο οξύ, δεν αντιδρά με το H₂O. Δηλαδή τα δύο αυτά ιόντα Na⁺ και Cl⁻ κυκλοφορούν «ελεύθερα» μέσα στο H₂O, χωρίς να αντιδρούν μαζί του. Οπότε, το διάλυμα του NaCl όπως και το καθαρό H₂O έχει: [H⁺] = [OH⁻] = 10⁻⁷ M και pH = 7.

Παράδειγμα 3.11

Να βρεθεί το pH διαλύματος NH_4Cl 0,1 M αν $K_{\text{bNH}_3} = 10^{-5}$ και $K_{\text{w}} = 10^{-14}$.

ΛΥΣΗ

Το NH_4Cl ως ιοντική ένωση δίσταται πλήρως



0,1 M δίνουν 0,1 M 0,1 M

Στο διάλυμα εμφανίζονται δύο ιόντα, εκ των οποίων το ιόν Cl^- , όπως εξηγήσαμε, δεν αντιδρά με το H_2O . Το άλλο ιόν, δηλαδή το NH_4^+ , είναι συζυγές οξύ της NH_3 και αντιδρά με το H_2O .

Η K_{a} του NH_4^+ βρίσκεται εύκολα από τη σχέση:

$$K_{\text{NH}_3} \cdot K_{\text{NH}_4^+} = K_{\text{w}} \quad \text{ή} \quad K_{\text{NH}_4^+} = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{NH}_3}} = 10^{-9}$$

Συμπληρώνουμε το σχετικό πίνακα:

αντίδραση	$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$		
αρχικά / M	0,1		
αντιδρούν - παράγονται / M	x	x	x
ισορροπία / M	(0,1 - x)	x	x

$$K_{\text{NH}_4^+} = \frac{K_w}{K_{\text{NH}_3}} = 10^{-9} \quad \text{ή} \quad 10^{-9} = \frac{x \cdot x}{0,1 - x}$$

Θεωρούμε ότι, $0,1 - x \approx 0,1$ και βρίσκουμε $x = 10^{-5} = [\text{H}_3\text{O}^+]$ και $\text{pH} = 5$.



A. Από το σχολικό βιβλίο

Να λύσω τις ασκήσεις:

σ. 143: Ασκήσεις 18, 19

σ. 144: Ασκήσεις 26, 32, 35

σ. 145: Ασκήσεις 36, 39, 40, 41

σ. 146: Ασκήσεις 44, 45, 46, 49, 50

σ. 147: Ασκήσεις 52, 55, 56, 57



1. Διαθέτουμε 500 mL διαλύματος (Δ) NaOH με $\text{pH} = 13$.

α. Στο διάλυμα (Δ) προσθέτουμε 1500 mL διαλύματος HClO_4 1/15 M. Ποιο το pH του διαλύματος που προκύπτει;

β. Πόσα mol HBr πρέπει να προσθέσουμε στο (Δ) ώστε το διάλυμα που θα προκύψει να έχει $\text{pH} = 12$.

γ. Πόσα mol HBr πρέπει να προσθέσουμε στο (Δ) ώστε το διάλυμα που θα προκύψει να έχει $\text{pH} = 7$.

Δίνεται η $K_w = 10^{-14}$, $\log 0,025 = -1,6$, η προσθήκη του HBr δε μεταβάλλει τον όγκο του διαλύματος.

Λύση:

Στο διάλυμα (Δ), η διάσταση του NaOH φαίνεται στον παρακάτω πίνακα:

Διάσταση:	NaOH	→	Na⁺	+	OH⁻
Αρχικά:	c_1				
Διίστανται - Παράγονται:	$-c_1$				$+c_1$
Τελικά:					c_1

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}_w \quad \text{ή} \quad \text{pH} + \text{pOH} = 14 \Leftrightarrow 13 + \text{pOH} = 14 \Leftrightarrow \text{pOH} = 1$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] \Leftrightarrow 1 = -\log c_1 \Leftrightarrow c_1 = 10^{-1} \text{ M}$$

α. Χρησιμοποιώντας τη σχέση: $n = cV$ υπολογίζουμε τα mol των NaOH και HClO₄, πριν την αντίδραση:

$$n_{\text{NaOH}} = c_1 V_1 = 10^{-1} \text{ M} \cdot 0,5 \text{ L} = 0,05 \text{ mol}$$

$$n_{\text{HClO}_4} = c_2 V_2 = 1/15 \text{ M} \cdot 1,5 \text{ L} = 0,1 \text{ mol}$$

Η αντίδραση των NaOH και HClO₄ φαίνεται στον παρακάτω πίνακα:

Αντίδραση:	NaOH	+	HClO₄	→	NaClO₄	+	H₂O
Αρχικά:	0,05 mol		0,1 mol				
Αντιδρούν - Παράγονται:	-0,05 mol		-0,05 mol		+0,05 mol		
Τελικά:			0,05 mol		0,05 mol		

Άρα το τελικό διάλυμα περιέχει 0,05 mol HClO₄ και 0,05 mol NaClO₄. Ο όγκος του τελικού διαλύματος είναι: $V_T = V_1 + V_2 = 0,5 \text{ L} + 1,5 \text{ L} = 2 \text{ L}$

β. Έστω ότι προσθέτουμε x mol HBr. Το διάλυμα που προκύπτει είναι βασικό, συνεπώς: $n_{\text{NaOH}} > n_{\text{HBr}}$. Άρα: $x < 0,05$.

Η αντίδραση μεταξύ NaOH και HBr περιγράφεται στον παρακάτω πίνακα:

Αντίδραση:	NaOH + HBr → NaBr + H₂O		
Αρχικά:	0,05 mol	x mol	
Αντιδρούν - Παράγονται:	$-x$ mol	$-x$ mol	$+x$ mol
Τελικά:	$(0,05-x)$ mol		x mol

Το NaBr δεν επηρεάζει το pH του διαλύματος, γιατί είναι αλάτι που προκύπτει από την εξουδετέρωση ισχυρού οξέος από ισχυρή βάση.

Η νέα συγκέντρωση του NaOH είναι:

$$c_{\text{T(NaOH)}} = \frac{n_{\text{T(NaOH)}}}{V_1} = \frac{(0,05 - x)\text{mol}}{0,5\text{L}} = (0,1 - 2x)\text{M}$$

Η διάσταση του NaOH φαίνεται στον παρακάτω πίνακα:

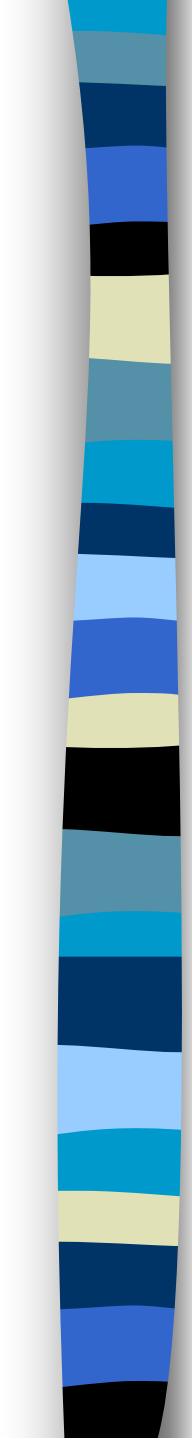
Διάσταση:	NaOH → Na⁺ + OH⁻	
Αρχικά:	$(0,1 - 2x)\text{M}$	
Δίστανται - Παράγονται:	$-(0,1 - 2x)\text{M}$	$+(0,1 - 2x)\text{M}$
Τελικά:		$(0,1 - 2x)\text{M}$

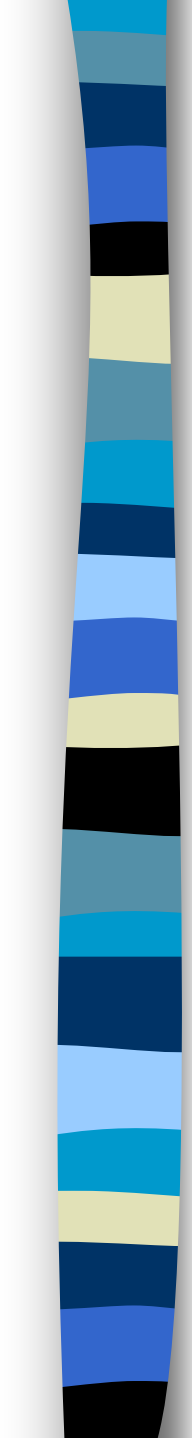
$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}_w \quad \text{ή} \quad \text{pH} + \text{pOH} = 14 \Leftrightarrow 12 + \text{pOH} = 14 \Leftrightarrow \text{pOH} = 2$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] \Leftrightarrow 2 = -\log(0,1 - 2x) \Leftrightarrow (0,1 - 2x) = 10^{-2} \Leftrightarrow x = 0,045$$

Άρα πρέπει να προσθέσουμε 0,045 mol HBr.

γ. Για να προκύψει ουδέτερο διάλυμα ($\text{pH} = 7$) πρέπει τα mol του ισχυρού οξέος να είναι ίσα με τα mol της ισχυρής βάσης. Δηλαδή: $n_{\text{HBr}} = n_{\text{NaOH}} = \mathbf{0,05 \text{ mol}}$

- 
- 2.** Υδατικό διάλυμα ασθενούς οξέος HA 0,1 M έχει όγκο 200 mL και $\text{pH} = 4$.
- α. Να βρείτε την K_a του οξέος.
 - β. Αραιώνουμε το διάλυμα ώστε ο όγκος του να γίνει 100 φορές μεγαλύτερος. Ποιο είναι το pH του τελικού διαλύματος;
 - γ. Πόσα mL H_2O πρέπει να εξατμιστούν από το αρχικό διάλυμα HA, ώστε ο βαθμός ιοντισμού του να μεταβληθεί κατά 10 φορές;
- Όλα τα διαλύματα βρίσκονται στην ίδια θερμοκρασία.



γ. Μετά την εξάτμιση, η αρχική συγκέντρωση του ΗΑ αυξάνεται και ο βαθμός ιοντισμού μειώνεται. Συνεπώς, ο νέος βαθμός ιοντισμού α_3 είναι: $\alpha_3 = \alpha_1/10 = 10^{-4}$

$$\alpha_3 = 10^{-4} < 10^{-1}, \text{ συνεπώς ισχύει: } K_a = \alpha_3^2 c_3 \Leftrightarrow c_3 = K_a / \alpha_3^2 = 10 \text{ M}$$

Αν V_3 ο όγκος του διαλύματος μετά τη συμπύκνωση, ισχύει:

$$c_1 V_1 = c_3 V_3 \Leftrightarrow V_3 = c_1 V_1 / c_3 = 2 \text{ mL}$$

Ο όγκος του H_2O που εξατμίστηκε είναι: $V = V_1 - V_3 = 200\text{mL} - 2\text{mL} = \mathbf{198 \text{ mL}}$



3. Υδατικό διάλυμα (Δ) CH_3COONa 10^{-2} M έχει $\text{pH} = 9$.

α. Να υπολογίσετε την K_a του CH_3COOH .

β. Πόσα mol CH_3COONa πρέπει να προσθέσουμε σε 500 mL του (Δ), χωρίς μεταβολή του όγκου, για να μεταβληθεί το pH κατά 1 μονάδα;

γ. Πόσα mL H_2O πρέπει να προσθέσουμε σε 40 mL (Δ) για να μεταβληθεί το pH κατά 1 μονάδα;

Όλα τα διαλύματα βρίσκονται σε θερμοκρασία 25°C .

Λύση:

α. Η διάσταση του CH_3COONa φαίνεται στον παρακάτω πίνακα:

Διάσταση:	$\text{CH}_3\text{COONa} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$
Αρχικά:	10^{-2} M
Τελικά:	$10^{-2} \text{ M} \quad 10^{-2} \text{ M}$

Τα ιόντα Na^+ δεν αντιδρούν με το νερό, γιατί προέρχονται από την ισχυρή βάση NaOH . Αντίθετα, τα ιόντα CH_3COO^- αντιδρούν με το νερό γιατί είναι συζυγή του ασθενούς οξέος CH_3COOH .

Ο ιοντισμός του CH_3COO^- φαίνεται στον παρακάτω πίνακα:

Ιοντισμός:	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$
Αρχικά:	10^{-2} M
Ιοντίζονται - Παράγονται:	$-x \text{ M} \quad +x \text{ M} \quad +x \text{ M}$
Ισορροπία:	$(10^{-2} - x) \text{ M} \quad x \text{ M} \quad x \text{ M}$

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}_w \Leftrightarrow 9 + \text{pOH} = 14 \Leftrightarrow \text{pOH} = 5$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] \Leftrightarrow 5 = -\log x \Leftrightarrow x = 10^{-5}$$

Ο βαθμός ιοντισμού του CH_3COO^- είναι: $\alpha_1 = \frac{c_{\text{ιοντ.}}}{c_{\text{αρχ.}}} = \frac{x}{c_1} = \frac{10^{-5}}{10^{-2}} = 10^{-3} < 10^{-1}$, άρα:

$$K_b = x^2/c_1 = (10^{-5})^2/10^{-2} = 10^{-8}$$

Για το συζυγές ζεύγος $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COO}^-$ ισχύει:

$$K_a \cdot K_b = K_w \Leftrightarrow K_a = K_w/K_b = 10^{-14}/10^{-8} = 10^{-6}$$

β. Έστω y M η συγκέντρωση του CH_3COONa μετά την προσθήκη και ω M η συγκέντρωση των OH^- στο διάλυμα.

Η προσθήκη CH_3COONa θα αυξήσει το pH του διαλύματος, γιατί θα αυξηθεί η συγκέντρωση της ασθενούς βάσης CH_3COO^- . Συνεπώς, μετά την προσθήκη το διάλυμα έχει $\text{pH} = 10$ και $\text{pOH} = 4$.

$$\text{pOH} = 4 \Leftrightarrow -\log[\text{OH}^-] = 4 \Leftrightarrow -\log\omega = 4 \Leftrightarrow \omega = 10^{-4}$$

Ο βαθμός ιοντισμού του CH_3COO^- θα μειωθεί, γιατί αυξάνεται η συγκέντρωσή του, συνεπώς ισχύει η απλοποιημένη μορφή του νόμου αραίωσης του Ostwald:

$$K_b = \omega^2/y \Leftrightarrow y = \omega^2/K_b = (10^{-4})^2/10^{-8} = 1 \text{ M}$$

Συνεπώς η συγκέντρωση του CH_3COONa στο διάλυμα είναι 1 M.

Τα συνολικά mol του CH_3COONa στο διάλυμα είναι:

$$n_{\text{ολ.}} = c_T V = 1\text{M} \cdot 0,5\text{L} = 0,5 \text{ mol}$$

Τα mol του CH_3COONa στο διάλυμα πριν τη προσθήκη είναι:

$$n_{\text{αρχ.}} = c_{\text{αρχ.}} V = 10^{-2}\text{M} \cdot 0,5\text{L} = 0,005 \text{ mol}$$

Άρα πρέπει να προσθέσουμε $0,5 - 0,005 = 0,495 \text{ mol}$ CH_3COONa .

γ. Έστω z M η συγκέντρωση του CH_3COONa μετά την προσθήκη και κ M η συγκέντρωση των OH^- στο διάλυμα.

Η προσθήκη H_2O θα μειώσει το pH του διαλύματος, γιατί θα μειωθεί η συγκέντρωση της ασθενούς βάσης CH_3COO^- . Συνεπώς, μετά την προσθήκη το διάλυμα έχει $\text{pH} = 8$ και $\text{pOH} = 6$.

$$\text{pOH} = 6 \Leftrightarrow -\log[\text{OH}^-] = 6 \Leftrightarrow -\log\kappa = 6 \Leftrightarrow \kappa = 10^{-6}$$

$$K_b = \kappa^2/z \Leftrightarrow z = \kappa^2/K_b = (10^{-6})^2/10^{-8} = 10^{-4} \text{ M}$$

Συνεπώς η συγκέντρωση του CH_3COONa στο διάλυμα είναι 10^{-4} M .

Παρατηρούμε ότι $K_b/c = 10^{-8}/10^{-4} = 10^{-4} < 10^{-2}$, άρα σωστά εφαρμόσαμε την απλοποιημένη μορφή του νόμου αραίωσης του Ostwald.

Για την αραίωση του διαλύματος ισχύει:

$$c_{\text{αρχ.}} \cdot V_{\text{αρχ.}} = c_{\text{τελ.}} \cdot V_{\text{τελ.}} \Leftrightarrow V_{\text{τελ.}} = c_{\text{αρχ.}} \cdot V_{\text{αρχ.}} / c_{\text{τελ.}} = 4000 \text{ mL}$$

$$\text{Ο όγκος του } \text{H}_2\text{O} \text{ που προσθέτουμε είναι: } V = V_{\text{τελ.}} - V_{\text{αρχ.}} = 3960 \text{ mL}$$