

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ
ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΤΗΣ ΥΛΗΣ - ΠΡΟΣΘΕΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ**

**ΕΝΟΤΗΤΑ 1.1: ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ. ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ ΚΑΙ
ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΥΓΡΩΝ.**

ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Τι είναι οι διαμοριακές δυνάμεις και σε τι χρησιμεύει η γνώση τους;

Στην Α΄ Λυκείου είχαμε γνωρίσει τις ενδομοριακές δυνάμεις, δηλαδή τις ηλεκτρικές ελκτικές δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ των ατόμων ή των ιόντων όταν σχηματίζεται μια χημική ένωση (ιοντικός και ομοιοπολικός δεσμός).

Οι διαμοριακές δυνάμεις είναι ηλεκτρικές ελκτικές δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ των μορίων μιας χημικής ένωσης και τείνουν να φέρουν κοντά το ένα μόριο στο άλλο.

Η γνώση της ισχύς τους μας επιτρέπει να ερμηνεύσουμε τις διαφορές που παρουσιάζουν οι μοριακές ενώσεις σε μια σειρά από ιδιότητες τους όπως η φυσική κατάσταση, το σημείο ζέσεως, η τάση ατμών, το ιξώδες, η διαλυτότητα κ.α.

2. Ποια είναι τα είδη των διαμοριακών δυνάμεων;

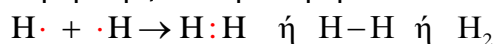
Οι διαμοριακές δυνάμεις διακρίνονται σε:

- α) δυνάμεις διπόλου-διπόλου
- β) δυνάμεις διασποράς (ή London)
- γ) δυνάμεις δεσμών υδρογόνου (ή γέφυρα υδρογόνου)
- δ) δυνάμεις ιόντος - διπόλου

Οι δυνάμεις διπόλου-διπόλου και οι δυνάμεις διασποράς αποτελούν τις δυνάμεις Van der Waals. Σε αυτές, σύμφωνα με το σχολικό βιβλίο, συμπεριλαμβάνονται και οι δεσμοί υδρογόνου, αφού θεωρούνται ειδική περίπτωση διαμοριακού δεσμού διπόλου-διπόλου.

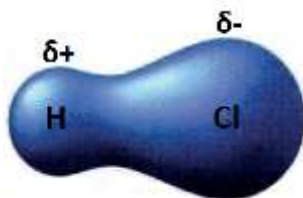
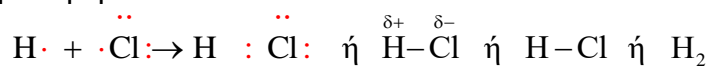
3. Τι ονομάζεται πολωμένος και τι μη πολωμένος δεσμός;

Για την ερμηνεία των διαμοριακών δυνάμεων διπόλου - διπόλου χρειάζεται να θυμηθούμε τι ονομάζουμε πολωμένο δεσμό. Όταν δυο άτομα είναι όμοια μεταξύ τους και σχηματίζουν ομοιοπολικό δεσμό όπως συμβαίνει με τα άτομα του H στο μόριο του H₂, τότε το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων του ομοιοπολικού δεσμού κατανέμεται ισομερώς ανάμεσα στα δύο άτομα. Ένας τέτοιος δεσμός ονομάζεται μη πολωμένος δεσμός και το μόριο μη πολωμένο μόριο.



Όταν δυο άτομα είναι διαφορετικά μεταξύ τους και σχηματίζουν ομοιοπολικό δεσμό όπως συμβαίνει μεταξύ του H και του Cl στο μόριο του HCl, τότε το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων του ομοιοπολικού δεσμού είναι μετατοπισμένο προς το ηλεκτραρνητικότερο άτομο (Cl), με συνέπεια αυτό να αποκτά ένα κλάσμα αρνητικού φορτίου δ⁻ (Cl^{δ-}), ενώ το ηλεκτροθετικότερο άτομο αποκτά ένα κλάσμα

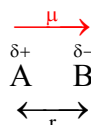
θετικού φορτίου δ^+ ($H^{\delta+}$). Ένας τέτοιος δεσμός ονομάζεται πολωμένος δεσμός και το μόριο πολωμένο μόριο.



Άλλα χαρακτηριστικά παραδείγματα πολωμένων μορίων αποτελούν μόρια της μορφής $A - B$ όπως τα: $H - F$, $H - Br$ και $C \equiv O$.

4. Τι ονομάζεται διπολική ροπή;

Το μέγεθος με το οποίο μετράμε την πολικότητα ενός ομοιοπολικού δεσμού ονομάζεται διπολική ροπή ($\vec{\mu}$). Η διπολική ροπή είναι διανυσματικό μέγεθος και το μέτρο της είναι ίσο με το γινόμενο του φορτίου του διπόλου (δ^+ ή δ^-) επί την απόσταση μεταξύ των φορτίων r , δηλαδή $\mu = \delta \cdot r$.



Η μονάδα της διπολικής ροπής στο S.I είναι το $1 \text{ C} \cdot \text{m}$. Όμως, η συνηθισμένη μονάδα διπολικής ροπής είναι το Debye (D), $1 \text{ D} = 3,34 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$.

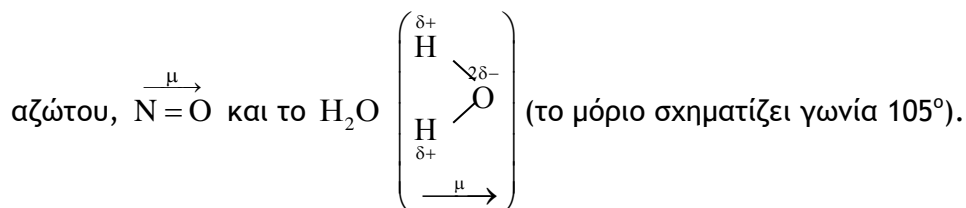
Η διπολική ροπή ενός δεσμού εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την διαφορά ηλεκτραρνητικότητας. Δηλαδή όσο μεγαλύτερη είναι αυτή τόσο μεγαλύτερη είναι και η διπολική ροπή του δεσμού.

Γενικά, ένα μόριο είναι πολωμένο όταν εμφανίζει συνισταμένη διπολική ροπή, άρα η πολικότητα του μορίου εξαρτάται και από τη γεωμετρία του μορίου. Μόρια, τα οποία δεν είναι διατομικά, μπορεί να έχουν πολωμένους δεσμούς αλλά να εμφανίζουν μηδενική διπολική ροπή. Αυτό οφείλεται στη γεωμετρία τους η οποία είναι τέτοια που τα διανύσματα των διπολικών ροπών «αλληλοαναιρούνται», δηλαδή έχουν συνολικό άθροισμα ίσο με μηδέν.

Παραδείγματα μη πολωμένων διατομικών μορίων ($\vec{\mu} = 0$) είναι: το H_2 ($H - H$), τα X_2 ($X - X$) με ($X = F, Cl, Br, I$), το O_2 ($O = O$) και το N_2 ($N \equiv N$).

Παραδείγματα μη πολωμένων πολυατομικών μορίων ($\vec{\mu}_{ολ} = 0$) είναι: το CO_2 (το μόριο είναι γραμμικό και η συνισταμένη διπολική ροπή είναι μηδέν), το CH_4 και ο CCl_4 (τα μόρια έχουν δομή κανονικού τετραέδρου με τον άνθρακα στο κέντρο του τετραέδρου, με αποτέλεσμα η συνισταμένη διπολική ροπή να είναι μηδέν).

Παραδείγματα πολικών πολυατομικών μορίων ($\vec{\mu}_{ολ.} \neq 0$) είναι: τα υδραλογόνα $\overset{\mu}{\rightarrow} \text{H}-\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), το μονοξείδιο του άνθρακα $\overset{\mu}{\rightarrow} \text{C} \equiv \text{O}$, το μονοξείδιο του



Παρατηρήσεις:

1) Η ύλη της Γ' Λυκείου δεν περιλαμβάνει θεωρία και ασκήσεις για την εκτίμηση της διπολικής ροπής ενός μορίου που δεν είναι διατομικό.

Αυτή η εκτίμηση μπορεί να γίνει όταν είναι γνωστή η γεωμετρία του μορίου, η μορφή του διανύσματος της διπολικής ροπής και η γνώση πρόσθεσης διανυσμάτων (το τελευταίο θεωρείται γνωστό από τη Φυσική).

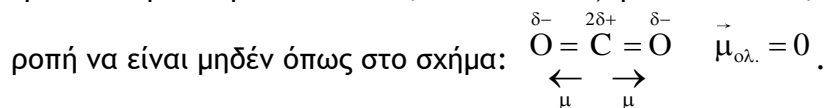
Για τον μαθητή που ενδιαφέρεται για τον τρόπο που εκτιμούμε την διπολική ροπή ενός μορίου αναφέρουμε τα παρακάτω:

α) Η κατεύθυνση του διανύσματος της διπολικής ροπής είναι από το θετικό προς το αρνητικό φορτίο.

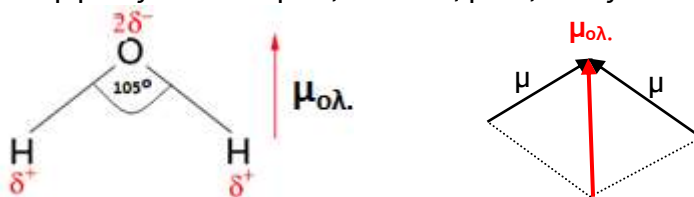
β) Κάθε δεσμός (απλός ή διπλός ή τριπλός) παράγει μια διπολική ροπή.

γ) Η ολική διπολική ροπή $\vec{\mu}_{ολ.}$ καθορίζεται από το διανυσματικό άθροισμα όλων των επιμέρους διπολικών ροπών.

Λόγου χάρη στο μόριο του CO_2 ο δεσμός $\text{C}=\text{O}$ είναι πολωμένος, το μόριο όμως του CO_2 είναι μη πολωμένο μόριο διότι είναι γραμμικό μόριο (οι πυρήνες των τριών ατόμων βρίσκονται στην ίδια ευθεία) με συνέπεια η συνισταμένη διπολική



Αντίθετα το μόριο του H_2O είναι πολωμένο μόριο, διότι δεν είναι γραμμικό μόριο με συνέπεια να εμφανίζει συνισταμένη διπολική ροπή όπως στο σχήμα:



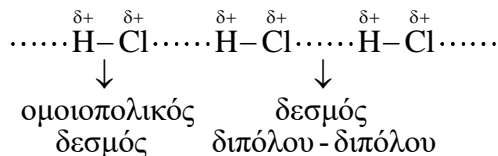
2) Οι υδρογονάνθρακες έχουν πολύ μικρή διπολική ροπή και μπορούν να θεωρηθούν ως μη πολικά μόρια, για παράδειγμα CH_3CH_3 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ κ.ά.

3) Οι αιθέρες, λόγω του δεσμού $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (που σχηματίζει γωνία) είναι πολικά μόρια π.χ. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$.

4) Οι ιοντικές ενώσεις μπορούν να θεωρηθούν ως πολύ ισχυρά πολικές ενώσεις.

5. Τι είναι και πώς αναπτύσσονται οι δυνάμεις διπόλου-διπόλου;

Δυνάμεις διπόλου - διπόλου είναι οι δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ διπόλων μορίων. Λόγου χάρη τα μόρια του HCl όταν πλησιάζουν μεταξύ τους, με κατάλληλο προσανατολισμό, έλκονται. Συγκεκριμένα το θετικό άκρο του ενός μορίου έλκει το αρνητικό άκρο του άλλου μορίου όπως στο σχήμα:

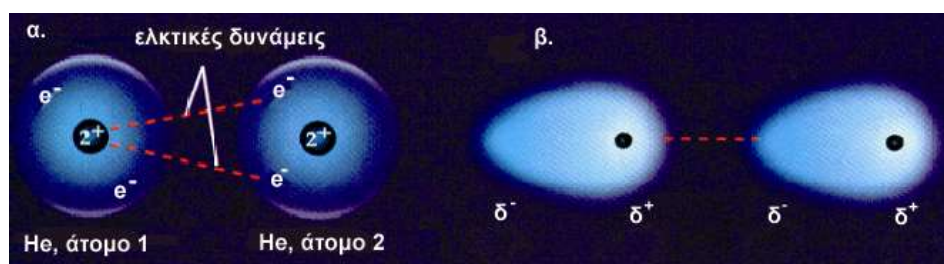


Κατ' αυτόν τον τρόπο αποκτούν μικρότερη ενέργεια, άρα μεγαλύτερη σταθερότητα. Οι διαμοριακές δυνάμεις διπόλου - διπόλου είναι ηλεκτροστατικής φύσεως (μεταξύ των ετερώνυμων φορτισμένων άκρων/πόλων των μορίων) και η ισχύς τους εξαρτάται από τη διπολική ροπή του μορίου, δηλαδή όταν αυξάνεται η διπολική ροπή αυξάνεται και η ισχύς των δυνάμεων διπόλου - διπόλου (με την προϋπόθεση τα μόρια να έχουν περίπου την ίδια μάζα και όγκο).

Γενικά, όσο αυξάνεται η ισχύς των δυνάμεων διπόλου - διπόλου τόσο δυσκολότερα εξατμίζεται ένα υγρό (υψηλό σημείο βρασμού), ενώ τόσο ευκολότερα υγροποιείται ένα αέριο (χαμηλό σημείο υγροποίησης).

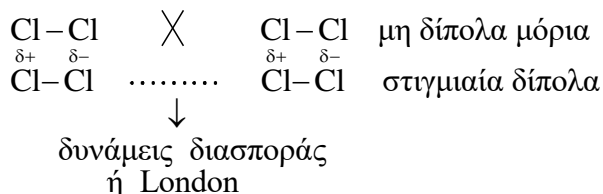
6. Τι είναι και πώς αναπτύσσονται οι δυνάμεις διασποράς ή δυνάμεις London;

Είναι γνωστό ότι οι ουσίες που αποτελούνται από μη πολικά μόρια, όπως το ήλιο (He), το οξυγόνο (O₂) και το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), μπορούν σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες να συμπυκνωθούν σε υγρά. Άρα μεταξύ και των μη πολικών μορίων θα πρέπει επίσης να ασκούνται κάποιες ελκτικές διαμοριακές δυνάμεις, οι οποίες δεν ανήκουν στην κατηγορία διπόλου-διπόλου. Ο Γερμανός Fritz London πρότεινε μία εξήγηση για τις δυνάμεις αυτές. Ας πάρουμε για παράδειγμα τα άτομα του He. Τα άτομα δεν παρουσιάζουν διπολική ροπή, επειδή η μέση κατανομή των ηλεκτρονίων γύρω από κάθε πυρήνα είναι συμμετρική (σφαιρική). Στιγμιαία όμως η κατανομή των ηλεκτρονίων μπορεί να μην είναι ομοιόμορφη, όπως φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα.



Σε κάποιο κλάσμα του χρόνου και τα δύο ηλεκτρόνια του ατόμου του He είναι προς το ένα άκρο του φορτίζοντάς το, στιγμιαία, αρνητικά. Τότε, τα ηλεκτρόνια του άλλου ατόμου απωθούνται και το εγγύς άκρο του φορτίζεται θετικά, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται **στιγμιαία δίπολα**. Μεταξύ των στιγμιαίων αυτών διπόλων αναπτύσσονται ασθενείς ελκτικές δυνάμεις, οι οποίες ονομάζονται δυνάμεις London ή διασποράς (επειδή οι δυνάμεις δεν έχουν μια ορισμένη κατεύθυνση).

Επομένως διαμοριακές δυνάμεις διασποράς ασκούνται μεταξύ μη πολικών μορίων, όπου τα μη πολικά μόρια λόγω μιας τυχαίας ανισοκατανομής του ηλεκτρονιακού νέφους (ανομοιόμορφη κίνηση των ηλεκτρονίων) μετατρέπονται σε στιγμιαία δίπολα όπως π.χ. συμβαίνει μεταξύ των μορίων του Cl₂.



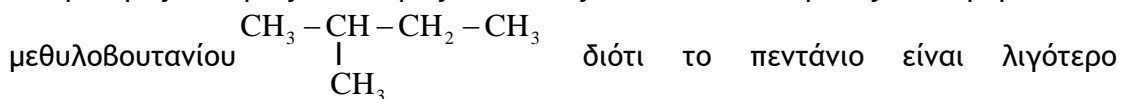
Πρέπει να σημειώσουμε ότι παρόμοιες διεργασίες εμφανίζονται και στα πολικά μόρια, γι' αυτό οι δυνάμεις διασποράς ασκούνται και μεταξύ πολικών μορίων, εξηγώντας σε μεγάλο βαθμό τις διαφορές που εμφανίζουν σε ορισμένες ιδιότητές τους.

↓
 Οι δυνάμεις διασποράς εξαρτώνται:

- από τη σχετική μοριακή μάζα του μορίου (M_r).
 Όταν αυξάνεται η μοριακή μάζα αυξάνεται και η ισχύς των δυνάμεων διασποράς. Λόγου χάρη τα μόρια του O_2 ασκούν μεταξύ τους ισχυρότερες δυνάμεις διασποράς απ' ό,τι τα μόρια του H_2 διότι $M_r(O_2) > M_r(H_2)$. Αυτό έχει ως συνέπεια το σημείο βρασμού του O_2 να είναι μεγαλύτερο του σημείου βρασμού του H_2 .

- από τη γεωμετρία του μορίου.

Μη διακλαδισμένα μόρια με παρόμοια M_r ασκούν μεταξύ τους ισχυρότερες δυνάμεις διασποράς απ' ό,τι τα διακλαδισμένα μόρια, γιατί στα γραμμικά μόρια γίνεται μεγαλύτερη επαφή/αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων. Λόγου χάρη μεταξύ των μορίων του κανονικού πεντανίου $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ ασκούνται ισχυρότερες δυνάμεις διασποράς απ' αυτές που ασκούνται μεταξύ των μορίων του



διακλαδισμένο μόριο συγκριτικά με το μεθυλοβουτάνιο.

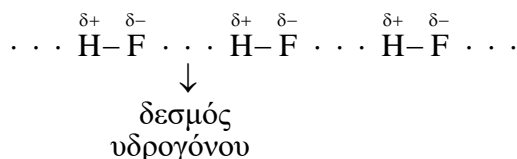
Παρατήρηση:

Η φετινή ύλη της Γ' Λυκείου δεν πραγματεύεται την περίπτωση των δυνάμεων διασποράς μεταξύ ενός μη πολικού και ενός πολικού μορίου, όπου το μη πολικό μόριο λόγω μιας τυχαίας ανισοκατανομής του ηλεκτρονιακού νέφους μετατρέπεται σε στιγμιαίο δίπολο (δυνάμεις μεταξύ διπόλου - στιγμιαίου διπόλου), όπως συμβαίνει μεταξύ των μορίων του O_2 και του HCl .

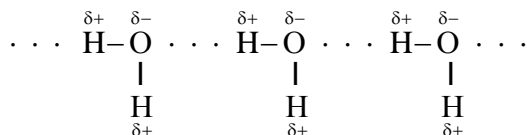
7. Τι είναι και πώς αναπτύσσονται οι δυνάμεις δεσμών υδρογόνου ή γέφυρα υδρογόνου;

Οι δεσμοί υδρογόνου είναι μια ειδική κατηγορία δυνάμεων διπόλου - διπόλου, επειδή όμως είναι οι ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις διπόλου - διπόλου τις εξετάζουμε ξεχωριστά. Οι δεσμοί υδρογόνου ασκούνται μεταξύ μορίων στα οποία υπάρχει H που συνδέεται απευθείας με ισχυρά ηλεκτραρνητικό άτομο μικρού μεγέθους (F ή O ή N). Το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων είναι μετατοπισμένο προς την πλευρά του ηλεκτραρνητικού ατόμου και το άτομο του υδρογόνου μένει σχεδόν

«γυμνό» από ηλεκτρόνια, ως $H^{\delta+}$. Οι δεσμοί υδρογόνου συμβολίζονται με 3 τελείες, ως εξής:



Όμοια μεταξύ των μορίων του νερού ασκούνται δεσμοί υδρογόνου όπως στο σχήμα:



Στο μόριο του νερού (αντίστοιχα ισχύουν και για το μόριο του υδροφθορίου) το άτομο Η συνδέεται ταυτόχρονα με 2 πολύ ηλεκτραρνητικά άτομα (με δύο οξυγόνα). Με το ένα άτομο Ο συνδέεται με ομοιοπολικό δεσμό (ενδομοριακά), ενώ με το άλλο άτομο Ο συνδέεται με δεσμό υδρογόνου (διαμοριακά). Δηλαδή το άτομο του υδρογόνου ενεργεί στην ουσία ως γέφυρα υδρογόνου και συνδέει τα 2 μόρια.

Διαμοριακές δυνάμεις δεσμών υδρογόνου αναπτύσσονται ανάμεσα σε μόρια της ίδιας χημικής ένωσης, όπως H_2O , HF , RNH_2 , ROH , RCOOH , αλλά και ανάμεσα σε μόρια διαφορετικών χημικών ενώσεων όπως μεταξύ H_2O και $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (π.χ. υδαταλκοολικό διάλυμα) ή H_2O και NH_3 (π.χ. διάλυμα αμμωνίας) κλπ.

8. Ποιες είναι οι συνέπειες του δεσμού υδρογόνου;

Ο δεσμός υδρογόνου επηρεάζει τις ιδιότητες των ενώσεων στις οποίες αναπτύσσεται. Γενικά οι ενώσεις που τα μόρια τους συνδέονται με δεσμό υδρογόνου έχουν υψηλότερα σημεία ζέσης συγκριτικά με άλλες ενώσεις που έχουν ίδια ή παραπλήσια σχετική μοριακή μάζα (M_r) καθώς επίσης και μεγαλύτερη διαλυτότητα στο νερό.

Πιο συγκεκριμένα ο δεσμός υδρογόνου εξηγεί:

α) Τις ιδιομορφίες που παρουσιάζει το νερό π.χ. το πολύ υψηλό σημείο βρασμού, το ότι ο πάγος επιπλέει στο νερό, η ικανότητά του να διαλύει πάρα πολλές ενώσεις κ.ά.

Στον πάγο τα μόρια του νερού έχουν το μέγιστο αριθμό δεσμών υδρογόνου, σχηματίζοντας κρυσταλλικό πλέγμα. Η διάταξη των μορίων στον κρύσταλλο είναι τέτοια ώστε να υπάρχουν αρκετά μεγάλοι κενοί χώροι ανάμεσα τους. Όταν ο πάγος αρχίζει να τήκεται δεν καταστρέφεται εντελώς η κρυσταλλική διάταξη. Μονήρη μόρια νερού εισέρχονται στα κενά της εναπομείνουσας κρυσταλλικής διάταξης. Έτσι, η πυκνότητα του νερού είναι μεγαλύτερη αυτής του πάγου και ο πάγος επιπλέει στο νερό.

β) Τη μεγάλη διαλυτότητα που έχουν τα κατώτερα μέλη των αλκοολών και των καρβοξυλικών οξέων στο νερό, λόγω των δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται ανάμεσα στα μόρια του νερού και στα μόριά τους.

γ) Τα υψηλά σημεία βρασμού που παρουσιάζουν τα κατώτερα μέλη των αλκοολών σε σύγκριση με τους αιθέρες με τους οποίους έχουν ίδια ή παραπλήσια σχετική μοριακή μάζα.

δ) Τη μεγάλη αντοχή του νάιλον.

ε) Την ελικοειδή δομή των πρωτεϊνών.

9. Τι είναι και πώς αναπτύσσονται οι δυνάμεις ιόντος - διπόλου;

Οι δυνάμεις ιόντος - διπόλου είναι διαμοριακές δυνάμεις οι οποίες ασκούνται μεταξύ ενός ιόντος και ενός διπόλου μορίου παραδείγματος χάριν μεταξύ του Na^+ και του H_2O , σε υδατικό διάλυμα. Η ισχύς των δυνάμεων ιόντος - διπόλου εξαρτάται από το φορτίο και το μέγεθος του ιόντος καθώς και από την διπολική ροπή και το μέγεθος του διπόλου μορίου. Συγκεκριμένα, μεγάλο φορτίο και μικρό μέγεθος του

ιόντος, καθώς και μεγάλη διπολική ροπή του μορίου ευνοούν την αύξηση της ισχύος των διαμοριακών δυνάμεων αυτού του τύπου. Τέτοιου είδους δυνάμεις εμφανίζονται, κατ' εξοχήν, κατά τη διάλυση ιοντικών ενώσεων στο νερό (διάσταση).

10. Ποια είναι η ισχύς των διαμοριακών δυνάμεων για ουσίες με παραπλήσιες σχετικές μοριακές μάζες (M_r);

Ένα μέτρο της ισχύος κάποιου δεσμού (ενδομοριακού ή διαμοριακού) είναι η ενέργεια που απαιτείται για τη διάσπασή του. Όσο μεγαλύτερο είναι το δαπανούμενο ποσό ενέργειας, τόσο ισχυρότερος είναι ο δεσμός. Στον ακόλουθο πίνακα δίνεται η ενέργεια διάσπασης των ενδομοριακών και διαμοριακών δεσμών που πραγματεύεται η Γ' Λυκείου.

Είδος δεσμού	Ενέργεια διάσπασης του δεσμού ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) (κατά προσέγγιση)
Διαμοριακός	
διπόλου-διπόλου / London	0,1 - 10
υδρογόνου	10 - 40
Ενδομοριακός	
ιοντικός	100 - 1000
ομοιοπολικός	100 - 1000

Όπως παρατηρούμε οι ενδομοριακοί δεσμοί (ιοντικός και ομοιοπολικός) είναι ανάλογης ισχύος και σαφώς ισχυρότεροι από τους αντίστοιχους διαμοριακούς.

11. Ποιες φυσικές ιδιότητες των σωμάτων επηρεάζουν οι διαμοριακές δυνάμεις;

Οι διαμοριακές δυνάμεις παρότι είναι σχετικά ασθενείς δυνάμεις επηρεάζουν αρκετές ιδιότητες των ουσιών. Για παράδειγμα, στα υγρά επηρεάζουν τη διαλυτότητα, το σημείο βρασμού, την επιφανειακή τάση, το ιξώδες καθώς και την τάση ατμών.

12. Πώς επηρεάζουν οι διαμοριακές δυνάμεις την διαλυτότητα των υγρών;

Όταν σε έναν διαλύτη προσθέσουμε μια διαλυμένη ουσία τότε μεταξύ των μορίων του διαλύτη και της διαλυμένης ουσίας ασκούνται διαμοριακές δυνάμεις. Αν η ισχύς των διαμοριακών δυνάμεων μεταξύ διαλύτη-διαλυμένης ουσίας είναι μεγαλύτερη από την ισχύ των διαμοριακών δυνάμεων που ασκούνται μεταξύ των μορίων διαλύτη-διαλύτη και διαλυμένης ουσίας-διαλυμένης ουσίας, η ουσία διαλύεται στον διαλύτη.

Γενικά, στη διαλυτότητα ισχύει ο κανόνας «τα όμοια διαλύουν όμοια». Δηλαδή πολικοί διαλύτες διαλύουν πολικά μόρια ενώ μη πολικοί διαλύτες διαλύουν μη πολικά μόρια.

Το νερό (πολικό μόριο) είναι εξαιρετικός διαλύτης για ιοντικές καθώς και πολικές ομοιοπολικές ενώσεις π.χ. CH_3OH , CH_3COOH , CH_3COCH_3 , ενώ ο μη πολικός τετραχλωράνθρακας CCl_4 διαλύει ευκολότερα μη πολικές ενώσεις π.χ. το αιθέριο, το βρώμιο κ.ά.

13. Πώς επηρεάζουν οι διαμοριακές δυνάμεις το σημείο βρασμού των υγρών;

Το σημείο βρασμού των υγρών σωμάτων εξαρτάται από:

α) Την σχετική μοριακή μάζα τους (M_r). Όσο μεγαλύτερη είναι η σχετική μοριακή μάζα, τόσο υψηλότερο είναι το σημείο βρασμού.

β) Τις διαμοριακές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων των υγρών. Όσο ισχυρότερες είναι αυτές, τόσο υψηλότερο είναι το σημείο βρασμού.

Για παράδειγμα, ας εξετάσουμε τα σημεία βρασμού του H_2S ($M_r = 34$) και του H_2O ($M_r = 18$).

Η σχετική μοριακή μάζα δείχνει ότι υψηλότερο σημείο βρασμού πρέπει να έχει το H_2S .

Αντίθετα, οι διαμοριακές δυνάμεις δείχνουν ότι υψηλότερο σημείο βρασμού πρέπει να έχει H_2O , αφού ανάμεσα στα μόρια του νερού αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου και ανάμεσα στα μόρια του H_2S αναπτύσσονται δυνάμεις διπόλου-διπόλου.

Λόγω της πολύ μεγάλης διαφοράς ισχύος ανάμεσα στις διαμοριακές δυνάμεις το H_2O έχει πολύ υψηλότερο σημείο βρασμού ($100\text{ }^\circ\text{C}$) από το H_2S ($-60\text{ }^\circ\text{C}$).

14. Τι είναι το ιξώδες των υγρών και πώς επηρεάζεται από τις διαμοριακές δυνάμεις;

Τα υγρά έχουν την ιδιότητα της ροής. Δεν ρέουν όμως όλα τα υγρά με τον ίδιο τρόπο. Άλλα ρέουν δύσκολα (είναι παχύρρευστα π.χ το μέλι) και άλλα ρέουν εύκολα (είναι λεπτόρρευστα π.χ το νερό που πίνουμε). Η αντίσταση ενός υγρού στη ροή ονομάζεται ιξώδες, δηλαδή όσο μεγαλύτερο είναι το ιξώδες του τόσο δυσκολότερα ρέει ένα υγρό.

Το ιξώδες των υγρών εξαρτάται από:

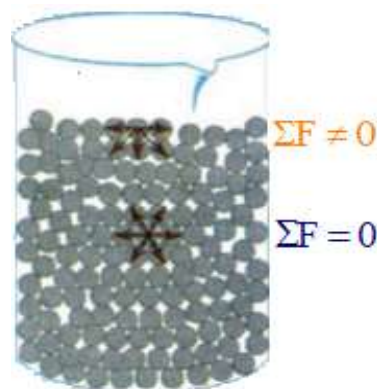
α) Την ισχύ των διαμοριακών δυνάμεων. Ισχυρές διαμοριακές δυνάμεις έχουν ως συνέπεια μεγάλο ιξώδες. Για παράδειγμα, η γλυκερίνη (1,2,3-προπανοτριόλη) έχει μεγαλύτερο ιξώδες από το νερό επειδή αφενός έχει μεγαλύτερο M_r και αφετέρου με τρεις υδροξυλομάδες ανά μόριο σχηματίζει περισσότερους δεσμούς υδρογόνου.

β) Τη θερμοκρασία. Όταν αυξάνεται η θερμοκρασία, το ιξώδες των υγρών μειώνεται διότι εξασθενούν οι διαμοριακές δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ των μορίων των υγρών. Για αυτό αν θερμάνουμε (αυξήσουμε τη θερμοκρασία) το παχύρρευστο μέλι (μεγάλο ιξώδες) γίνεται σχετικά λεπτόρρευστο (μικρό ιξώδες).

15. Τι είναι η επιφανειακή τάση και πώς επηρεάζεται από τις διαμοριακές δυνάμεις;

Αν διαλέξουμε τυχαία ένα μόριο στο εσωτερικό ενός υγρού τότε στο μόριο αυτό ασκούνται από τα γειτονικά μόρια διαμοριακές δυνάμεις. Η συνισταμένη των διαμοριακών δυνάμεων που ασκούνται στο μόριο είναι μηδέν διότι αλληλοεξουδετερώνονται.

Αντίθετα, στα μόρια που βρίσκονται στην ελεύθερη επιφάνεια του υγρού ασκούνται διαμοριακές δυνάμεις από τα μόρια του υγρού που βρίσκονται στο εσωτερικό του.



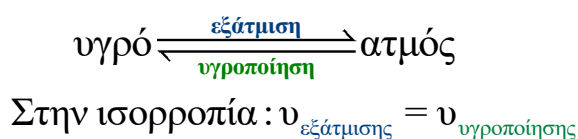
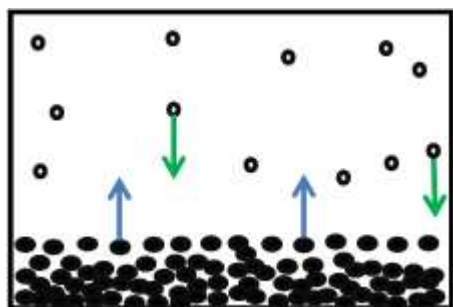
Η συνισταμένη αυτή των δυνάμεων είναι διάφορη του μηδενός (δεν αλληλοεξουδετερώνονται όλες οι δυνάμεις σε αυτή την περίπτωση) και έχει κατεύθυνση προς το εσωτερικό του υγρού. Αυτό έχει ως συνέπεια τα επιφανειακά μόρια να έλκονται προς το εσωτερικό του υγρού, με αποτέλεσμα το υγρό να τείνει να ελαττώσει το εμβαδόν της επιφάνειάς του, ακριβώς όπως κάνει μια τεντωμένη μεμβράνη. Έτσι η ελεύθερη επιφάνεια των υγρών καλύπτεται από ένα είδος «επιδερμίδας». Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται επιφανειακή τάση.

Η επιφανειακή τάση εκφράζει το μέτρο της συνισταμένης των διαμοριακών δυνάμεων που ασκούνται στα μόρια της ελεύθερης επιφάνειας των υγρών. Προφανώς όσο αυξάνονται αυτές οι διαμοριακές δυνάμεις τόσο αυξάνεται και η επιφανειακή τάση. Λόγω της επιφανειακής τάσης οι σταγόνες των υγρών έχουν σφαιρικό σχήμα (η σφαίρα έχει τη μικρότερη επιφάνεια από τα στερεά ίσου όγκου). Επίσης, ορισμένα έντομα μπορούν να περπατούν στην ελεύθερη επιφάνεια των υγρών χωρίς να βυθίζονται, λόγω αυτής της «επιδερμίδας».

16. Τι είναι η τάση ατμών και πώς επηρεάζεται από τις διαμοριακές δυνάμεις;

Αν σε ένα κλειστό δοχείο τοποθετήσουμε ορισμένη ποσότητα υγρού τότε ορισμένα από τα μόρια της ελεύθερης επιφάνειας του υγρού που έχουν υψηλή κινητική ενέργεια, υπερνικούν τις διαμοριακές δυνάμεις που ασκούνται από τα γειτονικά μόρια του υγρού και μεταπηδούν στην αέρια φάση (ατμός). Τα μόρια του ατμού συγκρούονται με τα τοιχώματα του δοχείου καθώς και με μόρια της ελεύθερης επιφάνειας του υγρού. Κατά την σύγκρουση μεταξύ των μορίων του ατμού και της επιφάνειας του υγρού ασκούνται διαμοριακές δυνάμεις με συνέπεια μόρια του ατμού να επιστρέφουν στην υγρή φάση. Μετά από κάποιο χρονικό διάστημα, με σταθερή τη θερμοκρασία μεταξύ του υγρού και του ατμού του αποκαθίσταται δυναμική ισορροπία. Δηλαδή όσα μόρια υγρού περνούν στην αέρια φάση στην μονάδα του χρόνου, άλλα τόσα μόρια ατμών περνούν στην υγρή. Με αυτόν τον τρόπο ο αριθμός των μορίων του αερίου διατηρείται σταθερός.

Η πίεση που ασκούν οι ατμοί ενός υγρού όταν αυτό βρίσκεται σε ισορροπία με τους ατμούς του, σε μια ορισμένη θερμοκρασία, ονομάζεται τάση ατμών (P°) του υγρού.



Η τάση ατμών ενός υγρού είναι η μεγαλύτερη πίεση που μπορούν να ασκήσουν οι ατμοί του υγρού σε ορισμένη θερμοκρασία. Για τους ατμούς ισχύει η καταστατική εξίσωση ($P \cdot V = n \cdot R \cdot T$).

Η τάση ατμών των υγρών εξαρτάται:

α) Από τη φύση του υγρού. Υγρά που ανάμεσα στα μόρια τους ασκούνται ισχυρές διαμοριακές δυνάμεις έχουν μικρή τάση ατμών και χαρακτηρίζονται ως **μη πτητικά**, δηλαδή εξατμίζονται δύσκολα. Για παράδειγμα, η γλυκερίνη και το θειικό οξύ. Αντίθετα, υγρά που ανάμεσα στα μόρια τους ασκούνται ασθενείς διαμοριακές δυνάμεις έχουν μεγάλη τάση ατμών και χαρακτηρίζονται ως **πτητικά**, δηλαδή εξατμίζονται εύκολα. Για παράδειγμα, ο αιθέρας και το οινόπνευμα.

β) Από τη θερμοκρασία. Όταν αυξάνεται η θερμοκρασία, αυξάνεται και η τάση ατμών. Η αιτία για αυτό είναι ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία τόσο αυξάνεται η μέση ταχύτητα των μορίων του υγρού, συνεπώς περισσότερα περνάνε στην αέρια φάση και αυξάνεται η τάση των ατμών. Αν η τάση ατμών γίνει ίση με την εξωτερική πίεση (συνήθως ατμοσφαιρική) τότε το υγρό θα βράσει. Αυτό μπορεί να διατυπωθεί και ως **συνθήκη βρασμού**: ένα υγρό βράζει όταν η τάση ατμών του γίνει ίση με την εξωτερική πίεση, δηλαδή στο σημείο βρασμού ισχύει: $P_o = P_{\text{εξωτερική}}$ (P_o = τάση ατμών).

17. Σε ποιες κατηγορίες διακρίνουμε τις διαμοριακές δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ των μορίων μιας ουσίας; Πώς επηρεάζουν τις ιδιότητες της ουσίας;

Μεταξύ των μορίων μίας ουσίας ασκούνται:

α) Δυνάμεις διασποράς (London), σε όλες τις περιπτώσεις.

β) Αν το μόριο της ένωσης είναι πολωμένο τότε θα ασκούνται και δυνάμεις διπόλου - διπόλου.

γ) Αν η πόλωση είναι μεταξύ ενός ατόμου υδρογόνου που είναι συνδεδεμένο με ισχυρά ηλεκτραρνητικό άτομο μικρού μεγέθους (F ή O ή N), τότε θα αναπτύσσεται και δεσμός υδρογόνου.

Το σύνολο των ασκουμένων δυνάμεων επηρεάζουν τις ιδιότητες των σωμάτων και γενικά ισχύει ότι ισχυρές διαμοριακές δυνάμεις σημαίνει:

- Μικρή τάση ατμών.
- Υψηλό σημείο βρασμού.
- Μεγάλο ιξώδες (μικρή ρευστότητα).
- Μεγάλη επιφανειακή τάση.

Ημερομηνία τροποποίησης: 20/4/2020

Επιμέλεια: Κουκουλάς Βαγιανός - Πάγκαλος Σπύρος - Χαρίτος Κωνσταντίνος

Επιστημονικός έλεγχος: Αποστολόπουλος Κωνσταντίνος - Γιαλούρης Παρασκευάς

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ
ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΤΗΣ ΥΛΗΣ - ΠΡΟΣΘΕΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ**

ΕΝΟΤΗΤΑ 1.2: ΩΣΜΩΣΗ ΚΑΙ ΩΣΜΩΤΙΚΗ ΠΙΕΣΗ

ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Τι είναι τα μοριακά και τι τα ηλεκτρολυτικά ή ιοντικά διαλύματα;

Στα μοριακά διαλύματα η διαλυμένη ουσία βρίσκεται υπό την μορφή μορίων, δηλαδή κατά τη διάλυση της διαλυμένης ουσίας σε έναν διαλύτη δεν επηρεάζεται η δομή του μορίου της διαλυμένης ουσίας. Επομένως αν το διάλυμα είναι υδατικό δεν εμφανίζει ηλεκτρική αγωγιμότητα, δηλαδή δεν επιτρέπει τη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος. Ένα τέτοιο διάλυμα είναι το υδατικό διάλυμα ζάχαρης ($C_{12}H_{22}O_{11}$) ή το υδατικό διάλυμα φρουκτόζης ($C_6H_{12}O_6$).

Στα ηλεκτρολυτικά ή ιοντικά διαλύματα η διαλυμένη ουσία βρίσκεται εν μέρει ή συνολικά υπό την μορφή ιόντων. Τέτοια είναι τα υδατικά διαλύματα των οξέων, βάσεων, αλάτων κ.ά. Ένα τέτοιο διάλυμα είναι το υδατικό διάλυμα $NaCl$, ($NaCl \xrightarrow{H_2O} Na^+ + Cl^-$). Επισημαίνεται ότι τα διαλύματα αυτά, λόγω της παρουσίας ιόντων στο διάλυμα, εμφανίζουν ηλεκτρική αγωγιμότητα, δηλαδή επιτρέπουν τη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος.

2. Τι είναι οι προσθετικές ιδιότητες των διαλυμάτων;

Όταν διαλύεται μια ουσία στο νερό, το διάλυμα που προκύπτει έχει νέες χημικές και φυσικές ιδιότητες, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές της ουσίας που διαλύθηκε. Ακόμη και αν διαλυθεί η ίδια ποσότητα από δύο διαφορετικές ουσίες στον ίδιο όγκο διαλύτη, τα διαλύματα που προκύπτουν έχουν διαφορετικές ιδιότητες.

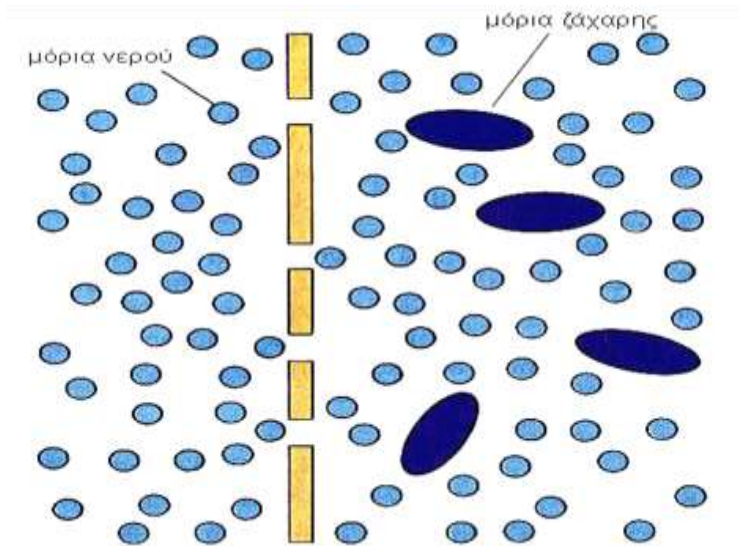
Για παράδειγμα, αν διαλύσουμε 5 g γλυκόζης σε 100 mL νερό ($\Delta 1$) και 5 g οξικό οξύ σε 100 mL νερό ($\Delta 2$), τα δύο διαλύματα θα έχουν μια σειρά από διαφορετικές ιδιότητες. Ενδεικτικά αναφέρουμε για το $\Delta 1$: γλυκιά γεύση, $pH=7$, χωρίς ηλεκτρική αγωγιμότητα και για το $\Delta 2$ και ξινή γεύση, $pH < 7$ και με ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Όμως υπάρχει ένα σύνολο, ιδιοτήτων των διαλυμάτων, που είναι ανεξάρτητο από τη φύση και τη μορφή της διαλυμένης ουσίας (μόρια ή ιόντα) και εξαρτάται αποκλειστικά από τον αριθμό των διαλυμένων σωματιδίων σε ορισμένη ποσότητα διαλύματος (ή διαλύτη). Για παράδειγμα τριπλάσια ποσότητα σωματιδίων στο διάλυμα προκαλεί τριπλάσια μεταβολή στις ιδιότητες.

Αυτές οι ιδιότητες των διαλυμάτων ονομάζονται προσθετικές ή αθροιστικές και από αυτές στην ύλη της Γ' Λυκείου μελετάται η ωσμωτική πίεση.

3. Τι είναι η ώσμωση και πώς την παρατηρούμε;

Η ώσμωση είναι ένα φαινόμενο με μεγάλη βιολογική -και όχι μόνο- σημασία. Για να το παρατηρήσουμε απαιτείται μια ημιπερατή μεμβράνη (φυσική ή τεχνητή) που επιτρέπει στα μόρια κάποιων ουσιών να περνούν, ενώ δεν επιτρέπει στα μόρια άλλων ουσιών να το διαπεράσουν. Σε μια απλοποιημένη ερμηνεία του φαινομένου μπορούμε να πούμε ότι η ημιπερατή μεμβράνη δρα σαν ένα είδος μοριακού φίλτρου ή κόσκινου, όπως φαίνεται και στο σχήμα που ακολουθεί.



Στο σχήμα η ημιπερατή μεμβράνη διαχωρίζει ένα υδατικό διάλυμα ζάχαρης από καθαρό νερό. Αν δεν υπήρχε η μεμβράνη θα είχαμε μια απλή αραίωση, δηλαδή το διάλυμα θα αναμειγνυόταν με το νερό και θα προέκυπτε ένα καινούριο διάλυμα με μικρότερη συγκέντρωση. Όμως, η μεμβράνη επιτρέπει μόνο τη δίοδο των μορίων νερού και προς τις δύο κατευθύνσεις και όχι τη δίοδο των μορίων της διαλυμένης ουσίας (ζάχαρης). Διαπιστώνεται ότι μόρια νερού εισέρχονται με μεγαλύτερη ταχύτητα προς το δεξί μέρος του δοχείου απ' ό,τι προς το αριστερό. Η διάχυση αυτή των μορίων του νερού γίνεται όχι μόνο μεταξύ του καθαρού νερού και του διαλύματος, αλλά και μεταξύ δύο διαλυμάτων με διαφορετικές συγκεντρώσεις.

Το φαινόμενο εξελίσσεται με τέτοιο τρόπο, ώστε οι συγκεντρώσεις των δύο διαλυμάτων που έρχονται σε επαφή μέσω της ημιπερατής μεμβράνης να τείνουν να εξισωθούν.

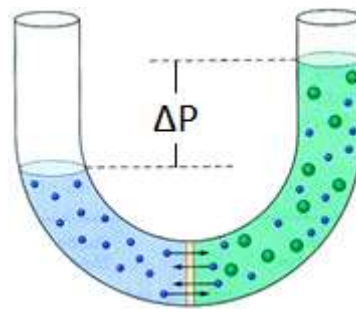
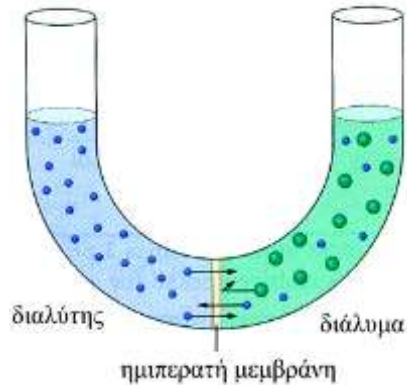
Σημειώνεται ότι τα διαλύματα δεν χρειάζεται να είναι της ίδιας ουσίας για να παρατηρηθεί η ώσμωση, γι' αυτό άλλωστε και η ώσμωση ανήκει στις προσθετικές ιδιότητες των διαλυμάτων.

Συνοψίζοντας, **ώσμωση** ονομάζεται το φαινόμενο της διάχυσης περισσότερων μορίων διαλύτη (συνήθως νερού) μέσω ημιπερατής μεμβράνης, από το διαλύτη στο διάλυμα ή από το διάλυμα της μικρότερης συγκέντρωσης σωματιδίων (υποτονικό διάλυμα) στο διάλυμα της μεγαλύτερης συγκέντρωσης σωματιδίων (υπερτονικό διάλυμα).

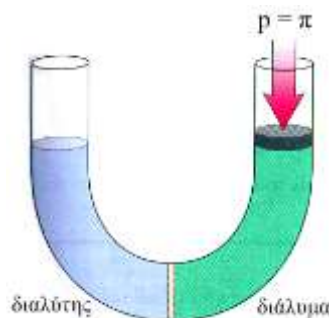
4. Τι είναι η ωσμωτική πίεση;

Ας υποθέσουμε ότι φέρνουμε σε επαφή μέσω ημιπερατής μεμβράνης τον διαλύτη και ένα διάλυμα μιας ουσίας, όπως στο διπλανό σχήμα.

Τότε, λόγω του φαινομένου της ώσμωσης, μόρια του διαλύτη θα αρχίσουν να μετακινούνται με μεγαλύτερο ρυθμό μέσω της μεμβράνης από τον διαλύτη προς το διάλυμα. Έτσι η στάθμη του υγρού στη δεξιά πλευρά θα αρχίσει να ανυψώνεται και η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας θα αρχίσει να μειώνεται. Το φαινόμενο επηρεάζεται από την πίεση στα δύο μέρη εκατέρωθεν της μεμβράνης (εδώ υδροστατική και ατμοσφαιρική). Όσο ανεβαίνει η στάθμη του νερού στη δεξιά πλευρά, τόσο η ταχύτητα διάχυσης του νερού από τα δεξιά στα αριστερά μεγαλώνει (λόγω αυξημένης υδροστατικής πίεσης), με αποτέλεσμα κάποια στιγμή να εξισωθεί με την ταχύτητα διάχυσης του νερού από αριστερά προς τα δεξιά. Τότε το σύστημα έχει φθάσει σε δυναμική ισορροπία, δηλαδή δεν παρατηρείται πλέον μεταβολή στη στάθμη των υγρών.



Είναι φανερό ότι αν εφαρμόσουμε ικανή εξωτερική πίεση στο διάλυμα μπορούμε να εμποδίσουμε πλήρως την εξέλιξη της ώσμωσης, όπως φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα:



Η ελάχιστη πίεση που πρέπει να εφαρμοστεί εξωτερικά σε διάλυμα, το οποίο διαχωρίζεται με ημιπερατή μεμβράνη απ' τον καθαρό διαλύτη του, ώστε να εμποδίσουμε το φαινόμενο της ώσμωσης, χωρίς να μεταβληθεί ο όγκος του διαλύματος ονομάζεται **ωσμωτική πίεση** διαλύματος, η οποία συμβολίζεται με το γράμμα Π.

Όταν συγκρίνουμε δύο διαλύματα με βάση την ωσμωτική πίεση, τότε το διάλυμα της μεγαλύτερης ωσμωτικής πίεσης λέγεται **υπερτονικό** ενώ αυτό της μικρότερης

ωσμωτικής πίεσης λέγεται **υποτονικό**. Διαλύματα με την ίδια τιμή ωσμωτικής πίεσης ονομάζονται **ισότονα**.

5. Πως υπολογίζουμε την ωσμωτική πίεση και από τι εξαρτάται;

Η ωσμωτική πίεση, Π , ενός **μοριακού** διαλύματος δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\Pi \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (1)$$

Π : η ωσμωτική πίεση του διαλύματος

V : ο όγκος του διαλύματος, σε L

n : ο αριθμός των mol της διαλυμένης ουσίας

R : η παγκόσμια σταθερά των ιδανικών αερίων

T : η απόλυτη θερμοκρασία, σε K

Παρατηρούμε, δηλαδή, ότι η ωσμωτική πίεση εξαρτάται από τον αριθμό των mol της διαλυμένης ουσίας, τον όγκο του διαλύματος καθώς και από την απόλυτη θερμοκρασία.

Επειδή $\frac{n}{V} = C$ η (1) μπορεί να μετασχηματιστεί στην

$$\Pi = C \cdot R \cdot T \quad (2)$$

C : η συγκέντρωση του διαλύματος.

Επειδή η ώσμωση είναι προσθετική ιδιότητα, αν σε ένα διάλυμα περιέχονται περισσότερες από μία ουσίες οι παραπάνω σχέσεις γίνονται:

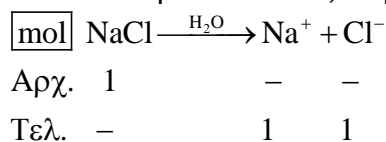
$$\Pi \cdot V = (n_1 + n_2 + \dots) \cdot R \cdot T \Rightarrow \Pi \cdot V = n_{\text{ολικό}} \cdot R \cdot T \quad \text{και}$$

$$\Pi = \frac{(n_1 + n_2 + \dots)}{V} \cdot R \cdot T \Rightarrow \Pi = C_{\text{ολικό}} \cdot R \cdot T.$$

6. Σε τι διαφέρει ο υπολογισμός της ωσμωτικής πίεσης στα μοριακά και στα ηλεκτρολυτικά διαλύματα;

Η ωσμωτική πίεση είναι μία ιδιότητα που δεν εξαρτάται από τη φύση της διαλυμένης ουσίας αλλά από τον αριθμό των διαλυμένων σωματιδίων. Στα ηλεκτρολυτικά διαλύματα θα πρέπει να είμαστε προσεκτικοί γιατί οι ηλεκτρολύτες διίστανται ή ιοντίζονται όταν διαλύονται στο νερό. Έτσι, έχουμε μεγαλύτερο αριθμό σωματιδίων από αυτόν που θα είχαμε στην περίπτωση ενός μοριακού διαλύματος με την ίδια συγκέντρωση.

Για παράδειγμα, αν σε ένα διάλυμα έχει διαλυθεί 1 mol NaCl τότε τα συνολικά mol των διαλυμένων σωματιδίων στο διάλυμα θα είναι 2, λόγω της διάστασης



Από τη διάσταση είναι προφανές ότι από κάθε 1 mol NaCl προκύπτει 1 mol ιόντων Na^+ και 1 mol ιόντων Cl^- .

Γενικά στα ιοντικά διαλύματα χρησιμοποιούμε τη σχέση:

$$\Pi = i \cdot C \cdot R \cdot T \quad (3)$$

i : ο συντελεστής Van't Hoff, δηλαδή ο αριθμός των mol διαλυμένων σωματιδίων που προκύπτουν μετά τη διάσταση ή τον ιοντισμό του ηλεκτρολύτη.

Για την ύλη που διαπραγματεύεται η Γ' Λυκείου, i είναι ο αριθμός των mol ιόντων που προκύπτουν από τη διάσταση ενός mol της ένωσης. Για παράδειγμα,

Το KCl ($\text{KCl} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{K}^+ + \text{Cl}^-$) και το KNO_3 ($\text{KNO}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{K}^+ + \text{NO}_3^-$) έχουν $i = 2$.

Το CaCl_2 ($\text{CaCl}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Ca}^{+2} + 2\text{Cl}^-$) έχει $i = 3$.

7. Ποια είναι η χρησιμότητα της ωσμωτικής πίεσης;

Η ιδιότητα της ωσμωτικής πίεσης αξιοποιείται με διάφορους τρόπους από τους επιστήμονες. Για παράδειγμα η μέτρηση της ωσμωτικής πίεσης χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της σχετικής μοριακής μάζας μεγαλομοριακών ενώσεων, όπως είναι οι πρωτεΐνες και τα νουκλεϊνικά οξέα. Αυτή η μέθοδος ονομάζεται ωσμωμετρία.

Ωσμωμετρία ονομάζεται η μέθοδος προσδιορισμού της σχετικής μοριακής μάζας (M_r) με βάση τον πειραματικό προσδιορισμό της ωσμωτικής πίεσης, Π , κάνοντας χρήση της εξίσωσης $\Pi = C \cdot R \cdot T$.

8. Ποια είναι η βιολογική σημασία της ώσμωσης;

Το φαινόμενο της ώσμωσης παίζει σημαντικό ρόλο σε πολλά βιολογικά φαινόμενα που σχετίζονται με τη λειτουργία του κυττάρου. Η κυτταρική μεμβράνη είναι ημιπερατή μεμβράνη. Δηλαδή επιτρέπει την διάχυση των μορίων του νερού, όχι όμως τη διάχυση μεγάλων μορίων, όπως αυτά των πρωτεϊνών.

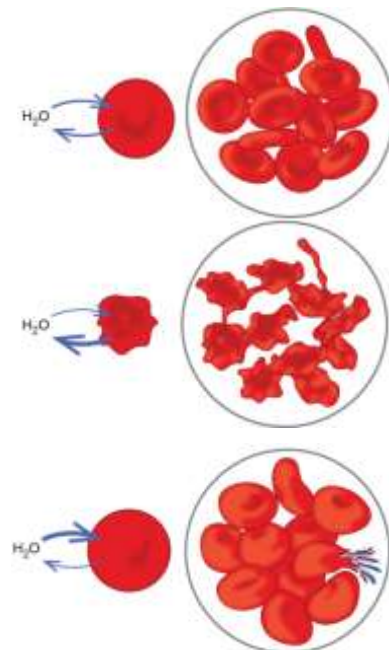
Αυτό που είναι εξαιρετικά σημαντικό κατά την ενδοφλέβια χορήγηση υγρών σε ασθενή είναι τα χρησιμοποιούμενα διαλύματα να είναι ισοτονικά με το αίμα. Για παράδειγμα, όταν πρέπει να χορηγηθούν ηλεκτρολύτες ή/και να ενυδατωθεί ένας ασθενής μπορεί να του χορηγηθεί ενδοφλεβίως φυσιολογικός ορός, δηλαδή υδατικό διάλυμα NaCl 0,9% w/v. Το διάλυμα αυτό είναι ισοτονικό με το αίμα που έχει ωσμωτική πίεση περίπου 7,8 atm. Έτσι, το εισαγόμενο στο αίμα διάλυμα δεν θα επιδράσει αρνητικά στα ερυθρά αιμοσφαίρια.

Ας δούμε γιατί είναι κρίσιμο για την υγεία των ασθενών τα ενδοφλέβια διαλύματα να έχουν τη σωστή τιμή ωσμωτικής πίεσης:

Αν ένα κύτταρο (π.χ. ένα ερυθρό αιμοσφαίριο) βυθιστεί σε υδατικό διάλυμα **ισοτονικό** σε σχέση με το ενδοκυτταρικό υγρό, τότε το κύτταρο διατηρεί τη μορφή του, καθώς ο αριθμός των εισερχομένων σε αυτό μορίων νερού ισούται με τον αριθμό των εξερχομένων, όπως φαίνεται στο διπλανό σχήμα.

Αν ένα κύτταρο βυθιστεί σε διάλυμα **υπερτονικό** σε σχέση με το ενδοκυτταρικό υγρό του, τότε το κύτταρο συρρικνώνεται, όπως φαίνεται στο διπλανό σχήμα, καθώς ο αριθμός των εισερχομένων μορίων νερού σε αυτό είναι μικρότερος των εξερχομένων.

Αν ένα κύτταρο βυθιστεί σε διάλυμα **υποτονικό** σε σχέση με το ενδοκυτταρικό υγρό, τότε το κύτταρο διογκώνεται, όπως φαίνεται στο διπλανό σχήμα, καθώς ο αριθμός των εισερχομένων μορίων νερού είναι μεγαλύτερος των εξερχομένων. Αυτό μπορεί να οδηγήσει στη διάρρηξη του κυττάρου.



Για παράδειγμα, αν βυθιστούν ερυθρά αιμοσφαίρια σε καθαρό νερό, τότε τα αιμοσφαίρια διογκώνονται και σπάζουν, ενώ διαχέεται η αιμοσφαιρίνη που περιέχουν στο καθαρό νερό. Αυτό ονομάζεται **αιμόλυση** των ερυθρών αιμοσφαιρίων με πολύ σοβαρές επιπλοκές στην υγεία του ασθενούς.

Ημερομηνία τροποποίησης: 20/4/2020

Επιμέλεια: Κουκουλάς Βαγιανός - Πάγκαλος Σπύρος - Χαρίτος Κωνσταντίνος

Επιστημονικός έλεγχος: Αποστολόπουλος Κωνσταντίνος - Γιαλούρης Παρασκευάς

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο: ΘΕΡΜΟΧΗΜΕΙΑ

ΕΝΟΤΗΤΑ 2.1: ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΚΑΤΑ ΤΙΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ. ΕΝΔΟΘΕΡΜΕΣ-ΕΞΩΘΕΡΜΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ. ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ-ΕΝΘΑΛΠΙΑ.

ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Ποιο το αντικείμενο της χημικής θερμοδυναμικής και ποιο το αντικείμενο της θερμοχημείας ;

Η χημική θερμοδυναμική είναι ο κλάδος της χημείας που μελετά όλους τους τύπους των ενεργειακών μετατροπών που συνοδεύουν μια χημική αντίδραση, όπως τις μετατροπές της χημικής ενέργειας σε θερμική ενέργεια, σε ηλεκτρική ενέργεια και σε φωτεινή ενέργεια (και αντίστροφα). Επίσης, εξετάζει, μεταξύ άλλων, και τις ενεργειακές προϋποθέσεις που πρέπει να υπάρχουν, ώστε να πραγματοποιηθεί αυθόρμητα μια χημική αντίδραση.

Η θερμοχημεία είναι ο κλάδος της χημικής θερμοδυναμικής που μελετά τις θερμικές μεταβολές που συνοδεύουν τις χημικές αντιδράσεις. Μελετά, δηλαδή, τα ποσά θερμότητας που τελικά εκλύονται ή απορροφώνται κατά την πραγματοποίηση μιας αντίδρασης.

2. Πως ονομάζονται οι κλάδοι της χημείας οι οποίοι μελετούν τις μετατροπές της χημικής ενέργειας στις αντίστοιχες μορφές ενέργειας;

Τις μετατροπές της χημικής ενέργειας (και αντίστροφα), σε:

- α) θερμική ενέργεια (μέσω μεταφοράς θερμότητας) εξετάζει η θερμοχημεία,
- β) ηλεκτρική ενέργεια εξετάζει η ηλεκτροχημεία,
- γ) φωτεινή ενέργεια εξετάζει η φωτοχημεία.

3. Ποιες αντιδράσεις ονομάζονται εξώθερμες και ποιες ενδόθερμες;

Εξώθερμες ονομάζονται οι αντιδράσεις που κατά την πραγματοποίησή τους ελευθερώνουν ενέργεια υπό μορφή θερμότητας στο περιβάλλον.

Ενδόθερμες ονομάζονται οι αντιδράσεις που για την πραγματοποίησή τους απορροφούν ενέργεια υπό μορφή θερμότητας από το περιβάλλον.

4. Με ποιο τρόπο το σπάσιμο των δεσμών των αντιδρώντων και η δημιουργία νέων δεσμών στα προϊόντα καθορίζει αν η αντίδραση είναι εξώθερμη ή ενδόθερμη;

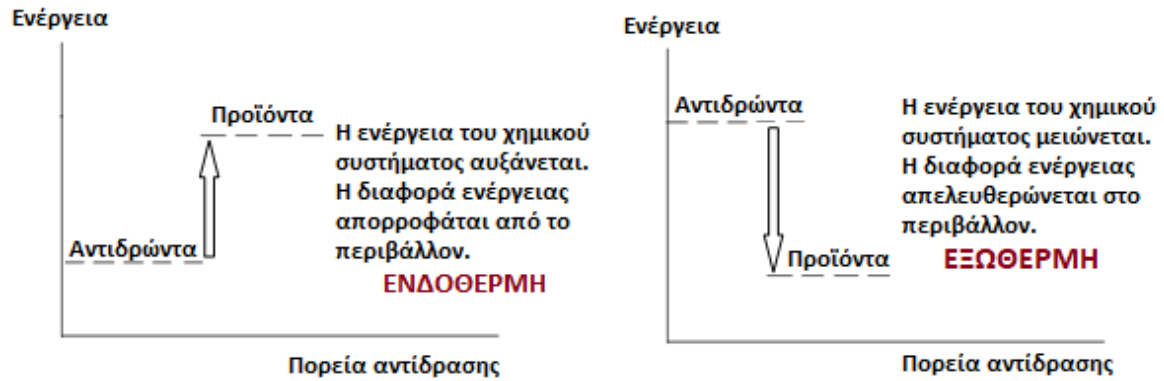
Γενικά, το «σπάσιμο» χημικών δεσμών απαιτεί προσφορά ενέργειας για να συμβεί (η ενέργεια του χημικού συστήματος αυξάνεται όταν «σπάνε» δεσμοί ή το χημικό σύστημα γίνεται πιο ασταθές), ενώ η δημιουργία νέων δεσμών απελευθερώνει ενέργεια (η ενέργεια του χημικού συστήματος ελαττώνεται όταν δημιουργούνται νέοι δεσμοί ή το χημικό σύστημα γίνεται πιο σταθερό).

Σε μία χημική αντίδραση «σπάνε» κάποιοι από τους δεσμούς των αντιδρώντων και δημιουργούνται νέοι δεσμοί στα προϊόντα.

Συνεπώς, αν η ενέργεια που απαιτείται για το «σπάσιμο» των δεσμών των αντιδρώντων είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια που απελευθερώνεται κατά τη

δημιουργία των νέων δεσμών των προϊόντων, τότε η αντίδραση απαιτεί ενέργεια για να γίνει και χαρακτηρίζεται ως ενδόθερμη.

Αντίστοιχα, αν η ενέργεια που απαιτείται για το “σπάσιμο” των δεσμών των αντιδρώντων είναι μικρότερη από την ενέργεια που απελευθερώνεται κατά τη δημιουργία των νέων δεσμών των προϊόντων, τότε η αντίδραση απελευθερώνει ενέργεια καθώς γίνεται και χαρακτηρίζεται ως εξώθερμη.



5. Τι δείχνει η μεταβολή ενθαλπίας ΔH σε μία αντίδραση και πως εξηγείται το πρόσημό της στις εξώθερμες και ενδόθερμες αντιδράσεις;

Η ενθαλπία H ενός συστήματος ορίζεται από τη σχέση $H = U + P \cdot V$, όπου $U =$ η εσωτερική ενέργεια του συστήματος, δηλαδή το άθροισμα της ενέργειας των σωματιδίων που το απαρτίζουν, ως αποτέλεσμα της σχετικής τους κίνησης ως προς το κέντρο μάζας του σώματος και των αλληλεπιδράσεων μεταξύ τους.

$P =$ η πίεση στην οποία βρίσκεται το σύστημα.

$V =$ ο όγκος του συστήματος.

Υπό σταθερή πίεση αποδεικνύεται ότι: $\Delta H = Q$

Δηλαδή, η μεταβολή ενθαλπίας ισούται αριθμητικά με το απορροφούμενο ή εκκλύμενο ποσό θερμότητας, όταν η πίεση είναι σταθερή.

Σε μία αντίδραση μας ενδιαφέρει η μεταβολή ενθαλπίας μεταξύ προϊόντων και αντιδρώντων, δηλαδή μας ενδιαφέρει η διαφορά $\Delta H_{\text{αντίδρασης}} = H_{\text{προϊόντων}} - H_{\text{αντιδρώντων}}$.

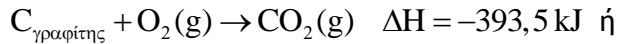
Έστω ότι $H_{\text{προϊόντων}} > H_{\text{αντιδρώντων}}$, οπότε $\Delta H > 0$. Επειδή ισχύει η αρχή διατήρησης της ενέργειας συνάγεται ότι για τη μετάβαση από τα αντιδρώντα στα υψηλότερης ενέργειας προϊόντα θα πρέπει να μεταφερθεί ενέργεια, υπό μορφή θερμότητας, στο χημικό σύστημα. Με άλλα λόγια, θα ισχύει: $H_{\text{προϊόντων}} = H_{\text{αντιδρώντων}} + Q$ και η αντίδραση είναι **ενδόθερμη**.

Έστω ότι $H_{\text{προϊόντων}} < H_{\text{αντιδρώντων}}$, οπότε $\Delta H < 0$. Επειδή ισχύει η αρχή διατήρησης της ενέργειας συνάγεται ότι κατά τη μετάβαση από τα αντιδρώντα στα χαμηλότερης ενέργειας προϊόντα θα πρέπει να απελευθερωθεί ενέργεια, υπό μορφή θερμότητας, από το χημικό σύστημα. Με άλλα λόγια, θα ισχύει: $H_{\text{προϊόντων}} + Q = H_{\text{αντιδρώντων}}$ και η αντίδραση είναι **εξώθερμη**.

6. Τι παριστούν οι θερμοχημικές εξισώσεις;

Η θερμοχημική εξίσωση αναπαριστά τη χημική μεταβολή πληρέστερα γιατί δίνει και το ποσό θερμότητας που απορροφάται ή εκλύεται από αυτήν.

Για παράδειγμα, στην εξώθερμη αντίδραση καύσης του γραφίτη γράφουμε:



Αντίστοιχα, για την ενδόθερμη σύνθεση του μονοξειδίου του αζώτου από άζωτο και οξυγόνο γράφουμε:



Παρατηρήστε ότι, σε κάθε περίπτωση, οι όροι ΔH και Q έχουν αντίθετο πρόσημο. Αυτό συμβαίνει γιατί με το μέγεθος ΔH εστιάζουμε στο τι παθαίνει από ενεργειακή άποψη το χημικό σύστημα, ενώ με το μέγεθος Q εστιάζουμε στο τι παθαίνει από ενεργειακή άποψη το περιβάλλον.

Προφανώς, στο πλαίσιο της θερμοχημείας χρησιμοποιούνται, σχεδόν αποκλειστικά, οι θερμοχημικές εξισώσεις που περιλαμβάνουν το μέγεθος ΔH .

7. Υπάρχουν κατηγορίες αντιδράσεων που γνωρίζουμε μετά βεβαιότητας αν είναι ενδόθερμες ή εξώθερμες;

Ναι.

Όλες οι αντιδράσεις καύσης και εξουδετέρωσης είναι εξώθερμες.

Όλες οι αντιδράσεις ιοντισμού (θα τις εξετάσουμε διεξοδικά στο 5^ο Κεφάλαιο, για παράδειγμα $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$) είναι ενδόθερμες.

8. Από ποιους παράγοντες εξαρτάται η τιμή της μεταβολής ενθαλπίας μιας αντίδρασης;

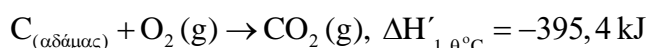
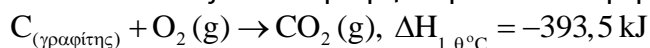
Η τιμή της μεταβολής ενθαλπίας μιας αντίδρασης εξαρτάται:

α) Από τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

Ο παράγοντας θερμοκρασία επηρεάζει την τιμή της μεταβολής ενθαλπίας σε όλες τις αντιδράσεις, ενώ ο παράγοντας πίεση επηρεάζει την τιμή της μεταβολής ενθαλπίας μόνο στις αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχουν αέρια.

β) Από την φύση των αντιδρώντων.

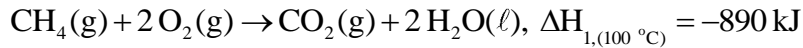
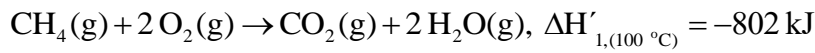
Για παράδειγμα ο άνθρακας εμφανίζεται σε δύο αλλοτροπικές μορφές στη φύση. Με την μορφή του γραφίτη και την μορφή του διαμαντιού (αδάμας). Όταν μετρήσουμε στις ίδιες συνθήκες την ενθαλπία αντίδρασης των δυο μορφών άνθρακα θα δούμε ότι οι ενθαλπίες που θα μετρήσουμε είναι διαφορετικές:



Στη δεύτερη αντίδραση εκλύεται μεγαλύτερο ποσό θερμότητας γιατί ο άνθρακας με τη μορφή διαμαντιού έχει υψηλότερη ενθαλπία από τον άνθρακα σε μορφή γραφίτη.

γ) Από την φυσική κατάσταση των αντιδρώντων και των προϊόντων.

Για παράδειγμα, η μεταβολή ενθαλπίας της αντίδρασης τέλει καύσης του μεθανίου έχει διαφορετική τιμή όταν το παραγόμενο νερό είναι σε μορφή υγρού από την τιμή που έχει όταν το παραγόμενο νερό είναι σε μορφή αερίου.



Στη δεύτερη αντίδραση εκλύεται μεγαλύτερο ποσό θερμότητας γιατί το νερό σε υγρή μορφή, $\text{H}_2\text{O}(\ell)$, έχει μικρότερη ενθαλπία από το νερό σε αέρια μορφή, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, γιατί το στο αέριο τα μόρια έχουν αυξημένη κινητική ενέργεια.

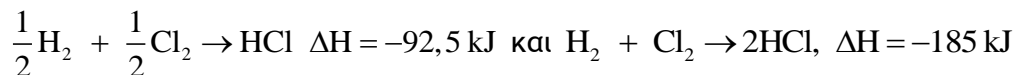
Επισημαίνεται ότι, κατά την αντίδραση σχηματισμού νερού η θερμοκρασία είναι πολύ υψηλή και το νερό παράγεται με τη μορφή υδρατμών. Όταν αναγράφεται στα προϊόντα ως $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ έχει γίνει αναγωγή της ενθαλπίας του νερού σε συγκεκριμένη θερμοκρασία και φυσική κατάσταση.

9. Πώς σχετίζεται η τιμή της μεταβολής ενθαλπίας που αναγράφεται σε μια αντίδραση με τον τρόπο αναγραφής της χημικής εξίσωσης;

Υπενθυμίζεται ότι η τιμή μεταβολής ενθαλπίας συνδέεται πάντα με τους συντελεστές με τους οποίους είναι γραμμένη η χημική εξίσωση. Αν για παράδειγμα διπλασιάσουμε τους συντελεστές τότε διπλασιάζεται και η μεταβολή ενθαλπίας.

Κανονικά κάθε χημική εξίσωση παρουσιάζει ένα τρόπο γραφής, με τους συντελεστές να είναι ακέραιοι αριθμοί και να μην απλοποιούνται μεταξύ τους. Υπάρχουν όμως αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχουν μόρια διατομικών στοιχείων, που μπορεί να τις δούμε γραμμένες με δύο τρόπους γραφής.

Για παράδειγμα,



10. Τι είναι η πρότυπη ενθαλπία αντίδρασης;

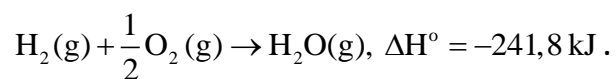
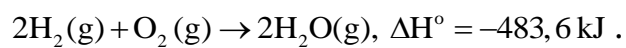
Η ανάγκη σύγκρισης των τιμών των μεταβολών ενθαλπιών των διάφορων αντιδράσεων οδήγησε σε διεθνή σύμβαση, η οποία καθόρισε της κοινές συνθήκες στις οποίες πρέπει να αναφέρονται όλες οι ουσίες που μετέχουν σε μια μεταβολή. Οι κοινές συνθήκες αναφοράς είναι:

- οι ουσίες να βρίσκονται στην πιο σταθερή τους μορφή,
- η θερμοκρασία να είναι $25\text{ }^\circ\text{C}$,
- η πίεση να είναι 1 atm
- η συγκέντρωση να είναι $C=1\text{ M}$ αν στη μεταβολή συμμετέχει κάποιο διάλυμα.

Όταν τα αντιδρώντα και τα προϊόντα αναφέρονται στις παραπάνω συνθήκες τότε λέμε ότι βρίσκονται στην **πρότυπη τους κατάσταση**.

Αν η μεταβολή ενθαλπίας μιας αντίδρασης μετρηθεί με τα συμμετέχοντα σώματα στην πρότυπή τους κατάσταση τότε λέγεται πρότυπη ενθαλπία αντίδρασης και συμβολίζεται με ΔH° .

Εύλογο είναι ότι η ΔH° εξαρτάται μόνο από τον τρόπο που γράφουμε τη χημική εξίσωση.



Ημερομηνία τροποποίησης: 30/4/2020

Επιμέλεια: Πάγκαλος Σπύρος - Χαρίτος Κωνσταντίνος

Επιστημονικός έλεγχος: Αποστολόπουλος Κωνσταντίνος - Γιαλούρης Παρασκευάς

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο: ΘΕΡΜΟΧΗΜΕΙΑ

ΕΝΟΤΗΤΑ 2.2: ΝΟΜΟΙ ΘΕΡΜΟΧΗΜΕΙΑΣ

ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Σε ποια αρχή στηρίζονται οι νόμοι της θερμοχημείας;

Οι νόμοι της θερμοχημείας είναι συνέπεια του θεωρήματος διατήρησης της ενέργειας.

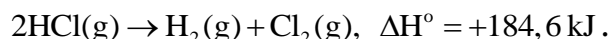
Το θεώρημα διατήρησης της ενέργειας αναφέρει ότι η συνολική ενέργεια ούτε καταστρέφεται, ούτε δημιουργείται αλλά διατηρείται σταθερή. Σχεδόν κάθε φαινόμενο συνοδεύεται από μεταβολή μορφών ενέργειας και από μεταφορά ποσοτήτων ενέργειας από ένα σύστημα σε άλλο.

2. Πώς διατυπώνεται ο νόμος (ή αρχή) Lavoisier - Laplace για τη θερμοχημεία; Ποια η σχέση των ενθαλπιών αντίδρασης δύο αντίστροφων μεταξύ τους αντιδράσεων;

Το ποσό της θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται κατά τη σύνθεση 1 mol μιας χημικής ένωσης από τα συστατικά της στοιχεία είναι ίσο με το ποσό της θερμότητας, το οποίο απορροφάται ή εκλύεται κατά τη διάσπαση 1 mol της ίδιας χημικής ένωσης στα συστατικά της στοιχεία.

Από το νόμο (ή αρχή) Lavoisier - Laplace για οποιαδήποτε αντίδραση και την αντίστροφή της ισχύει $\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0 \Rightarrow \Delta H_1 = -\Delta H_2$, δηλαδή οι ενθαλπίες έχουν ίδια τιμή αλλά αντίθετο πρόσημο.

Με βάση αυτή την αρχή αν μετρήσουμε τη θερμότητα που εκλύεται κατά την αντίδραση 1 mol H_2 με 1 mol Cl_2 προς παραγωγή 2 mol HCl , τότε γνωρίζουμε ότι κατά τη διάσπαση 2 mol HCl στα συστατικά του στοιχεία απορροφάται ίδιο ποσό ενέργειας, δηλαδή ισχύει:

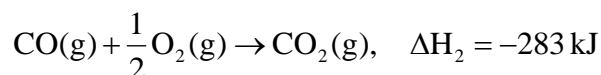
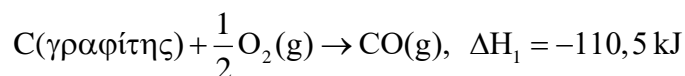


Παρατήρηση:

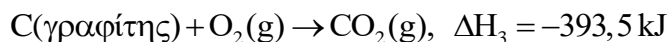
Ο νόμος Lavoisier - Laplace είναι διαφορετικός από το νόμο του Lavoisier. Ο τελευταίος αναφέρει ότι κατά τις χημικές αντιδράσεις η μάζα διατηρείται.

3. Πώς διατυπώνεται ο νόμος του Hess; Πώς διατυπώνεται το αξίωμα αρχικής και τελικής κατάστασης;

Το ποσό της θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται σε μία χημική αντίδραση είναι το ίδιο, είτε η αντίδραση πραγματοποιείται σε ένα είτε σε περισσότερα στάδια. Για παράδειγμα, το $CO_2(g)$ μπορεί να παρασκευαστεί σε δυο στάδια



ή σε ένα στάδιο



Για τη μεταβολή ενθαλπίας των αντιδράσεων αυτών, σύμφωνα με το νόμο του Hess ισχύει $\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2$.

Ο Hess προσδιόρισε πειραματικά αυτό τον νόμο το 1840, και αργότερα διαπιστώθηκε ότι αποτελεί απόρροια του πρώτου θερμοδυναμικού νόμου (ο 1^{ος} θερμοδυναμικός νόμος αναφέρεται στην αρχή διατήρησης της ενέργειας).

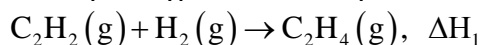
Η γενίκευση του νόμου του Hess αποτελεί το αξίωμα της αρχικής και τελικής κατάστασης η οποία διατυπώνεται ως εξής:

Το ποσό της θερμότητας, που εκλύεται ή απορροφάται κατά τη μετάβαση ενός χημικού συστήματος από μια καθορισμένη αρχική σε μια επίσης καθορισμένη τελική κατάσταση, είναι ανεξάρτητο από τα ενδιάμεσα στάδια, με τα οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί η μεταβολή.

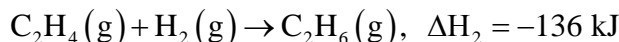
4. Πώς εκμεταλλευόμενοι τους νόμους της θερμοχημείας μπορούμε να προσδιορίσουμε τις ενθαλπίες αντιδράσεων οι οποίες είναι δύσκολο να υπολογιστούν;

Είναι δύσκολο να υπολογίσουμε τη μεταβολή ενθαλπίας μιας σειράς αντιδράσεων, όπως αυτές που γίνονται πάρα πολύ αργά ή έχουν πολύ μικρή απόδοση ή δίνουν σημαντική ποσότητα παραπροϊόντων. Στις περιπτώσεις αυτές, μπορούμε έμμεσα να προσδιορίσουμε τη μεταβολή ενθαλπίας τους εκμεταλλευόμενοι τη σχέση που προκύπτει από τον νόμο του Hess.

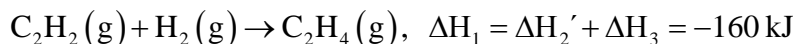
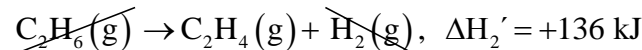
Για παράδειγμα στην αντίδραση:



είναι δύσκολος ο προσδιορισμός της τιμής του ΔH_1 γιατί είναι δύσκολο να σταματήσουμε την αντίδραση στο σημείο δημιουργίας του C_2H_4 (στην πράξη παίρνουμε μείγμα C_2H_4 και C_2H_6). Αντίθετα είναι εύκολο να βρούμε πειραματικά την ενθαλπία των αντιδράσεων:



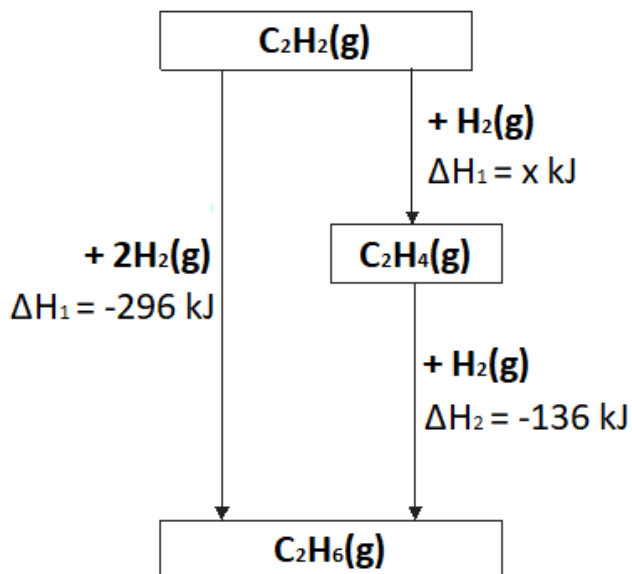
Ο υπολογισμός της πρώτης αντίδρασης μπορεί να γίνει αντιστρέφοντας την δεύτερη αντίδραση και προσθέτοντας την στη τρίτη, οπότε



Σημειώνεται ότι:

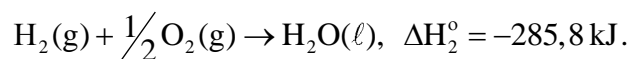
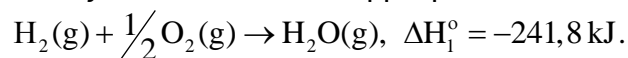
- Η αντιστροφή στηρίζεται στο νόμο Lavoisier - Laplace.
- Τυχόν πολλαπλασιασμός των συντελεστών και του ΔH στηρίζεται στη διατήρησης της ενέργειας.
- Η άθροιση αντιδράσεων στηρίζεται στη γενίκευση του νόμου του Hess.

Τα παραπάνω συγκροτούν έναν θερμοχημικό κύκλο και μπορούν να αποδοθούν και με διάγραμμα, ως εξής:



5. Πώς υπολογίζεται η μεταβολή ενθαλπίας φυσικών μεταβολών;

Η γενίκευση του νόμου του Hess μας επιτρέπει την ένταξη και φυσικών μεταβολών (όπως οι μεταβολές φυσικών καταστάσεων της ύλης) στους θερμοχημικούς υπολογισμούς. Για παράδειγμα, για το νερό έχουμε τις παρακάτω μετρήσεις, οι οποίες έχουν αναχθεί σε θερμοκρασία 100°C και πίεση 1 atm :



Παρατηρούμε ότι:

α) Ισχύει: $\Delta H_1^\circ = \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ$.

β) Εκλύεται μεγαλύτερο ποσό θερμότητας όταν το παραγόμενο νερό είναι σε χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση, δηλαδή είναι σε υγρή μορφή.

Ημερομηνία τροποποίησης: 6/4/2020

Επιμέλεια: Κουκουλάς Βαγιανός - Πάγκαλος Σπύρος - Χαρίτος Κωνσταντίνος

Επιστημονικός έλεγχος: Αποστολόπουλος Κωνσταντίνος - Γιαλούρης Παρασκευάς

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

ΕΝΟΤΗΤΑ 3.1: ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗ ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΚΑΙ ΤΗ ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ-ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Ποιο είναι το αντικείμενο της χημικής κινητικής;

Η χημική κινητική μελετά:

- α) την ταχύτητα (ρυθμό) που εξελίσσεται μια χημική αντίδραση,
- β) τους παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης,
- γ) το μηχανισμό της αντίδρασης, δηλαδή τα ενδιάμεσα στάδια μέσω των οποίων τα αντιδρώντα μετασχηματίζονται σε προϊόντα.

2. Ποιες είναι οι προϋποθέσεις, ώστε η σύγκρουση δύο μορίων αντιδρώντων να είναι αποτελεσματική;

Δύο μόρια που συγκρούονται για να μετασχηματιστούν σε προϊόντα πρέπει να συντρέχουν οι εξής δύο προϋποθέσεις:

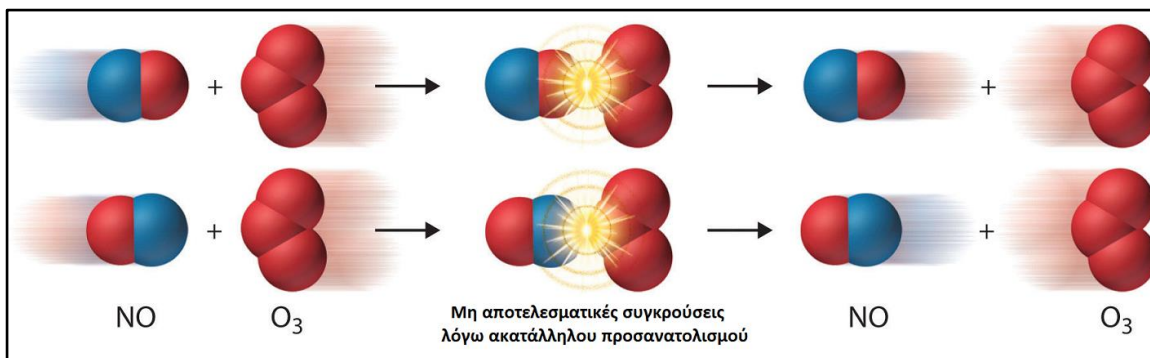
- A) Τα συγκρουόμενα μόρια να έχουν το σωστό προσανατολισμό, δηλαδή να φέρνουν σε επαφή τα άτομα που θα κάνουν το νέο δεσμό.
- B) Να έχουν ταχύτητα μεγαλύτερη ή ίση από μία κατάλληλη τιμή, ώστε από τη σφοδρή σύγκρουση να "σπάσουν" οι αρχικοί δεσμοί και να μπορέσουν να δημιουργηθούν οι νέοι.

Ας θεωρήσουμε ότι σε ένα κλειστό δοχείο προσθέτουμε ποσότητες αερίου όζοντος (O_3) και αερίου μονοξειδίου του αζώτου (NO). Κάποιες από τις συγκρούσεις μεταξύ των μορίων όζοντος και των μορίων μονοξειδίου του αζώτου μπορεί να οδηγήσουν σε δημιουργία νέων μορίων, σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση $O_3(g) + NO(g) \rightarrow O_2(g) + NO_2(g)$.

Μπορούμε να διακρίνουμε διαφορετικούς τρόπους με τους οποίους θα συγκρουστούν τα μόρια των αντιδρώντων. Για παράδειγμα, οι δύο συγκρούσεις που απεικονίζονται στο σχήμα 1 δεν έχουν σωστό προσανατολισμό.

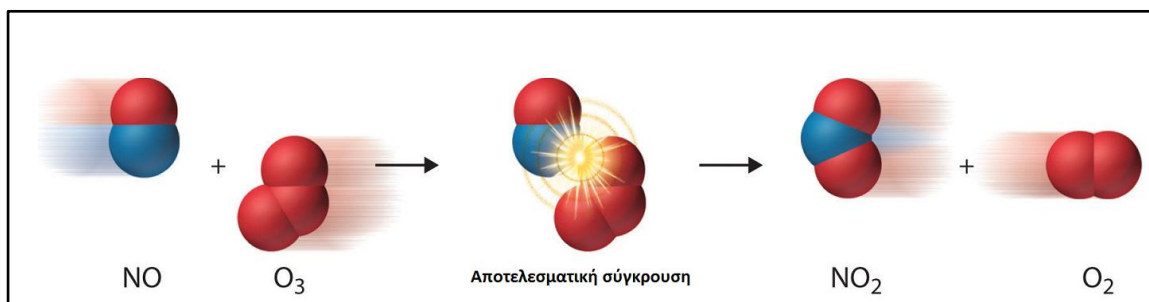
Η 1^η σύγκρουση (μεταξύ του ατόμου οξυγόνου του NO και ενός ατόμου οξυγόνου του O_3) δεν φέρνει σε επαφή τα άτομα που πρέπει να δημιουργήσουν μεταξύ τους το νέο δεσμό, δηλαδή το άτομο του N του ενός μορίου και ένα άτομο O του άλλου.

Η 2^η σύγκρουση (μεταξύ του ατόμου αζώτου του NO και του μεσαίου οξυγόνου του O_3) πάλι δεν είναι αποτελεσματική γιατί το μεσαίο οξυγόνο είναι ισχυρά συνδεδεμένο με τα δύο άλλα και οι δεσμοί που πρέπει να σπάσουν είναι πολλοί.



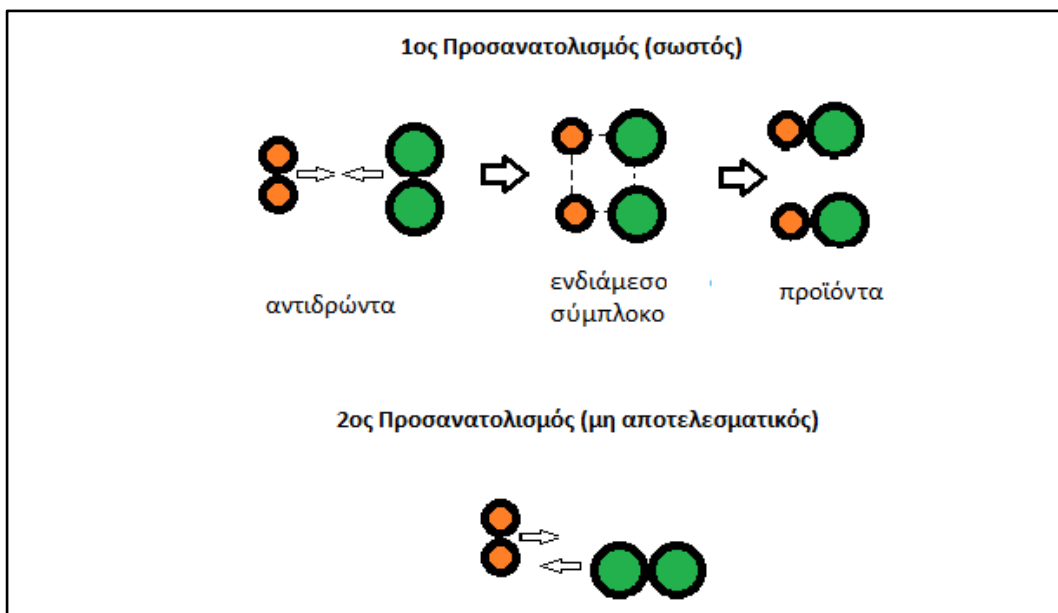
Σχήμα 1

Αντίθετα, ο προσανατολισμός που απεικονίζεται στο σχήμα 2 μπορεί να είναι αποτελεσματικός. Η σύγκρουση μεταξύ του ατόμου αζώτου του NO και ενός ακραίου ατόμου οξυγόνου του O₃ είναι σωστή γιατί έρχονται σε επαφή τα άτομα που θα σχηματίσουν τον νέο δεσμό, επίσης, πρέπει να σπάσει μόνο ένας δεσμός κάτι που μπορεί να γίνει αν η σύγκρουση είναι αρκετά σφοδρή, δηλαδή τα συγκρουόμενα μόρια έχουν κατάλληλη ταχύτητα.



Σχήμα 2

Ας μελετήσουμε και το παράδειγμα που αφορά στην αντίδραση $A_2(g) + B_2(g) \rightarrow 2AB(g)$, όπου οι προσανατολισμοί των συγκρούσεων μεταξύ A_2 και B_2 απεικονίζονται στο σχήμα που ακολουθεί:



Σχήμα 3

Στον πρώτο προσανατολισμό, τα συγκρουόμενα μόρια συγκρούονται με τρόπο που διαταράσσονται οι παλαιοί δεσμοί και έρχονται σε επαφή τα άτομα που θα σχηματίσουν τους νέους. Αντίθετα, αυτό δεν ισχύει στο δεύτερο προσανατολισμό.

Η αποτελεσματικότητα της σύγκρουσης εξαρτάται επιπλέον και από την ταχύτητα, επομένως και από την κινητική ενέργεια που έχουν τα μόρια που συγκρούονται. Το ελάχιστο ποσό κινητικής ενέργειας που πρέπει να έχουν τα συγκρουόμενα μόρια των αντιδρώντων για να μετασχηματιστούν σε προϊόντα ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης.

Να σημειωθεί ότι από τον τεράστιο αριθμό συγκρούσεων που γίνονται σε ένα δοχείο που περιέχει αέρια αντιδρώντα, κατά μέσο όρο μόνο μια κάθε 10^8 συγκρούσεις (μία κάθε εκατό εκατομμύρια) τηρεί τις προϋποθέσεις για να είναι αποτελεσματική.

3. Τι είναι το ενεργοποιημένο σύμπλοκο και η ενέργεια ενεργοποίησης;

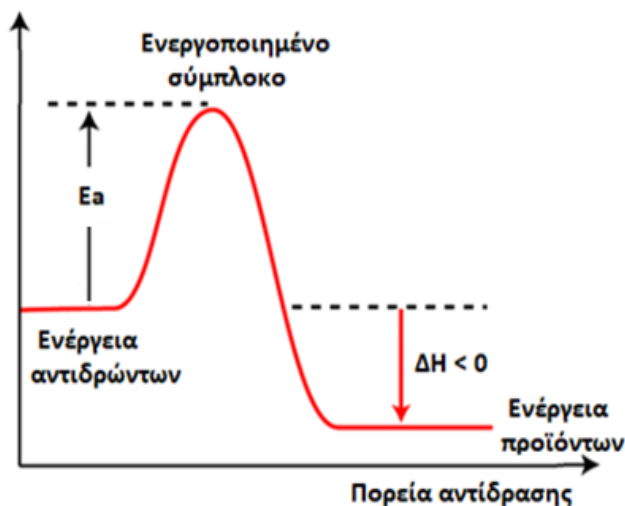
Για να πραγματοποιηθεί μια αντίδραση, είτε ενδόθερμη είτε εξώθερμη, θα πρέπει πρώτα να σπάσουν ορισμένοι δεσμοί των αντιδρώντων, διαδικασία που απαιτεί ενέργεια.

Κατά την πρόοδο της αντίδρασης τα αντιδρώντα περνούν από τη μεταβατική κατάσταση, η οποία αντιστοιχεί στην υψηλότερη δυναμική ενέργεια του συστήματος.

Πρόκειται για μία διαμόρφωση ατόμων και δεσμών που είναι ενδιάμεση μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων, είναι ασταθής και λέγεται ενεργοποιημένο σύμπλοκο.

Η διαφορά ενέργειας μεταξύ της ενέργειας του ενεργοποιημένου συμπλόκου και της ενέργειας των αντιδρώντων λέγεται ενέργεια ενεργοποίησης και συμβολίζεται με E_a .

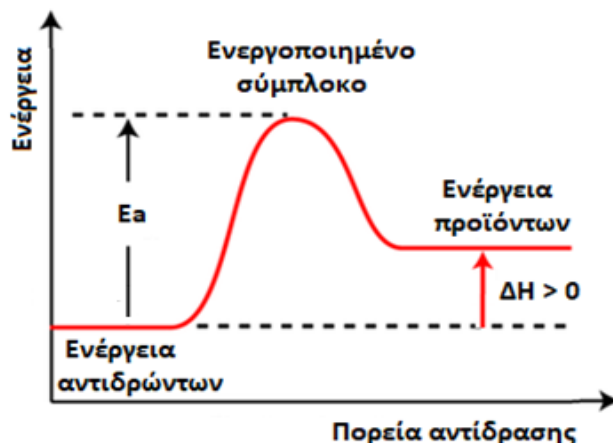
Για εξώθερμη αντίδραση, τα παραπάνω απεικονίζονται στο διάγραμμα 1:



Διάγραμμα 1

Στις εξώθερμες αντιδράσεις κατά το μετασχηματισμό του ενεργοποιημένου συμπλόκου σε προϊόντα εκλύεται σημαντικό ποσό ενέργειας ($E_a + |\Delta H|$). Ένα μέρος της ενέργειας που απελευθερώνεται λειτουργεί ως ενέργεια ενεργοποίησης για τη συνέχιση της αντίδρασης και το υπόλοιπο εκλύεται στο περιβάλλον. Προφανώς, η αντίδραση ολοκληρώνεται χωρίς να χρειάζεται να προσφερθεί σε αυτήν, ξανά, άλλη ενέργεια.

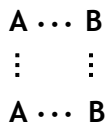
Για ενδόθερμη αντίδραση η ενεργειακή πορεία της αντίδρασης απεικονίζεται στο διάγραμμα 2:



Διάγραμμα 2

Στην περίπτωση αυτή, κατά το μετασχηματισμό του ενεργοποιημένου συμπλόκου σε προϊόντα εκλύεται αρκετά μικρότερο ποσό ενέργειας ($E_a - \Delta H$) το οποίο δεσμεύεται στο μεγαλύτερο μέρος του από τα προϊόντα. Ως εκ τούτου, η αντίδραση δεν μπορεί να συνεχιστεί χωρίς να παρέχεται σε αυτήν διαρκώς ενέργεια, προκειμένου να εξασφαλίζεται η απαιτούμενη ενέργεια ενεργοποίησης.

Μια μορφή ενεργοποιημένου συμπλόκου βλέπουμε στο σχήμα 3 του προηγούμενου ερωτήματος



όπου οι παλαιοί δεσμοί έχουν σπάσει κατά το ήμισυ και οι νέοι έχουν σχηματιστεί κατά το ήμισυ. Προφανώς, ελλείπει ολοκληρωμένων δεσμών το ενεργοποιημένο σύμπλοκο έχει μέγιστη ενέργεια.

4. Ποια σχέση δίνει τους ρυθμούς μεταβολής της συγκέντρωσης του κάθε σώματος που συμμετέχει σε μία αντίδραση;

Ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης ενός αντιδρώντος A στο χρονικό διάστημα Δt δίνεται από την σχέση: $\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{[A]_{\text{τελ.}} - [A]_{\text{αρχ.}}}{t_{\text{τελ.}} - t_{\text{αρχ.}}}$. Ο ρυθμός μεταβολής στα

αντιδρώντα είναι αρνητικός, αφού η συγκέντρωσή τους μειώνεται με την πάροδο του χρόνου.

Ο ρυθμός κατανάλωσης του αντιδρώντος A (ταχύτητα κατανάλωσης του A), στο χρονικό διάστημα Δt δίνεται από την σχέση $U_A = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{[A]_{\text{τελ.}} - [A]_{\text{αρχ.}}}{t_{\text{τελ.}} - t_{\text{αρχ.}}}$. Το

αρνητικό πρόσημο εισάγεται, ώστε ο ρυθμός κατανάλωσης να πάρει θετικές τιμές.

Ο ρυθμός κατανάλωσης της συγκέντρωσης ενός αντιδρώντος A ονομάζεται και ταχύτητα κατανάλωσης του αντιδρώντος A.

Αντίστοιχα, ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης ενός προϊόντος Γ στο χρονικό

διάστημα Δt δίνεται από την σχέση $\frac{\Delta[\Gamma]}{\Delta t} = \frac{[\Gamma]_{\text{τελ.}} - [\Gamma]_{\text{αρχ.}}}{t_{\text{τελ.}} - t_{\text{αρχ.}}}$. Ο ρυθμός μεταβολής

στα προϊόντα είναι θετικός, αφού η συγκέντρωσή τους αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου. Γι' αυτό, ο ρυθμός παραγωγής του προϊόντος Γ, ο οποίος ονομάζεται και ταχύτητα παραγωγής του Γ προσδιορίζεται από τις ίδιες σχέσεις.

Έστω ότι κατά την εξέλιξη της αντίδρασης $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ λαμβάνονται οι ακόλουθες μετρήσεις συγκέντρωσης:

mol / L	2NH_3	N_2	3H_2
Αρχικά (0 s)	2	0	0
10 s	0,8	0,6	1,8
20 s	0,4	0,8	2,4
100 s	0,1	0,95	2,85

Βρίσκουμε ότι :

$$U_{\text{NH}_3, 0 \rightarrow 20 \text{ s}} = -\frac{[\text{NH}_3]_{\text{τελ.}} - [\text{NH}_3]_{\text{αρχ.}}}{t_{\text{τελ.}} - t_{\text{αρχ.}}} = -\frac{0,4 - 2 \text{ M}}{20 \text{ s}} = 0,08 \frac{\text{M}}{\text{s}}$$

$$U_{\text{N}_2, 0 \rightarrow 20 \text{ s}} = \frac{[\text{N}_2]_{\text{τελ.}} - [\text{N}_2]_{\text{αρχ.}}}{t_{\text{τελ.}} - t_{\text{αρχ.}}} = \frac{0,8 - 0 \text{ M}}{20 \text{ s}} = 0,04 \frac{\text{M}}{\text{s}}$$

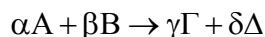
$$U_{\text{H}_2, 0 \rightarrow 20 \text{ s}} = \frac{[\text{H}_2]_{\text{τελ.}} - [\text{H}_2]_{\text{αρχ.}}}{t_{\text{τελ.}} - t_{\text{αρχ.}}} = \frac{2,4 - 0 \text{ M}}{20 \text{ s}} = 0,12 \frac{\text{M}}{\text{s}}$$

Παρατηρήστε ότι η σχέση των ταχυτήτων είναι 2:1:3, ίδια με την αναλογία των συντελεστών της χημικής εξίσωσης.

Γενικότερα αποδεικνύεται ότι, η αναλογία μεταξύ των ρυθμών κατανάλωσης και παραγωγής συμπίπτει με την αναλογία των συντελεστών της χημικής εξίσωσης.

5. Πώς ορίζεται η μέση ταχύτητα αντίδρασης;

Η ταχύτητα μιας αντίδρασης πρέπει να έχει μία τιμή κάθε χρονική στιγμή ή χρονική περίοδο και να είναι θετική. Επίσης, πρέπει να μπορεί να υπολογιστεί με βάση μεταβολές συγκέντρωσης οποιασδήποτε ουσίας συμμετέχει στην αντίδραση. Από την άλλη πλευρά, οι ρυθμοί μεταβολής της συγκέντρωσης των διάφορων ουσιών που συμμετέχουν σε μια αντίδραση εξαρτώνται από το αν το εξεταζόμενο σώμα είναι αντιδρών ή προϊόν (αλλάζει το πρόσημο), καθώς και από τους συντελεστές. Ως εκ τούτου, η μέση ταχύτητα στο χρονικό διάστημα Δt μιας αντίδρασης της μορφής :

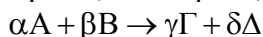


όπου α , β , γ , δ οι συντελεστές στην χημική εξίσωση των σωμάτων A, B, Γ, Δ αντίστοιχα, δίνεται από τη σχέση:

$$U_{\text{αντίδρασης}} = -\frac{1}{\alpha} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{\beta} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{\gamma} \frac{\Delta[\Gamma]}{\Delta t} = \frac{1}{\delta} \frac{\Delta[\Delta]}{\Delta t}$$

6. Πώς ορίζεται η στιγμιαία ταχύτητα αντίδρασης;

Αντίστοιχα, η στιγμιαία ταχύτητα για την αντίδραση:



ορίζεται από τη σχέση:

$$U_{\text{αντίδρασης}} = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\gamma} \frac{d[\Gamma]}{dt} = \frac{1}{\delta} \frac{d[\Delta]}{dt}$$

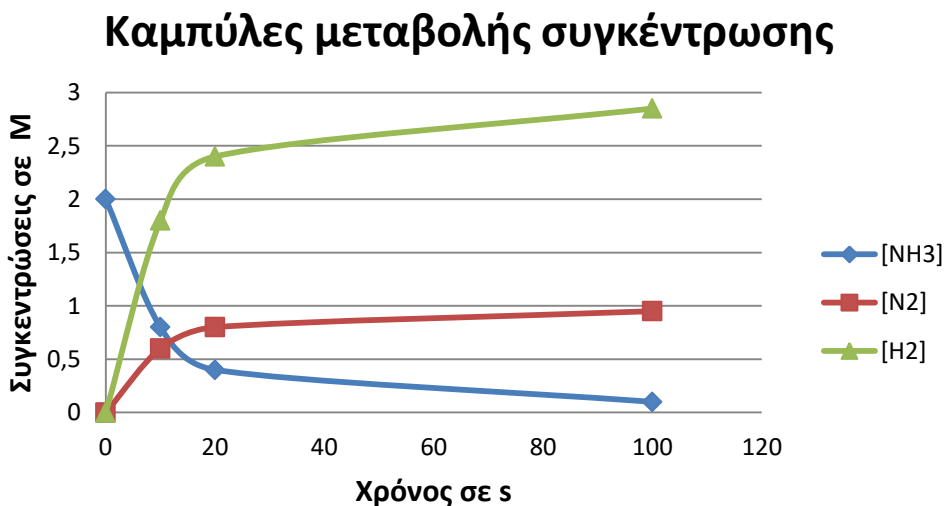
Με άλλα λόγια, ορίζεται όπως και η μέση ταχύτητα, αλλά για απειροελάχιστες μεταβολές του χρόνου dt ($\Delta t \rightarrow 0$). Όταν μία μεταβολή νοείται ως απειροελάχιστη χρησιμοποιούμε το σύμβολο d αντί του συμβόλου Δ , το οποίο χρησιμοποιείται για μετρήσιμες μεταβολές.

7. Πως μεταβάλλεται, κατά κανόνα, η ταχύτητα μιας αντίδρασης καθ' όλη την διάρκειά της; Ποια μορφή έχουν τα διαγράμματα της συγκέντρωσης σε συνάρτηση με το χρόνο για τα αντιδρώντα και τα προϊόντα;

Η ταχύτητα αντίδρασης καθορίζεται από το πλήθος των συγκρούσεων μεταξύ των μορίων των αντιδρώντων στη μονάδα του χρόνου. Καθώς η αντίδραση εξελίσσεται η συγκέντρωση των αντιδρώντων συνεχώς μειώνεται, γιατί μετασχηματίζονται σε προϊόντα, άρα το πλήθος των συγκρούσεων συνεχώς μειώνεται συνεπώς μειώνεται συνεχώς η ταχύτητα της αντίδρασης.

Με άλλα λόγια, στην αρχή συνήθως έχουμε τη μέγιστη ταχύτητα, η οποία σταδιακά μειώνεται μέχρι να μηδενιστεί.

Τα διαγράμματα μεταβολής των συγκεντρώσεων για την περίπτωση της αντίδρασης $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$, την οποία εξετάσαμε στο ερώτημα 4, είναι τα ακόλουθα:



Διάγραμμα 3

Η συγκέντρωση της αμμωνίας μειώνεται συνεχώς με φθίνοντα ρυθμό (σχετικά γρήγορα στην αρχή, αργά στη συνέχεια και πολύ αργά προς το τέλος). Ομοίως, η συγκέντρωση τους αζώτου και του υδρογόνου αυξάνονται με φθίνοντα ρυθμό. Παρατηρείστε ότι ανάμεσα στους ρυθμούς κατανάλωσης και παραγωγής ισχύει η σχέση 2:1:3.

Οι παραπάνω μορφές καμπυλών για τα αντιδρώντα και για τα προϊόντα είναι τυπικές για τις περισσότερες αντιδράσεις.

8. Πώς από ένα διάγραμμα συγκέντρωσης σε συνάρτηση με το χρόνο μπορούμε να βρούμε τη στιγμιαία ταχύτητα τη χρονική στιγμή t ;

Έστω η αντίδραση $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$, καθώς και το διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης του προϊόντος σε συνάρτηση με το χρόνο (Διάγραμμα 4). Από το διάγραμμα αυτό μπορούμε να προσδιορίσουμε την τιμή του ρυθμού μεταβολής/παραγωγής του N_2O_4 για οποιαδήποτε χρονική στιγμή t , ως εξής:

Βήμα 1: Από το σημείο Α της καμπύλης, το οποίο έχει τετμημένη $t = 2$ s, φέρνουμε την εφαπτομένη (ϵ).

Βήμα 2: Από το Α φέρνουμε την παράλληλη (π) στον άξονα του χρόνου. Μεταξύ των ευθειών (ϵ) και (π) σχηματίζεται η γωνία ω_1 , η οποία χαρακτηρίζεται και ως κλίση τη εφαπτομένης (ϵ).

Βήμα 3: Η τιμή της $\epsilon\omega_1$ βρίσκεται από το ορθογώνιο τρίγωνο ΑΒΓ και είναι $\Delta C / \Delta t$ είτε η κάθετος ΒΓ είναι απειροστά κοντά στο Α ($\Delta t \rightarrow 0$) είτε είναι πιο μακριά. Με άλλα λόγια, η $\epsilon\omega_1$ ισούται με τη στιγμιαία ταχύτητα παραγωγής N_2O_4 τη στιγμή $t = 2$ s. Συνοψίζοντας, $U_{\text{N}_2\text{O}_4, t=2\text{ s}} = \epsilon\omega_1$.

Προσοχή, με αυτή τη μεθοδολογία προσδιορίζεται η στιγμιαία ταχύτητα κατανάλωσης αντιδρώντος ή παραγωγής προϊόντος. Για να βρούμε την στιγμιαία ταχύτητα της αντίδρασης πρέπει να διαιρέσουμε την στιγμιαία ταχύτητα κατανάλωσης ή παραγωγής με το συντελεστή που έχει η μελετώμενη ουσία στη χημική εξίσωση. Στην περίπτωση που εξετάζουμε το N_2O_4 έχει συντελεστή 1 στη χημική εξίσωση, οπότε $U_{\text{αντίδρασης}, t=2\text{ s}} = U_{\text{N}_2\text{O}_4, t=2\text{ s}} = \epsilon\omega_1$.

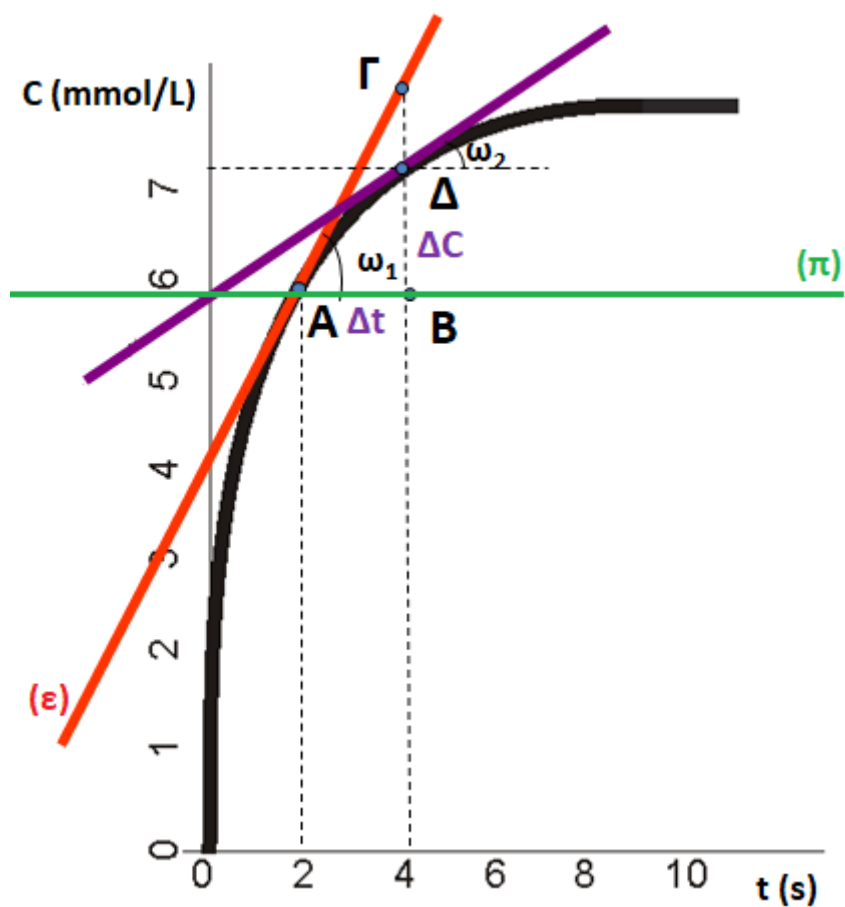
Με τον ίδιο τρόπο μπορούμε να υπολογίσουμε την στιγμιαία ταχύτητα της αντίδρασης στο σημείο Δ που αντιστοιχεί σε χρόνο $t = 4$ s, οπότε, $\epsilon\omega_2 = U_{\text{N}_2\text{O}_4, t=4\text{ s}}$.

Από το σχήμα φαίνεται ότι η κλίση στο Δ (ω_2) είναι μικρότερη από την κλίση στο σημείο Α (ω_1)

Επομένως, αφού $\omega_1 > \omega_2 \Rightarrow \epsilon\omega_1 > \epsilon\omega_2$ και $U_{\text{N}_2\text{O}_4, t=2\text{ s}} > U_{\text{N}_2\text{O}_4, t=4\text{ s}}$.

Και από το διάγραμμα επιβεβαιώνεται ότι η ταχύτητα της αντίδρασης μειώνεται σταδιακά, καθώς η αντίδραση εξελίσσεται.

Προφανώς, τη στιγμή που η καμπύλη γίνεται παράλληλη στον άξονα των χρόνων η γωνία ω μηδενίζεται, όπως και η ταχύτητα της αντίδρασης. Με άλλα λόγια, η αντίδραση έχει ολοκληρωθεί.



Διάγραμμα 4

Ημερομηνία τροποποίησης: 12/12/2018

Επιμέλεια: Πάγκαλος Σπύρος - Χαρίτος Κωνσταντίνος
Επιστημονικός έλεγχος: Αποστολόπουλος Κωνσταντίνος - Γιαλούρης Παρασκευάς

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

ΕΝΟΤΗΤΑ 3.2: ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ. ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Ποιοι παράγοντες επηρεάζουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης;

Γενικά, την ταχύτητα μιας αντίδρασης επηρεάζουν οι ακόλουθοι παράγοντες:

1. Η συγκέντρωση των αντιδρώντων.
2. Η πίεση, με την προϋπόθεση ότι ένα τουλάχιστον από τα αντιδρώντα σώματα είναι αέριο.
3. Η επιφάνεια επαφής των στερεών.
4. Η θερμοκρασία.
5. Οι ακτινοβολίες.
6. Οι καταλύτες.

2. Με ποιον τρόπο επηρεάζουν αυτοί οι παράγοντες την ταχύτητα;

Οι παράγοντες 1 έως 4 μεταβάλλουν το πλήθος των αποτελεσματικών συγκρούσεων, στη μονάδα του χρόνου.

Οι παράγοντες 5 και 6 αλλάζουν το μηχανισμό της αντίδρασης, αυξάνοντας την ταχύτητάς της.

Ειδικότερα, ο 6^{ος} παράγοντας δρα δημιουργώντας μια νέα μεταβατική κατάσταση (ενεργοποιημένο σύμπλοκο) χαμηλότερης ενέργειας από την προηγούμενη μεταβατική κατάσταση, διευκολύνοντας ενεργειακά το μετασχηματισμό των αντιδρώντων σε προϊόντα.

3. Η ταχύτητα μιας αντίδρασης επηρεάζεται από τα προϊόντα;

Όχι. Γι' αυτό το λόγο όταν διερευνούμε την επίδραση ενός παράγοντα στην ταχύτητα εξετάζουμε, μόνο, πως αυτός επιδρά στα αντιδρώντα.

Για παράδειγμα, στην αντίδραση: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$ η αύξηση της συγκέντρωσης της αμμωνίας δεν θα επηρεάσει την ταχύτητα.

4. Πώς επηρεάζει η μεταβολή της συγκέντρωσης των αντιδρώντων την ταχύτητα μιας αντίδρασης;

Η αύξηση της συγκέντρωσης ενός αντιδρώντος οδηγεί σε αύξηση του πλήθους των συγκρούσεων, στη μονάδα του χρόνου, άρα στην αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης.

Για παράδειγμα, για την αντίδραση $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$ η αύξηση της συγκέντρωσης των N_2 και H_2 θα οδηγήσει σε αύξηση της ταχύτητας.

Προφανώς, η μείωση της συγκέντρωσης ενός αντιδρώντος οδηγεί σε μείωση της ταχύτητας της αντίδρασης.

5. Πότε η μεταβολή της πίεσης επηρεάζει την ταχύτητα μιας αντίδρασης;

Η πίεση επηρεάζει την ταχύτητα μιας αντίδρασης όταν:

- υπάρχει τουλάχιστον ένα αέριο αντιδρών και
- η μεταβολή της πίεσης πραγματοποιείται μέσω μεταβολής του όγκου του δοχείου, υπό σταθερή θερμοκρασία.

Αν σε δοχείο σταθερού όγκου, στο οποίο λαμβάνει χώρα αντίδραση που περιέχει αέρια αντιδρώντα, εισαχθεί μικρή ποσότητα αερίου που δεν σχετίζεται με τα αντιδρώντα (δεν περιέχει κάποιο από αυτά, δεν δεσμεύει κάποιο από αυτά και δεν αντιδρά με κάποιο από αυτά), για παράδειγμα He ή Ne η ολική πίεση αυξάνεται. Εντούτοις, δεν μεταβάλλεται η ταχύτητα της αντίδρασης γιατί η παρουσία του αερίου δεν επηρεάζει το πλήθος των συγκρούσεων μεταξύ των μορίων των αντιδρώντων στη μονάδα του χρόνου.

6. Πώς ακριβώς επηρεάζει η πίεση την ταχύτητα μιας αντίδρασης;

Έλεγχος προϋποθέσεων:

- Υπάρχει αέριο αντιδρών;
- Αυξάνεται η πίεση μέσω της μείωσης του όγκου του δοχείου (ή μειώνεται η πίεση μέσω της αύξησης του όγκου του δοχείου), υπό σταθερή θερμοκρασία;

Η μείωση του όγκου του δοχείου ισοδυναμεί με αύξηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων, άρα οδηγεί σε αύξηση της ταχύτητας μιας αντίδρασης.

Προφανώς, η αύξηση του όγκου του δοχείου συνεπάγεται μείωση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων και οδηγεί σε μείωση της ταχύτητας της αντίδρασης.

7. Με ποιόν τρόπο μεταβάλλεται η επιφάνεια επαφής ενός στερεού;

Η επιφάνεια επαφής ενός στερεού μεταβάλλεται με χρήση μικρότερου ή μεγαλύτερου μεγέθους κόκκων. Η διαδικασία μείωσης του μεγέθους των κόκκων λέγεται κατάτμηση (γίνεται με θραύση ή με λειοτρίβηση).

8. Πώς επηρεάζει η επιφάνεια επαφής των στερεών την ταχύτητα μιας αντίδρασης;

Όταν ένα από τα αντιδρώντα είναι στερεό και το άλλο αντιδρών αέριο ή υγρό, τότε η αύξηση της επιφάνειας επαφής του στερεού αντιδρώντος, οδηγεί στην αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης.

Αυτό συμβαίνει γιατί η αντίδραση προχωρά μέσω των συγκρούσεων των μορίων του αερίου ή του υγρού αντιδρώντος, αποκλειστικά με τα επιφανειακά μόρια του στερεού. Όσο μεγαλύτερη η επιφάνεια τόσο μεγαλύτερο το πλήθος των συγκρούσεων, ανά μονάδα χρόνου, και τόσο μεγαλύτερη η ταχύτητα.

Για παράδειγμα, στην καύση του άνθρακα $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ η χρήση μικρότερων κόκκων άνθρακα θα οδηγήσει σε αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης.

Επίσης, στην αντίδραση του μαγνησίου με διάλυμα υδροχλωρίου $Mg(s) + HCl(aq) \rightarrow MgCl_2(aq) + H_2(g)$ η χρήση μικρότερων κόκκων μαγνησίου θα οδηγήσει σε αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης.

Προφανώς, όταν το στερεό προστίθεται αδρά διαμερισμένο (σε μεγάλους κόκκους) ή σε μεγάλα κομμάτια μειώνεται η ταχύτητα της αντίδρασης.

9. Πώς επηρεάζει η θερμοκρασία την ταχύτητα μιας αντίδρασης;

Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την κινητική ενέργεια (ταχύτητα) των αντιδρώντων μορίων, άρα αυξάνει το ποσοστό των αποτελεσματικών συγκρούσεων στη μονάδα του χρόνου, οπότε έχουμε αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης.

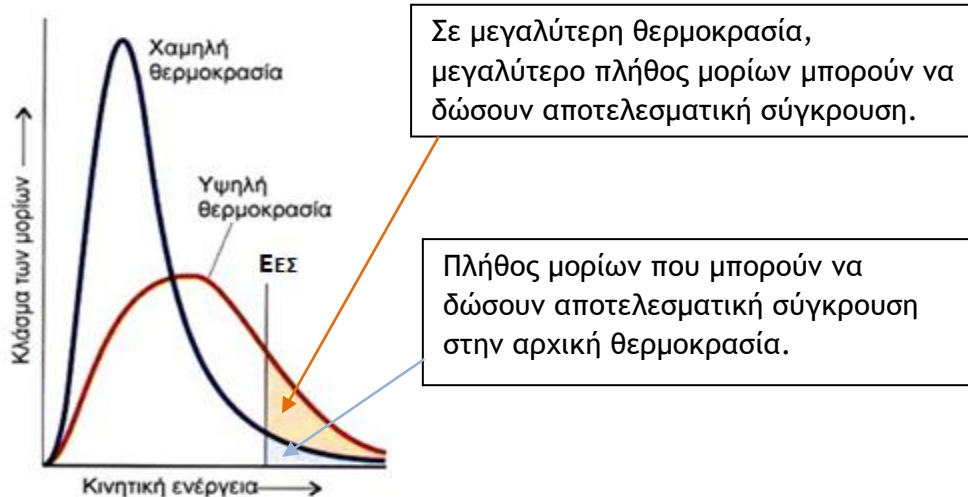
Η ταχύτητα μιας αντίδρασης μεταβάλλεται εκθετικά με τη θερμοκρασία. Αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10 °C προκαλεί αύξηση της ταχύτητας, από 1,5 έως 4 φορές, ανάλογα με την αντίδραση.

Η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της ταχύτητας όλων των αντιδράσεων ανεξάρτητα αν αυτές είναι ενδόθερμες ή εξώθερμες.

Προφανώς, η μείωση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση της ταχύτητας όλων των αντιδράσεων.

10. Η μεταβολή της θερμοκρασίας επηρεάζει την ενέργεια ενεργοποίησης E_a ;

Όχι. Η μεταβολή της θερμοκρασίας δεν επηρεάζει την E_a . Η αύξηση της θερμοκρασίας έχει σαν αποτέλεσμα να αυξηθεί το ποσοστό των μορίων που έχουν ενέργεια μεγαλύτερη ή ίση με την E_a και επομένως μπορούν να δώσουν αποτελεσματικές συγκρούσεις.



11. Πώς επηρεάζει η ακτινοβολία την ταχύτητα μιας αντίδρασης;

Ορισμένες χημικές αντιδράσεις επηρεάζονται από την επίδραση ακτινοβολιών. Οι ακτινοβολίες στις περιπτώσεις αυτές προκαλούν μοριακές μεταβολές στα αντιδρώντα, με αποτέλεσμα να αλλάζει ο μηχανισμός της αντίδρασης, οπότε αυξάνεται η ταχύτητα της αντίδρασης.

12. Τι είναι ο καταλύτης;

Καταλύτης ονομάζεται μια ουσία, η οποία με την παρουσία της σε μικρά ποσά, αυξάνει την ταχύτητα μιας αντίδρασης, ενώ στο τέλος της αντίδρασης παραμένει ουσιαστικά αμετάβλητη τόσο στη μάζα όσο και στη χημική της σύσταση.

Από τον ορισμό γίνεται σαφές ότι δεν υπάρχουν αρνητικοί καταλύτες.

13. Πώς επηρεάζουν οι καταλύτες την ταχύτητα μιας αντίδρασης;

Οι καταλύτες επιταχύνουν τις αντιδράσεις δημιουργώντας μια νέα πορεία μετάβασης από τα αντιδρώντα στα προϊόντα, με μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης.

14. Τι είναι η ομογενής κατάλυση;

Ομογενής ονομάζεται η κατάλυση στην οποία ο καταλύτης και το καταλυόμενο σύστημα, δηλαδή τα αντιδρώντα σώματα, βρίσκονται στην ίδια φάση. Για παράδειγμα στην αντίδραση: $2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} 2\text{CO}_2(\text{g})$ έχουμε ομογενή κατάλυση, αφού τόσο τα αντιδρώντα CO και O₂, όσο και ο καταλύτης H₂O είναι στην αέρια φάση.

15. Τι είναι η ετερογενής κατάλυση;

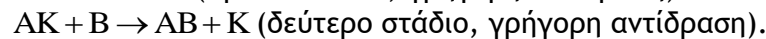
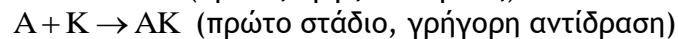
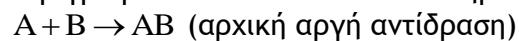
Ετερογενής ονομάζεται η κατάλυση στην οποία ο καταλύτης και το καταλυόμενο σύστημα, δηλαδή τα αντιδρώντα σώματα, βρίσκονται σε διαφορετική φάση. Για παράδειγμα στην αντίδραση: $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \xrightarrow{\text{Fe}(\text{s})} 2\text{NH}_3(\text{g})$ έχουμε ετερογενή κατάλυση αφού τα αντιδρώντα N₂ και H₂ είναι στην αέρια φάση, ενώ ο καταλύτης σίδηρος (Fe) είναι στη στερεά φάση.

16. Ποιες θεωρίες ερμηνεύουν τη δράση των καταλυτών;

Υπάρχουν δύο θεωρίες που ερμηνεύουν τη δράση των καταλυτών: α) η θεωρία των ενδιάμεσων προϊόντων και β) η θεωρία της προσρόφησης.

17. Πώς ερμηνεύει τη δράση των καταλυτών η θεωρία των ενδιάμεσων προϊόντων;

Σύμφωνα με αυτή τη θεωρία, η αρχικά αργή αντίδραση επιταχύνεται επειδή ο καταλύτης δημιουργεί μια νέα πορεία μετάβασης από τα αντιδρώντα στα προϊόντα, με μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης. Η πορεία αυτή συνίσταται σε δύο γρήγορα στάδια και σε ένα ενδιάμεσο προϊόν στο οποίο συμμετέχει και ο καταλύτης. Αν συμβολίσουμε με K τον καταλύτη και AK το ενδιάμεσο προϊόν η δράση του καταλύτη περιγράφεται από το ακόλουθο σχήμα:



Παρατηρήστε ότι ο καταλύτης καταναλώνεται στο πρώτο στάδιο για να σχηματίσει το ενδιάμεσο προϊόν και αναγεννάται στο δεύτερο. Συνεπώς, μόνο μια μικρή ποσότητα καταλύτη είναι απαραίτητη για την επιτάχυνση της αντίδρασης.

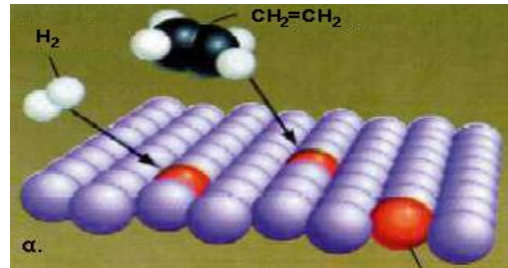
18. Πώς ερμηνεύει τη δράση των καταλυτών η θεωρία της προσρόφησης;

Η θεωρία της προσρόφησης ερμηνεύει φαινόμενα ετερογενούς κατάλυσης και περιλαμβάνει τα ακόλουθα βήματα:

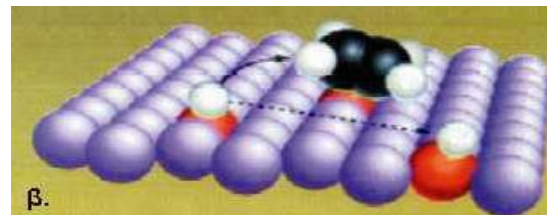
- α. τα αντιδρώντα μόρια προσροφώνται στην επιφάνεια του στερεού καταλύτη, ο οποίος είναι σε λεπτόκοκκη ή σπογγώδη μορφή,
- β. εξασθενούν ή διασπώνται οι δεσμοί των μορίων των αντιδρώντων,
- γ. σχηματίζονται οι δεσμοί των προϊόντων,
- δ. τα προϊόντα απομακρύνονται από την επιφάνεια του καταλύτη.

Ας δούμε την αντίδραση υδρογόνωσης του αιθενίου παρουσία καταλύτη λεπτότατα διαμερισμένου Νικελίου.

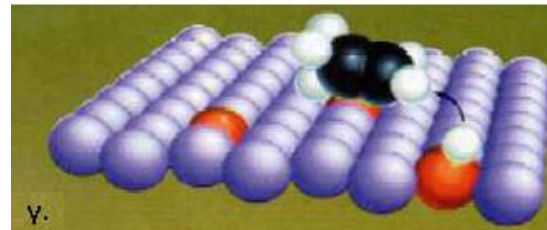
- Μόρια αιθενίου και υδρογόνου προσροφώνται στην επιφάνεια του Νικελίου. Ειδικότερα, συνδέονται πάνω σε ορισμένα σημεία της επιφάνειας του καταλύτη, τα ενεργά κέντρα. Το αλκένιο συνδέεται με το ενεργό κέντρο μέσω του διπλού δεσμού.



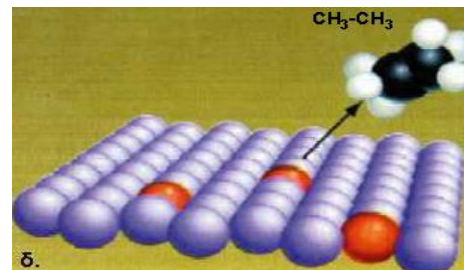
- Οι δεσμοί ανάμεσα στα άτομα του καταλύτη και τα μόρια των αντιδρώντων είναι ισχυροί, οι δεσμοί των αντιδρώντων μορίων χαλαρώνουν ή ακόμη διασπώνται. Αυτό το βλέπουμε χαρακτηριστικά στο μόριο του υδρογόνου.



- Τα αντιδρώντα μόρια προσροφώνται σε πολύ κοντινές θέσεις, δηλαδή έρχονται πολύ κοντά το ένα στο άλλο, οπότε διευκολύνεται ο σχηματισμός των δεσμών των προϊόντων.

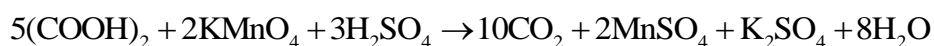


- Τελικά τα προϊόντα απομακρύνονται από την επιφάνεια του καταλύτη. Στην προκειμένη περίπτωση το αιθάνιο δεν έχει διπλό δεσμό και δεν μπορεί να συγκρατηθεί πάνω στον καταλύτη, οπότε απομακρύνεται. Προφανώς, τα ενεργά κέντρα είναι πλέον διαθέσιμα για περαιτέρω καταλυτική δράση.



19. Τι είναι η αυτοκατάλυση;

Μερικές αντιδράσεις καταλύονται από κάποιο προϊόν τους. Σε αυτή την περίπτωση μιλάμε για το φαινόμενο της αυτοκατάλυσης. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτοκατάλυσης αποτελεί η αντίδραση μεταξύ οξαλικού οξέος και υπερμαγγανικού καλίου, με το προϊόν Mn^{2+} ($MnSO_4$) να δρα ως καταλύτης:

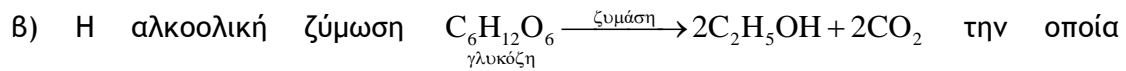
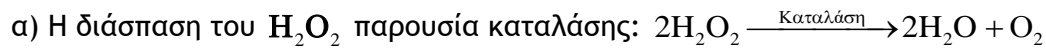


20. Τι είναι οι βιοκαταλύτες ή ένζυμα;

Οι βιοκαταλύτες ή ένζυμα είναι ουσίες πρωτεϊνικής φύσεως, οι οποίες παράγονται από τα κύτταρα των οργανισμών με σκοπό να καταλύουν τις απαραίτητες για τα κύτταρα βιοχημικές αντιδράσεις.

Τα ένζυμα έχουν βέλτιστη καταλυτική ικανότητα στη θερμοκρασία του σώματος του οργανισμού που τα παράγει, για παράδειγμα τα ανθρώπινα ένζυμα έχουν βέλτιστη καταλυτική ικανότητα περί τους 37 °C.

Ενζυμικά καταλυόμενες αντιδράσεις είναι:



εκμεταλλευόμαστε για να παράγουμε κρασί, μπίρα και άλλα αλκοολούχα ποτά. Η ζύμωση παράγεται από τους ζυμομύκητες και είναι μείγμα ενζύμων.

21. Ποιες είναι οι σημαντικότερες διαφορές μεταξύ βιοκαταλυτών και των λοιπών καταλυτών;

Τα ένζυμα έχουν κάποια ιδιαίτερα χαρακτηριστικά που τα διαφοροποιούν από τους υπόλοιπους καταλύτες. Συγκεκριμένα έχουν:

α) Πολύπλοκη δομή ως ουσίες πρωτεϊνικής φύσεως.

β) Πολύ εξειδικευμένη δράση. Δρουν μέσω του ενεργού κέντρου και γι' αυτό καταλύουν μία μόνο αντίδραση (απόλυτη εξειδίκευση) ή πολύ λίγες παρεμφερείς αντιδράσεις (σχετική εξειδίκευση).

γ) Επηρεάζονται από το pH και τη θερμοκρασία. Η καταλυτική τους ικανότητα χάνεται σε υψηλές ή χαμηλές θερμοκρασίες, καθώς και ακραίες τιμές pH. Τα πρωτεϊνικής φύσης ένζυμα, συνήθως, αδρανοποιούνται σε θερμοκρασίες πάνω από 50 °C.

δ) Είναι πολύ πιο αποτελεσματικά από τους μη βιοχημικούς καταλύτες δηλαδή επιταχύνουν πολύ πιο έντονα τις αντιδράσεις που καταλύουν.

Ημερομηνία τροποποίησης: 14/12/2018

Επιμέλεια: Πάγκαλος Σπύρος - Χαρίτος Κωνσταντίνος

Επιστημονικός έλεγχος: Αποστολόπουλος Κωνσταντίνος - Γιαλούρης Παρασκευάς

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

ΕΝΟΤΗΤΑ 3.3: ΝΟΜΟΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ - ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ

1. Τι ονομάζουμε μηχανισμό μιας χημικής αντίδρασης;

Μηχανισμός μιας χημικής αντίδρασης είναι το σύνολο των σταδίων ή στοιχειωδών αντιδράσεων που ακολουθούν τα αντιδρώντα για να καταλήξουν σε προϊόντα.

Ο μηχανισμός κάθε χημικής αντίδρασης προσδιορίζεται πειραματικά.

Οι χημικές αντιδράσεις αναλόγως του μηχανισμού τους διακρίνονται σε:

α. Απλές ή στοιχειώδεις: είναι οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε ένα στάδιο.

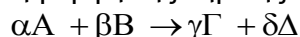
β. Πολύπλοκες: είναι οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε δυο ή περισσότερα στάδια.

Κάθε στάδιο μιας πολύπλοκης αντίδρασης ονομάζεται **στοιχειώδης αντίδραση** και δεν αναλύεται σε περισσότερα στάδια.

Η συνολική ταχύτητα μιας πολύπλοκης αντίδρασης, κατά κανόνα, καθορίζεται από το βραδύτερο στάδιο.

2. Ποια είναι η γενική μορφή του νόμου ταχύτητας; Με ποιόν τρόπο προσδιορίζεται ο νόμος ταχύτητας μιας συγκεκριμένης αντίδρασης;

Νόμος ταχύτητας είναι η ποσοτική σχέση, η οποία συνδέει την ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης με τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων. Προσδιορίζεται πάντα πειραματικά. Έτσι, για τη γενική μορφή της χημικής εξίσωσης μιας αντίδρασης



ο νόμος της ταχύτητας αποδίδεται με τη σχέση:

$$v = k \cdot C_A^x \cdot C_B^y$$

Τα στερεά σώματα δεν γράφονται στην έκφραση του νόμου της ταχύτητας, γιατί τα στερεά δρουν επιφανειακά και όχι με όλη τη μάζα τους. Ο βαθμός κατάτμησης ενός στερεού έχει σχέση με το μέγεθος της επιφάνειας επαφής και επηρεάζει την ταχύτητα της αντίδρασης, ως μέγεθος όμως ενσωματώνεται στη σταθερά k .

Οι εκθέτες x και y συνήθως έχουν τιμές 0,1,2,3. Πολύ σπάνια έχουν βρεθεί και κλασματικοί ή ακόμη και αρνητικοί αριθμοί, οι περιπτώσεις όμως αυτές ξεπερνούν τα όρια της μελέτης μας.

Οι εκθέτες x και y υπολογίζονται πάντα πειραματικά.

Παρατήρηση:

Για τις περισσότερες αντιδράσεις ισχύει $x \neq \alpha$ ή και $y \neq \beta$. Στις περιπτώσεις αυτές η αντίδραση είναι πολύπλοκη.

Σε λίγες περιπτώσεις βρίσκουμε $x = \alpha$ και $y = \beta$. Στις περιπτώσεις αυτές, είναι πολύ πιθανό, η αντίδραση να είναι απλή.

3. Τι είναι σταθερά ταχύτητας;

Είναι η σταθερά αναλογίας k στο νόμο της ταχύτητας $v = k \cdot C_A^x \cdot C_B^y$.

Η σταθερά k είναι αριθμητικά ίση με την ταχύτητα που έχει η αντίδραση, όταν οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων είναι ίσες με 1 M .

Η σταθερά k εξαρτάται από όλους τους παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η ταχύτητα της αντίδρασης, εκτός από την συγκέντρωση.

Η σταθερά k , με βάση το νόμο της ταχύτητας, έχει μονάδες που μεταβάλλονται.

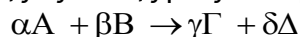
Όταν η ταχύτητα μετριέται σε $\text{M} \cdot \text{s}^{-1}$ τότε η k υπολογίζεται σε $\text{M}^{1-(x+y)} \cdot \text{s}^{-1}$, ενώ

όταν η ταχύτητα μετριέται σε $\text{M} \cdot \text{min}^{-1}$ τότε η k υπολογίζεται σε $\text{M}^{1-(x+y)} \cdot \text{min}^{-1}$.

Εύλογο είναι ότι εφόσον μεταβάλλονται τα x και y , θα μεταβάλλονται και οι μονάδες της σταθεράς k .

4. Πώς ορίζεται η τάξη αντιδρώντος και η τάξη αντίδρασης;

Για τη γενική μορφή της χημικής εξίσωσης μιας αντίδρασης



με νόμο ταχύτητας $v = k \cdot C_A^x \cdot C_B^y$ η αντίδραση χαρακτηρίζεται ως

- x τάξης ως προς το αντιδρών A .
- y τάξης ως προς το αντιδρών B .
- $x + y$ τάξης ως προς τη συνολική αντίδραση (ολική τάξη).

5. Ποιο πιθανό μηχανισμό προτείνουμε όταν γνωρίζουμε τη χημική εξίσωση και την τάξη των αντιδρώντων μιας αντίδρασης;

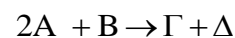
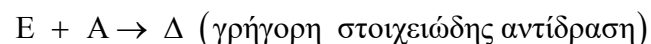
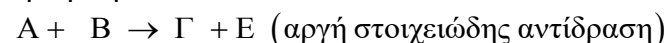
Συνήθως, γράφουμε δύο στάδια.

Η χημική εξίσωση του 1^{ου} σταδίου, που θα είναι το βραδύτερο, θα περιλαμβάνει τα αντιδρώντα με συντελεστές ίδιους με την τάξη που έχει δοθεί. Ως προϊόντα θα έχει, δυνητικά ένα προϊόν της δοσμένης χημικής εξίσωσης με τον συντελεστή του και ένα “ξένο” προς την αντίδραση προϊόν.

Η χημική εξίσωση του 2^{ου} σταδίου, που θα είναι το ταχύτερο, θα έχει στα αντιδρώντα το “ξένο” συστατικό, ώστε με την πρόσθεση να απαλείφεται, καθώς και ότι λείπει από τα αντιδρώντα της δοσμένης χημικής εξίσωσης. Στα προϊόντα θα έχει όσα προϊόντα λείπουν από τη δοσμένη χημική εξίσωση. Η πρόσθεση των δύο σταδίων θα πρέπει να παράγει τη δοσμένη χημική εξίσωση.

1^ο παράδειγμα: Η αντίδραση : $2A + B \rightarrow \Gamma + \Delta$ είναι πρώτης τάξης ως προς το A και πρώτης τάξης ως προς το B , όπως προσδιορίστηκε πειραματικά. Να προτείνεται ένα μηχανισμό για την παραπάνω αντίδραση.

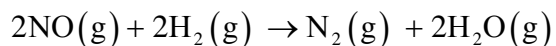
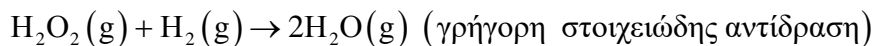
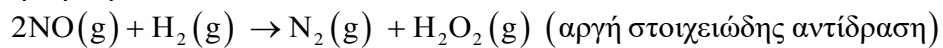
Γράφουμε



2^ο παράδειγμα: Για την αντίδραση $2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
βρέθηκε πειραματικά ότι η ταχύτητα δίνεται από τη σχέση $v = k \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{H}_2}$.

Να προτείνετε ένα μηχανισμό για την παραπάνω αντίδραση.

Γράφουμε



Ημερομηνία τροποποίησης: 14/04/2020

Επιμέλεια: Βατούγιος Πέτρος - Παπαστεργιάδης Θωμάς

Επιστημονικός έλεγχος: Αποστολόπουλος Κωνσταντίνος - Γιαλούρης Παρασκευάς

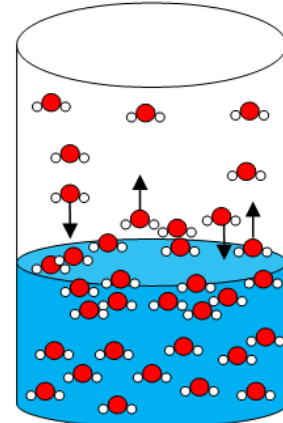
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

ΕΝΟΤΗΤΑ 4.1: ΕΝΝΟΙΑ ΧΗΜΙΚΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ - ΑΠΟΔΟΣΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Σε ένα κενό κλειστό δοχείο που βρίσκεται σε σταθερή θερμοκρασία εισάγεται ποσότητα υγρού νερού. Αμέσως αρχίζει η διαδικασία εξάτμισης νερού. Μετά από κάποιο χρόνο η εξάτμιση νερού φαίνεται να σταματά και το σύστημα να ισορροπεί. Να εξηγήσετε πώς αποκαθίσταται η ισορροπία αυτή και ποια τα βασικά χαρακτηριστικά της.

Αρχικά έχουμε εξάτμιση, η οποία γίνεται από την επιφάνεια του υγρού. Κάποια από τα μόρια της επιφάνειας που έχουν σχετικά υψηλή κινητική ενέργεια, μπορούν να ξεφύγουν από τις ελκτικές δυνάμεις που δέχονται από τα γειτονικά τους μόρια (διαμοριακές δυνάμεις) και να περάσουν στην αέρια φάση.



Σχήμα 1

Μετά από λίγο αρχίζει το αντίθετο φαινόμενο η υγροποίηση.

Κάποια από τα μόρια που βρίσκονται στην αέρια φάση και έχουν σχετικά χαμηλή κινητική ενέργεια, είτε «χτυπούν» στην επιφάνεια του νερού και δεσμεύονται από τις ελκτικές δυνάμεις που δέχονται από τα επιφανειακά μόρια του νερού, είτε «χτυπούν» μεταξύ τους συμπυκνώνονται και εισέρχονται στην υγρή φάση.

Στην αρχή η ταχύτητα εξάτμισης είναι μεγάλη γιατί ο χώρος πάνω από το υγρό είναι κενός. Όμως, καθώς ο χώρος γεμίζει με υδρατμούς η ταχύτητα εξάτμισης μειώνεται.

Αντίθετα, η ταχύτητα υγροποίησης στην αρχή είναι μηδενική και αυξάνεται συνεχώς, καθώς το πλήθος των μορίων της αέριας φάσης αυξάνεται.

Κάποια στιγμή η ταχύτητα με την οποία ο ατμός γίνεται υγρό γίνεται ίση με την ταχύτητα με την οποία το υγρό γίνεται ατμός. Τότε οι ποσότητες υγρού και ατμού παραμένουν σταθερές και το φαινόμενο έχει φθάσει σε ισορροπία. Αυτό δεν σημαίνει ότι έπαψε να λαμβάνει χώρα εξάτμιση και υγροποίηση, αλλά ότι στη μονάδα του χρόνου όσα ακριβώς μόρια περνάνε στην αέρια φάση τόσα ακριβώς περνάνε στην υγρή φάση, επειδή οι ταχύτητες των αντίθετων φαινομένων είναι ίσες. Με άλλα λόγια, το φαινόμενο της ταυτόχρονης εξάτμισης και συμπύκνωσης δεν έχει καταπαύσει και η ισορροπία δεν είναι στατική αλλά χαρακτηρίζεται ως **δυναμική ισορροπία**. Μια τέτοια ισορροπία επηρεάζεται εύκολα από εξωτερικούς παράγοντες, όπως μεταβολή της θερμοκρασίας, της πίεσης κλπ.

2. Πότε ένα σύστημα χαρακτηρίζεται κλειστό;

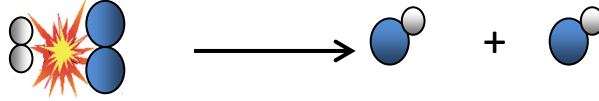
Κλειστό χαρακτηρίζεται ένα σύστημα που δεν ανταλλάσει μάζα με το περιβάλλον, μπορεί όμως ί να ανταλλάξει ενέργεια με το περιβάλλον του. Για παράδειγμα ένα κλειστό δοχείο μέσα στο οποίο συμβαίνει χημική αντίδραση αποτελεί ένα κλειστό σύστημα.

3. Τι είναι η χημική ισορροπία;

Ας εξετάσουμε τώρα ένα χημικό φαινόμενο.

Σε ένα κλειστό δοχείο σταθερού όγκου, στους 400 °C, εισάγονται 8 mol H₂, 8 mol I₂, τα οποία αντιδρούν δίνοντας HI.

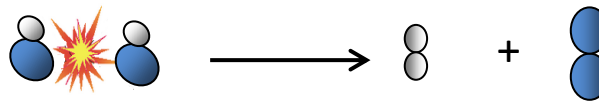
Ορισμένα μόρια του H₂ και I₂ συγκρούονται αποτελεσματικά δίνοντας HI.



Σχήμα 2

Η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης είναι μέγιστη, αφού τα αντιδρώντα βρίσκονται στη μέγιστη συγκέντρωσή τους. Στη συνέχεια, η ταχύτητα της αντίδρασης μειώνεται συνεχώς, επειδή οι συγκεντρώσεις H₂ και I₂ ελαττώνονται συνεχώς.

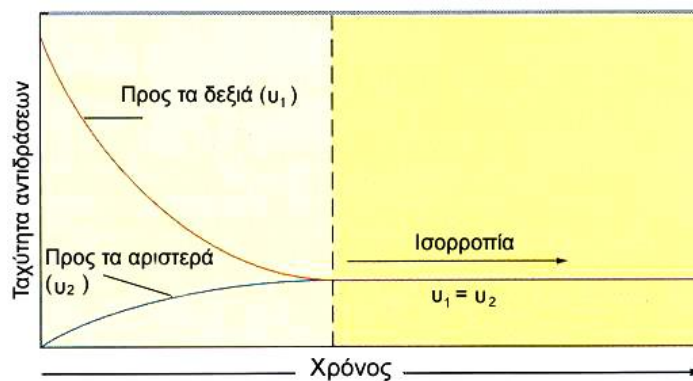
Μετά από λίγο, μόρια HI συγκρούονται μεταξύ τους. Κάποια από αυτά συγκρούονται αποτελεσματικά επαναδημιουργώντας H₂ και I₂.



Σχήμα 3

Αρχικά η ταχύτητα της αντίστροφης αντίδρασης είναι μηδενική, αφού δεν υπάρχει HI στο δοχείο. Με την πάροδο του χρόνου η συγκέντρωση του HI συνεχώς αυξάνεται, άρα και η ταχύτητα της αντίθετης αντίδρασης συνεχώς αυξάνεται.

Κάποια χρονική στιγμή t οι ταχύτητες των δύο αντίθετων αντιδράσεων εξισώνονται, όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα.

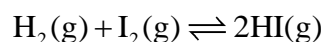


Σχήμα 4

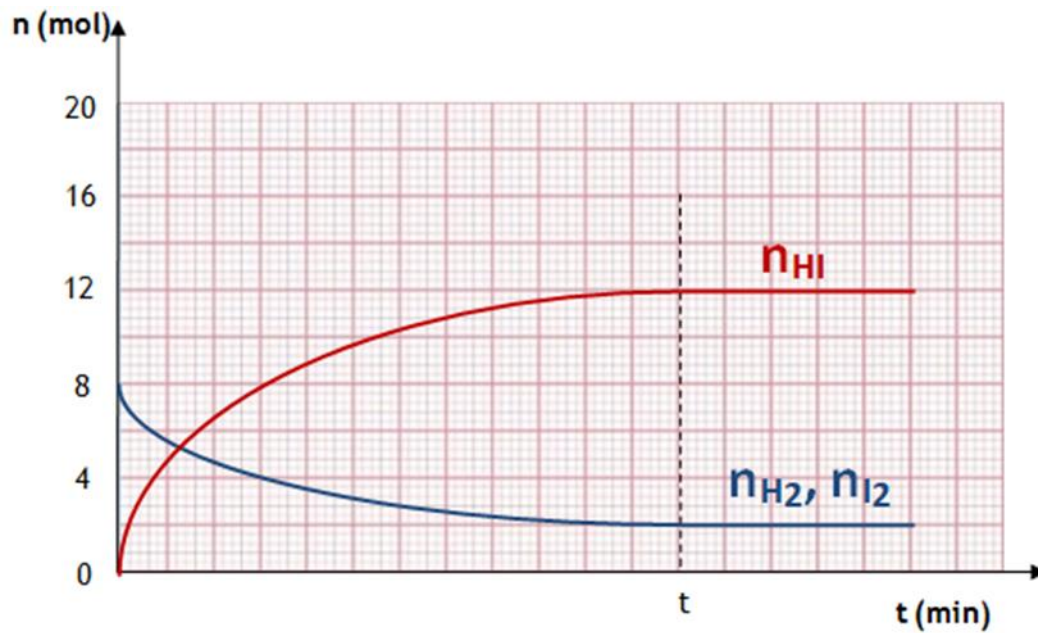
Από τη στιγμή αυτή και μετά και οι ποσότητες αντιδρώντων και προϊόντων μένουν σταθερές. Τις βρίσκουμε ίσες με: 2 mol H₂, 2 mol I₂ και 12 mol HI.

Συνεπώς το χημικό σύστημα έχει φτάσει σε κατάσταση δυναμικής ισορροπίας, ή σωστότερα έχει φτάσει σε **χημική ισορροπία**.

Τη χημική ισορροπία αυτή την περιγράφουμε με την ακόλουθη χημική εξίσωση:



Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα της μεταβολής ποσοτήτων σε mol, για την αντίδραση.



Σχήμα 5

Επίσης στην παρακάτω εικόνα 1, φαίνεται σε σειρά στιγμιότυπων που δείχνουν την εξέλιξη της αντίδρασης.

Το H_2 συμβολίζεται ως (○○).

Το I_2 συμβολίζεται ως (●●).

Το HI συμβολίζεται ως (●○).

Παρατηρείστε ότι:

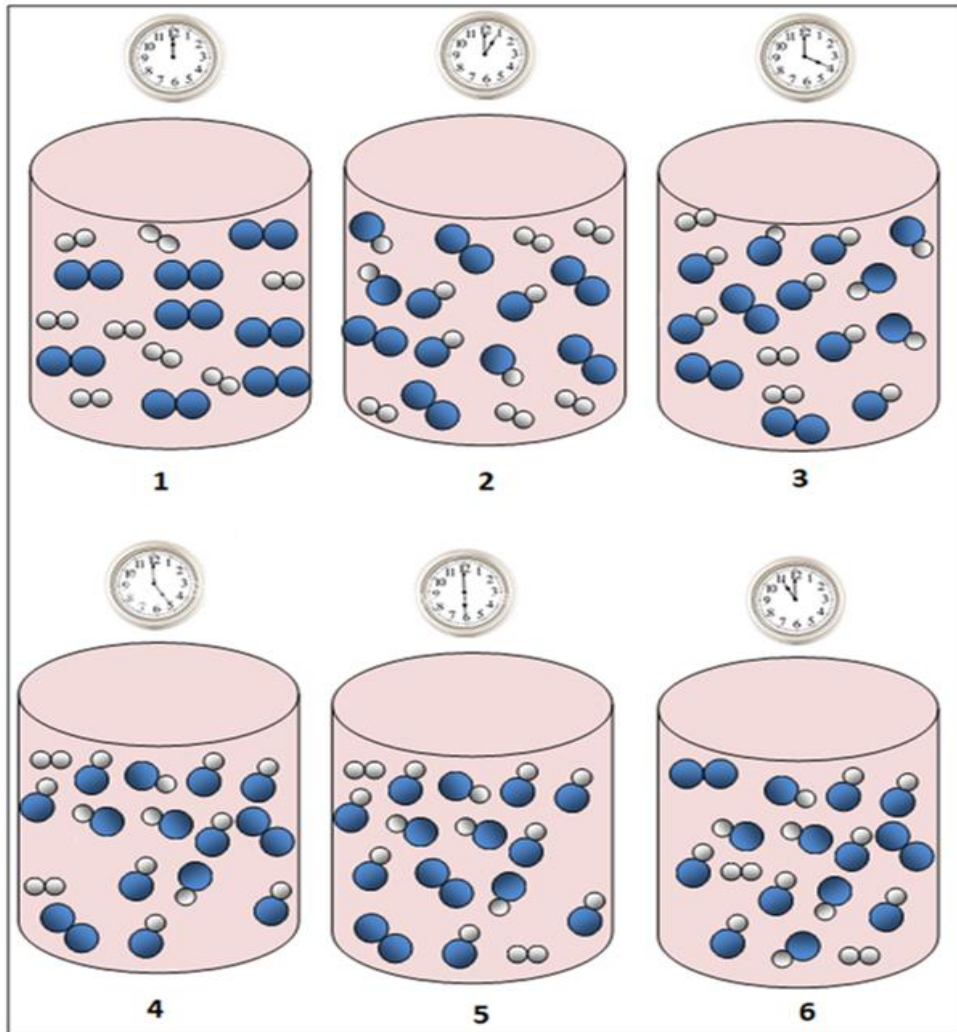
Στην έναρξη υπάρχουν μόνο μόρια H_2 και I_2 .

Τη χρονική στιγμή 2 έχει παραχθεί μία ποσότητα HI.

Τη χρονική στιγμή 3 έχει παραχθεί μία επιπλέον ποσότητα HI.

Τη χρονική στιγμή 4 έχει παραχθεί μία επιπλέον ποσότητα HI.

Από τη χρονική στιγμή 4 και μετά οι ποσότητες αντιδρώντων και προϊόντων δεν μεταβάλλονται, δηλαδή παραμένουν ίδιες με αυτές της χρονικής στιγμής 4.

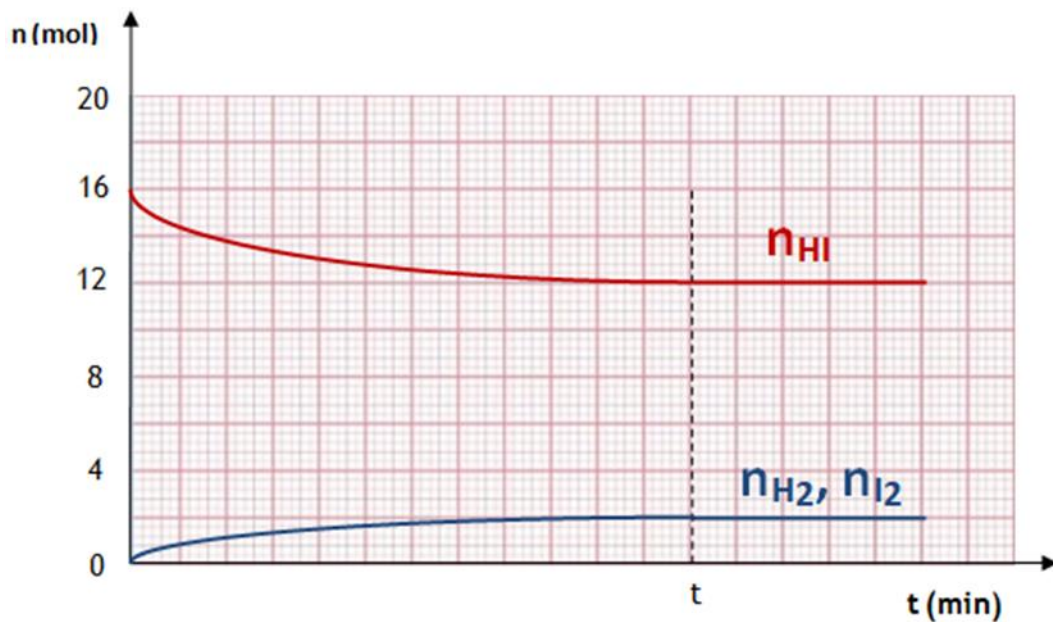


Εικόνα 1. Εξέλιξη της αντίδρασης $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$

Αν στο ίδιο δοχείο και στην ίδια θερμοκρασία εισαχθεί ποσότητα 16 mol HI άμεσα θα αρχίσει ο σχηματισμός H_2 και I_2 , σύμφωνα με την αντίδραση διάσπασης του HI: $2\text{HI}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$. Κάποια στιγμή θα αρχίσει να συμβαίνει και η αντίστροφη αντίδραση: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{g})$.

Μετά την πάροδο αρκετού χρόνου διαπιστώνουμε ότι στο δοχείο οι ποσότητες αντιδρώντων και προϊόντων είναι: 2 mol H_2 , 2 mol I_2 και 12 mol HI. Οι ποσότητες αυτές παραμένουν αμετάβλητες με την πάροδο του χρόνου, δηλαδή έχει επέλθει χημική ισορροπία.

Ακολουθεί το διάγραμμα των καμπυλών της αντίστροφης αντίδρασης.

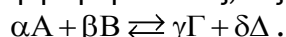


Σχήμα 6

Είναι εμφανές ότι στις ίδιες συνθήκες που το H_2 αντιδρά με το I_2 σχηματίζοντας HI, διασπάται και το HI σχηματίζοντας H_2 και I_2 . Επιπλέον, είτε φθάσουμε στην ισορροπία με αρχική κατάσταση με ποσότητες x mol H_2 και x mol I_2 που δίνουν $2x$ mol HI, είτε φθάσουμε στην ισορροπία με αρχική κατάσταση $2x$ mol HI, η θέση ισορροπίας είναι η ίδια.

4. Πως ορίζονται οι αμφίδρομες και οι μονόδρομες αντιδράσεις;

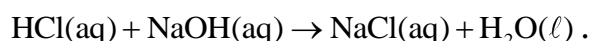
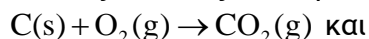
Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται και προς τις δύο κατευθύνσεις ταυτόχρονα και καταλήγουν σε κατάσταση χημικής ισορροπίας χαρακτηρίζονται ως αμφίδρομες αντιδράσεις. Συμβολίζονται με αμφίδρομο βέλος, ως εξής:



Στο παρόν υλικό θα χρησιμοποιούμε το σύμβολο (\rightleftharpoons) ανεξάρτητα αν αναφερόμαστε σε αμφίδρομη αντίδραση ή σε κατάσταση χημικής ισορροπίας.

Θεωρητικά, όλες οι αντιδράσεις είναι αμφίδρομες.

Παρ' όλα αυτά ορισμένες αντιδράσεις είναι τόσο πολύ μετατοπισμένες προς τα προϊόντα που κάποιο (ή κάποια) από τα αντιδρώντα βρίσκεται στο δοχείο σε ποσότητα που δεν είναι ανιχνεύσιμη. Με άλλα λόγια, κάποιο (ή κάποια) από τα αντιδρώντα, πρακτικά, έχει καταναλωθεί πλήρως. Οι αντιδράσεις αυτές χαρακτηρίζονται ως μονόδρομες ή ποσοτικές και συμβολίζονται με μονό βέλος. Χαρακτηριστικά παραδείγματα κατηγοριών μονόδρομων αντιδράσεων είναι οι καύσεις και οι εξουδετερώσεις. Για παράδειγμα,



5. Τι ονομάζεται ομογενής και τι ετερογενής χημική ισορροπία; Δώστε ένα παράδειγμα για κάθε περίπτωση.

Ομογενή χαρακτηρίζουμε κάθε χημική ισορροπία στην οποία αντιδρώντα και προϊόντα βρίσκονται στην ίδια φυσική κατάσταση, για παράδειγμα $2\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$, όπου αντιδρώντα και προϊόντα είναι όλα στην αέρια φάση, καθώς και $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$, όπου αντιδρώντα και προϊόντα είναι όλα στην υγρή φάση.

Ετερογενή χαρακτηρίζουμε κάθε χημική ισορροπία στην οποία τα σώματα που συμμετέχουν σε αυτή βρίσκονται σε περισσότερες από μια φάσεις, για παράδειγμα $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ και $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$.

6. Τι είναι απόδοση αμφίδρομης αντίδρασης και με ποιους τρόπους μπορούμε να την υπολογίσουμε;

Όταν μια χημική αντίδραση είναι αμφίδρομη, τότε παράγεται μικρότερη ποσότητα προϊόντων από εκείνη που θα περιμέναμε αν ήταν ποσοτική.

Έχει μεγάλη εργαστηριακή και βιομηχανική σημασία να μπορούμε να εκτιμήσουμε ή να προβλέψουμε την ποσότητα των προϊόντων που θα παραλάβουμε όταν η αντίδραση θα έχει ολοκληρωθεί, δηλαδή θα έχει φθάσει σε χημική ισορροπία.

Απόδοση, α , μιας χημικής αντίδρασης ονομάζουμε το λόγο της ποσότητας του προϊόντος που παράγεται πρακτικά προς την ποσότητα του προϊόντος που θα παραγόταν θεωρητικά, αν η αντίδραση ήταν μονόδρομη

$$\alpha = \frac{\text{ποσότητα ουσίας που σχηματίζεται πρακτικά}}{\text{ποσότητα ουσίας που θα σχηματιζόταν αν η αντίδραση ήταν μονόδρομη}}$$

Η ποσότητα συνήθως είναι σε mol ή σε γραμμάρια (g).

Παρατηρήσεις:

Η απόδοση παίρνει τιμές από μηδέν μέχρι 1 ($0 < \alpha \leq 1$).

Συχνά χρησιμοποιείται η % απόδοση ($\% \alpha = 100\alpha$) που παίρνει τιμές από 0 έως 100.

Οι όροι απόδοση, βαθμός απόδοσης, συντελεστής απόδοσης, βαθμός διάσπασης, βαθμός ιονισμού κλπ. είναι ισοδύναμοι.

Για τον υπολογισμό της απόδοσης απαιτείται να ελεγχθεί αν τα αντιδρώντα είναι σε στοιχειομετρική αναλογία ή όχι.

Στην περίπτωση που το ένα αντιδρών είναι σε περίσσεια και το άλλο σε έλλειμμα για τον υπολογισμό της θεωρητικής ποσότητας του παραγόμενου προϊόντος θα πρέπει να χρησιμοποιήσουμε την ποσότητα του αντιδρώντος που είναι σε έλλειμμα, επειδή αυτό το σώμα θα μπορούσε θεωρητικά να αντιδράσει πλήρως.

7. Σε κενό δοχείο σταθερού όγκου προστίθενται 4 mol N_2 και 10 mol H_2 . Θερμαίνουμε στους θ °C και αρχίζει να λαμβάνει χώρα η αντίδραση $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$. Στην ισορροπία βρίσκουμε ότι στο δοχείο περιέχεται 1 mol N_2 . Να βρείτε την απόδοση της αντίδρασης.

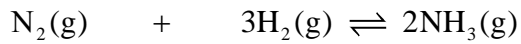
Κάνουμε το πινακάκι μεταβολής των mol

mol	$\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$		
Αρχ.	4	10	–
Αντ.	x	3x	–
Παρ.	–	–	2x
Χ.Ι.	4 – x	10 – 3x	2x

Για το N_2 στην χημική ισορροπία δίνεται ότι $n = 1 \Rightarrow 4 - x = 1 \Rightarrow x = 3$.

Συνεπώς, $n_{H_2} = 1 \text{ mol}$ και $n_{NH_3} = 6 \text{ mol}$.

Βήμα 1. Ελέγχουμε αν οι αρχικές ποσότητες είναι σε στοιχειομετρική αναλογία.



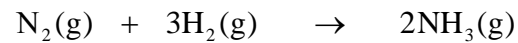
1 mol N_2 απαιτεί 3 mol H_2

4 mol N_2 απαιτούν x(;)

$$x = \frac{3 \cdot 4}{1} = 12 \text{ mol } H_2$$

Στο δοχείο είχαμε 10 mol H_2 άρα το H_2 είναι σε έλλειμμα και το N_2 σε περίσσεια.

Βήμα 2. Υπολογίζουμε τη θεωρητικώς παραγόμενη ποσότητα NH_3 αν η αντίδραση ήταν μονόδρομη, δηλαδή αν καταναλωνόταν όλη η ποσότητα του H_2 .



3 mol H_2 δίνουν 2 mol NH_3

10 mol H_2 δίνουν y(;)

$$y = \frac{2 \cdot 10}{3} = \frac{20}{3} \text{ mol } NH_3$$

Βήμα 3. Υπολογίζουμε την απόδοση από τον τύπο.

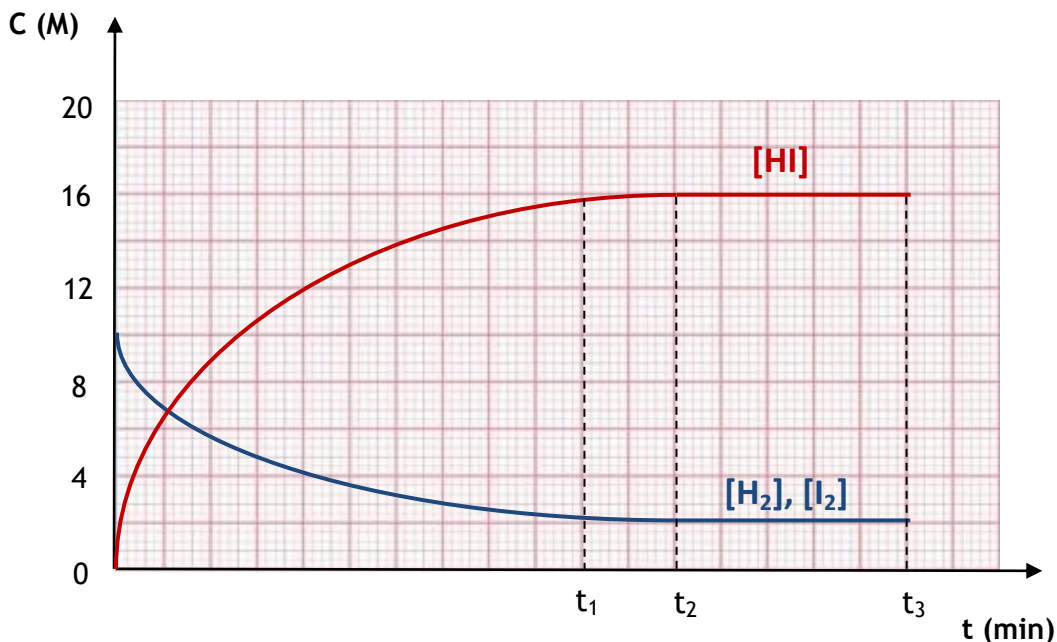
$$\alpha = \frac{6 \text{ mol } NH_3}{\frac{20}{3} \text{ mol } NH_3} = 0,9 .$$

Εναλλακτικά αντί για τα βήματα 2 και 3:

Είναι σχετικά πιο εύκολο να υπολογίσουμε την απόδοση της αντίδρασης απευθείας από το αντιδρών που είναι σε έλλειμμα, δηλαδή από το H_2 .

$$\alpha = \frac{\text{ποσότητα αντιδρώντος (σε έλλειμμα) που αντέδρασε}}{\text{ποσότητα αντιδρώντος που μπορούσε να αντιδράσει}} = \frac{3x}{10} = \frac{9}{10} = 0,9 .$$

8. Σε κλειστό δοχείο περιέχονται σε αέρια κατάσταση H_2 και I_2 με συγκέντρωση 10 M το καθένα. Θερμαίνουμε το δοχείο στους $440\text{ }^\circ\text{C}$, οπότε αρχίζει να λαμβάνει χώρα η αντίδραση $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$. Μετρώντας τις συγκεντρώσεις των συστατικών του αερίου μείγματος σε τακτά χρονικά διαστήματα προκύπτει το παρακάτω διάγραμμα.



- α) Η αντίδραση ολοκληρώνεται τη χρονική στιγμή t_1 , t_2 ή t_3 ;
 β) Η αντίδραση είναι μονόδρομη ή αμφίδρομη (που καταλήγει σε χημική ισορροπία);
 γ) Αν είναι αμφίδρομη ποια είναι η απόδοσή της;

α) Παρατηρούμε ότι από τη χρονική στιγμή t_2 οι καμπύλες γίνονται παράλληλες στον άξονα του χρόνου, άρα οι συγκεντρώσεις δεν μεταβάλλονται πλέον, συνεπώς η αντίδραση έχει ολοκληρωθεί. Με άλλα λόγια, από τη στιγμή t_2 και μετά το χημικό σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία.

β) Ποσότητες αντιδρώντων παραμένουν στο δοχείο μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης, συνεπώς πρόκειται για αμφίδρομη αντίδραση η οποία από τη στιγμή t_2 και μετά έχει φθάσει σε χημική ισορροπία.

γ) Έστω, x λίτρα ο όγκος του δοχείου.

Τα αντιδρώντα είναι σε στοιχειομετρική αναλογία, άρα θεωρητικά αντιδρούν πλήρως, επομένως:

$$\alpha = \frac{\text{ποσότητα } H_2 \text{ ή } I_2 \text{ που αντέδρασε}}{\text{ποσότητα } H_2 \text{ ή } I_2 \text{ που θεωρητικώς θα αντιδρούσε}} \Rightarrow$$

$$\alpha = \frac{n_{\text{πρακτικά}}}{n_{\text{θεωρητικά}}} = \frac{C_{\text{πρακτικά}} \cdot V}{C_{\text{θεωρητικά}} \cdot V} = \frac{8\text{ M} \cdot x\text{ L}}{10\text{ M} \cdot x\text{ L}} \Rightarrow \alpha = 0,8 \text{ (ή } 80\% \text{)}.$$

Ημερομηνία τροποποίησης: 2/1/2019

Επιμέλεια: Πάγκαλος Σπύρος - Χαρίτος Κωνσταντίνος
 Επιστημονικός έλεγχος: Αποστολόπουλος Κωνσταντίνος - Γιαλούρης Παρασκευάς

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

ΕΝΟΤΗΤΑ 4.2: ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΘΕΣΗ ΧΗΜΙΚΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ - ΑΡΧΗ LE CHATELIER

ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Ποιοι παράγοντες και με ποιο τρόπο επηρεάζουν τη θέση χημικής ισορροπίας μιας αντίδρασης;

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη θέση, και κατά συνεπεία την απόδοση, μιας χημικής ισορροπίας είναι:

- Η θερμοκρασία.
- Οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων ή των προϊόντων που συμμετέχουν σε αυτήν.
- Η πίεση εφόσον πραγματοποιείται μέσω μεταβολής του όγκου του δοχείου, υπό σταθερή θερμοκρασία.

Σε γενικές γραμμές, όλοι οι παράγοντες επηρεάζουν τη θέση ισορροπίας καθιστώντας άνισες τις ταχύτητες των δύο αντιστρόφων αντιδράσεων. Έτσι η μία πλευρά υπερισχύει της άλλης και οι ποσότητες αντιδρώντων και προϊόντων αρχίζουν να μεταβάλλονται. Μετά από κάποιο χρονικό διάστημα οι δύο ταχύτητες ξαναγίνονται ίσες οπότε το χημικό σύστημα φθάνει σε νέα θέση ισορροπίας, έχοντας πλέον διαφορετικές ποσότητες αντιδρώντων και προϊόντων και διαφορετική απόδοση.

Η κατεύθυνση προς την οποία μετατοπίζει τη θέση της χημικής ισορροπίας ο κάθε παράγοντας θα αναλυθεί στη συνέχεια.

2. Μπορούμε από τη μεταβολή του παράγοντα να προβλέψουμε προς ποια κατεύθυνση θα μετατοπιστεί η θέση μιας χημικής ισορροπίας;

Ναι, χρησιμοποιώντας την αρχή Le Chatelier ή, όπως αλλιώς λέγεται την «αρχή της φυγής προ της βίας». Η γενική διατύπωση της αρχής αυτής είναι η εξής:

Όταν μεταβάλλουμε έναν από τους παράγοντες της χημικής ισορροπίας (συγκέντρωση, πίεση, θερμοκρασία) η θέση της ισορροπίας μετατοπίζεται προς εκείνη την κατεύθυνση που τείνει να αναιρέσει τη μεταβολή που επιφέραμε.

Η έκφραση «*τείνει να αναιρέσει*» υπονοεί ότι το σύστημα μπορεί να αναιρέσει τμήμα μόνο της μεταβολής που του επιφέραμε.

Εναλλακτική διατύπωση της αρχής Le Chatelier: Όταν ένα σύστημα σε ισορροπία υπόκειται σε μία διαταραχή, αποκρίνεται με τρόπο που τείνει να ελαχιστοποιήσει το αποτέλεσμα της διαταραχής.

3. Πώς επηρεάζει η θερμοκρασία τη θέση ισορροπίας μιας αντίδρασης;

Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, αν μεταβάλλουμε τη θερμοκρασία σε ένα σύστημα που βρίσκεται σε ισορροπία, το σύστημα θα μετατοπιστεί προς εκείνη την κατεύθυνση η οποία θα αναιρεί, εν μέρει, την επιφερόμενη μεταβολή.

Έτσι, αν αυξήσουμε τη θερμοκρασία προσφέροντας θερμότητα, το σύστημα μετακινείται προς την κατεύθυνση που απορροφά θερμότητα, δηλαδή προς την ενδόθερμη πλευρά του. Αντίθετα, αν μειώσουμε τη θερμοκρασία απορροφώντας

θερμότητα (π.χ. ψύχοντας το σύστημα), τότε αυτό θα μετακινηθεί προς την κατεύθυνση που εκκλίνει θερμότητα, δηλαδή προς την εξώθερμη πλευρά του. Προφανώς, για να κάνουμε πρόβλεψη πρέπει να ξέρουμε αν η αντίδραση που δίνεται είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη.

α) Ας εξετάσουμε την εξώθερμη αντίδραση σύνθεσης της αμμωνίας:



Η αύξηση της θερμοκρασίας θα μετατοπίσει την ισορροπία προς την ενδόθερμη πλευρά, δηλαδή προς τα αντιδρώντα, ώστε το χημικό σύστημα να απορροφήσει ένα μέρος της θερμότητας που προσφέραμε.

Αντίθετα, η μείωση της θερμοκρασίας (ψύξη του συστήματος) θα μετατοπίσει την ισορροπία προς την εξώθερμη πλευρά, δηλαδή προς τα προϊόντα.

β) Ας εξετάσουμε την ενδόθερμη αντίδραση σύνθεσης του υδροϊωδίου:



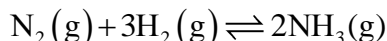
Η αύξηση της θερμοκρασίας θα μετατοπίσει την ισορροπία προς την ενδόθερμη πλευρά, δηλαδή προς τα προϊόντα, ώστε το χημικό σύστημα να απορροφήσει ένα μέρος της θερμότητας που του προσφέραμε.

Αντίθετα, η μείωση της θερμοκρασίας (ψύξη του συστήματος) θα μετατοπίσει την ισορροπία προς την εξώθερμη πλευρά, δηλαδή προς τα αντιδρώντα.

4. Πώς επηρεάζει η μεταβολή στη συγκέντρωση αντιδρώντος ή προϊόντος τη θέση ισορροπίας μιας αντίδρασης;

Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, αν μεταβάλλουμε τη συγκέντρωση κάποιου σώματος, το σύστημα θα μετατοπιστεί προς την κατεύθυνση η οποία θα αναιρεί, εν μέρει, την επιφερόμενη μεταβολή. Μερικά πρακτικά παραδείγματα δίνονται παρακάτω.

α) Ας εξετάσουμε την αντίδραση σύνθεσης της αμμωνίας:



Αν προσθέσουμε επιπλέον ποσότητα αζώτου στο δοχείο της αντίδρασης τότε αυξάνεται η συγκέντρωση του αζώτου, οπότε, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς τα προϊόντα, ώστε να καταναλωθεί άζωτο και να μειωθεί η συγκέντρωσή του.

Αντίστοιχα, η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς τα προϊόντα, αν προσθέσουμε επιπλέον ποσότητα υδρογόνου.

Ανάλογα, αν προσθέσουμε επιπλέον ποσότητα αμμωνίας ή ισορροπία θα μετατοπιστεί προς τα αντιδρώντα.

Αν απομακρύνουμε ποσότητα αζώτου από το δοχείο της αντίδρασης τότε μειώνεται η συγκέντρωση του αζώτου οπότε, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς τα αντιδρώντα, ώστε να παραχθεί άζωτο και να αυξηθεί η συγκέντρωσή του.

Αντίστοιχα, η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς τα αντιδρώντα αν αφαιρέσουμε ποσότητα υδρογόνου.

Ανάλογα, αν αφαιρέσουμε ποσότητα αμμωνίας η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς τα προϊόντα.

Επισημαίνεται ότι, σε όλες τις περιπτώσεις, το χημικό σύστημα θα καταναλώσει μόνο ένα μέρος από την ποσότητα του συστατικού που προσθέτουμε ή θα παραγάγει ένα μέρος από την ποσότητα του συστατικού που αφαιρούμε.

Σημείωση: Στις ετερογενείς ισορροπίες τα καθαρά στερεά (ή τα καθαρά υγρά σώματα) έχουν σταθερή συγκέντρωση¹, άρα η αφαίρεση (ή προσθήκη) ποσότητας αυτών δεν επηρεάζει τη συγκέντρωσή τους, συνεπώς δεν επηρεάζει τη θέση της χημικής ισορροπίας.

Για παράδειγμα,

α) Στη χημική ισορροπία: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ η προσθήκη επιπλέον ποσότητας ανθρακικού ασβεστίου ή οξειδίου του ασβεστίου δεν θα επηρεάσει τη θέση της χημικής ισορροπίας. Μόνο η προσθήκη ή αφαίρεση ποσότητας διοξειδίου του άνθρακα θα την επηρεάσει.

Παρατήρηση

Αν προστεθεί ποσότητα CO_2 τότε αυτή θα αντιδράσει πλήρως, ώστε να μην μεταβληθεί η τιμή της σταθεράς χημικής ισορροπίας που δίνεται από τη σχέση $K_c = [\text{CO}_2]_{\text{ισορρ.}}$. Επίσης, αν αφαιρεθεί ποσότητα CO_2 τότε η ισορροπία θα μετατοπισθεί προς τα προϊόντα. Αν επαρκεί η ποσότητα CaCO_3 που έχει απομείνει στο δοχείο, τότε θα αντιδράσει τόσο CaCO_3 , ώστε θα φθάσουμε πάλι στην ίδια συγκέντρωση διοξειδίου του άνθρακα ($[\text{CO}_2]_{\text{ισορρ.}}$). Αν δεν επαρκεί, τότε παρ' όλο που θα καταναλωθεί όλη η διαθέσιμη ποσότητα CaCO_3 το σύστημα δεν θα φθάσει σε ισορροπία γιατί θα ισχύει $[\text{CO}_2] < [\text{CO}_2]_{\text{ισορρ.}}$.

β) Στη χημική ισορροπία: $\text{PCl}_5(\text{l}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{l}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ η προσθήκη επιπλέον ποσότητας πενταχλωριούχου φωσφόρου ή τριχλωριούχου φωσφόρου δεν θα επηρεάσει την ισορροπία. Μόνο η προσθήκη ή αφαίρεση ποσότητας χλωρίου θα την επηρεάσει.

5. Πότε και πώς επηρεάζει η μεταβολή της πίεσης τη θέση ισορροπίας μιας αντίδρασης;

Η πίεση επηρεάζει τη θέση ισορροπίας μιας αντίδρασης όταν πραγματοποιείται μέσω μεταβολής του όγκου του δοχείου, υπό σταθερή θερμοκρασία, εφόσον:

- Στην ισορροπία συμμετέχει τουλάχιστον μία αέρια ουσία.
- Παρατηρείται μεταβολή των συνολικών mol των αερίων σε πιθανή μετατόπιση της ισορροπίας επειδή

$$\sum_{\text{συντελεστών αερίων προϊόντων}} - \sum_{\text{συντελεστών αερίων αντιδρώντων}} \neq 0 \text{ ή } \Delta n \neq 0$$

Αν μεταβάλλουμε τον όγκο, υπό σταθερή θερμοκρασία, τότε άμεσα η πίεση μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα ($P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P = \frac{1}{V} \cdot (\text{σταθερό ποσό})$).

Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, το σύστημα θα μετατοπιστεί προς την κατεύθυνση η οποία θα αναιρεί, εν μέρει, την επιφερόμενη μεταβολή. Αν αυξηθεί η

¹ Η συγκέντρωση καθαρού υγρού ή στερεού σε mol/L δεν εξαρτάται από την ποσότητά του (είναι ιδιότητα αντίστοιχη της πυκνότητας), για παράδειγμα για το στερεό CaCO_3 ισχύει:

$$\rho_{\text{CaCO}_3, 20^\circ\text{C}} = \frac{2,71 \text{ g}}{1 \text{ mL}} \Rightarrow [\text{CaCO}_3] = \frac{2,71 \text{ g}}{1 \text{ mL}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{100 \text{ g}} = 0,0271 \frac{\text{mol}}{\text{mL}} = 27,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

πίεση το σύστημα θα μετακινηθεί προς την κατεύθυνση που σχηματίζονται λιγότερα mol αερίων, ώστε να μειωθεί, εν μέρει, η αυξημένη πίεση. Αντίθετα, αν μειωθεί η πίεση το σύστημα θα μετακινηθεί προς την κατεύθυνση που σχηματίζονται τα περισσότερα mol αερίων, ώστε να αυξηθεί, εν μέρει, η μειωμένη πίεση.

Για παράδειγμα,

α) Στη χημική ισορροπία: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ η αύξηση της πίεσης (μέσω μείωσης του όγκου), θα μετατοπίσει την ισορροπία προς τα προϊόντα, αφού εκεί σχηματίζονται τα λιγότερα mol αερίων, (για κάθε 4 mol αερίων αντιδρώντων παράγονται 2 mol αερίων προϊόντων). Αντίθετα, η μείωση της πίεσης θα μετατοπίσει την ισορροπία προς τα αντιδρώντα.

β) Στη χημική ισορροπία: $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ η μεταβολή της πίεσης δεν επηρεάζει την θέση ισορροπίας επειδή, αν και υπάρχουν αέρια, δεν παρατηρείται μεταβολή στον συνολικό αριθμό των mol των αερίων (για κάθε δυο mol αερίων αντιδρώντων παράγονται δύο mol αερίων προϊόντων).

γ) Στη χημική ισορροπία: $NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$ η μεταβολή της πίεσης δεν επηρεάζει την θέση ισορροπίας επειδή, δεν υπάρχουν αέρια αντιδρώντα ή προϊόντα.

Παρατήρηση:

Η αύξηση της πίεσης, υπό σταθερή θερμοκρασία, μπορεί να γίνει και χωρίς μεταβολή όγκου του δοχείου της αντίδρασης, μέσω της προσθήκης στο σύστημα αερίων που δεν συμμετέχουν στην αντίδραση, για παράδειγμα κάποιου ευγενούς αερίου όπως το He. Στην περίπτωση αυτή η θέση της χημικής ισορροπίας δεν επηρεάζεται γιατί το πλήθος των συγκρούσεων μεταξύ των αντιδρώντων (για να δώσουν προϊόντα) και μεταξύ των προϊόντων (για να δώσουν αντιδρώντα) επηρεάζεται εξίσου, άρα οι ταχύτητες των αντιθέτων αντιδράσεων παραμένουν ίσες.

Ημερομηνία τροποποίησης: 3/1/2019

Επιμέλεια: Πάγκαλος Σπύρος - Χαρίτος Κωνσταντίνος

Επιστημονικός έλεγχος: Αποστολόπουλος Κωνσταντίνος - Γιαλούρης Παρασκευάς

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

ΕΝΟΤΗΤΑ 4.3: ΣΤΑΘΕΡΑ ΧΗΜΙΚΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ K_c

ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Τι είναι η σταθερά της χημικής ισορροπίας και που χρησιμεύει πρακτικά;

Έστω η γενική μορφή αντίδρασης $\alpha A(g) + \beta B(g) \rightleftharpoons \gamma \Gamma(g) + \delta \Delta(g)$, η οποία έχει φθάσει σε χημική ισορροπία. Αποδεικνύεται μαθηματικά και διαπιστώνεται πειραματικά ότι, στην ισορροπία η παράσταση $\frac{[\Gamma]^\gamma [\Delta]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta}$ έχει σταθερή τιμή, όταν δεν αλλάζει η θερμοκρασία του συστήματος. Αυτή η σταθερή τιμή ονομάζεται σταθερά της χημικής ισορροπίας και συμβολίζεται με K_c . Η δε σχέση

$$K_c = \frac{[\Gamma]^\gamma [\Delta]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta}$$

ονομάζεται νόμος της χημικής ισορροπίας¹.

Από το νόμο της χημικής ισορροπίας βλέπουμε ότι οι ποσότητες των προϊόντων είναι στον αριθμητή και των αντιδρώντων στον παρονομαστή. Ως εκ τούτου, για δεδομένες ποσότητες αντιδρώντων αντίδρασης όσο μεγαλύτερη είναι η K_c τόσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό των αντιδρώντων που μετατρέπεται σε προϊόντα και όσο μικρότερη είναι η K_c τόσο μικρότερο είναι το ποσοστό των αντιδρώντων μετατρέπεται σε προϊόντα.

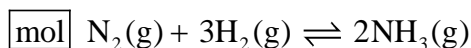
Για λόγους που δεν θα εξετάσουμε στο πλαίσιο της Γ Λυκείου, η K_c θα θεωρείται καθαρός αριθμός, δηλαδή δεν θα έχει μονάδες.

Συνοψίζοντας, η γνώση της σταθεράς της χημικής ισορροπίας για μία αντίδραση είναι πολύ σημαντική, γιατί μας βοηθάει να αντιληφθούμε αν η ισορροπία ευνοεί τα προϊόντα ή τα αντιδρώντα και μας επιτρέπει να υπολογίσουμε τη σύσταση του μείγματος ισορροπίας αν γνωρίζουμε τις αρχικές συγκεντρώσεις των σωμάτων.

Ας δούμε και ένα παράδειγμα.

Σε δοχείο γνωστού όγκου V τοποθετούμε 5 mol αζώτου και 20 mol υδρογόνου και θερμαίνουμε στους θ °C. Ξεκινά η αντίδραση, η οποία κάποια στιγμή φθάνει σε χημική ισορροπία: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$. Αν γνωρίζουμε ότι η σταθερά της χημικής ισορροπίας της αντίδρασης στους θ °C είναι λ να υπολογισθεί η σύσταση του αερίου μείγματος στη χημική ισορροπία.

Από το γνωστό πινακάκι μεταβολών των mol έχουμε:



Συνεπώς, ισχύει: $K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3} \Rightarrow \lambda = \frac{(2x/V)^2}{(5-x/V) \cdot (20-3x/V)^3}$ (1)

¹ Στην πραγματικότητα χρησιμοποιούνται οι ενεργότητες αντιδρώντων και προϊόντων και όχι οι συγκεντρώσεις.

Δεδομένου ότι λ και V είναι γνωστά λύνοντας την πολυωνυμική εξίσωση (1) βρίσκουμε το x , άρα τις ποσότητες του μείγματος της Χημικής Ισορροπίας. Από αυτές μπορούμε να υπολογίσουμε και την απόδοση της αντίδρασης.

2. Από τι εξαρτάται η σταθερά της χημικής ισορροπίας;

Η K_c εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία. Ειδικότερα,

- Με αύξηση της θερμοκρασίας η K_c μειώνεται στις εξώθερμες αντιδράσεις και αυξάνεται στις ενδόθερμες αντιδράσεις.

- Με μείωση της θερμοκρασίας η K_c αυξάνεται στις εξώθερμες αντιδράσεις και μειώνεται στις ενδόθερμες αντιδράσεις.

Τα παραπάνω είναι συνεπή με την Αρχή Le Chatelier, σύμφωνα με την οποία με αύξηση της θερμοκρασίας ευνοείται η ενδόθερμη πλευρά. Οπότε,

- αν η αντίδραση είναι εξώθερμη, μειώνεται η K_c και συνεπώς αυξάνονται οι ποσότητες των αντιδρώντων (και ταυτόχρονα μειώνονται οι ποσότητες των

προϊόντων), επομένως μειώνεται ο λόγος $\frac{[\Gamma]^\gamma [\Delta]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta}$.

- αν η αντίδραση είναι ενδόθερμη, αυξάνεται η K_c και συνεπώς αυξάνονται οι ποσότητες των προϊόντων (και ταυτόχρονα μειώνονται οι ποσότητες των

αντιδρώντων), επομένως αυξάνεται ο λόγος $\frac{[\Gamma]^\gamma [\Delta]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta}$.

Για παράδειγμα, στην αντίδραση παραγωγής αμμωνίας από άζωτο και υδρογόνο $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ $\Delta H = -92 \text{ kJ}$, η τιμή της K_c είναι $4,2 \cdot 10^8$ στους 25°C και 62 σε θερμοκρασία 227°C .

3. Πότε κάποια συγκέντρωση αντιδρώντος ή προϊόντος παραλείπεται από την έκφραση της K_c ;

Ομογενείς χημικές ισορροπίες: Ο νόμος της χημικής ισορροπίας έχει την αναμενόμενη μορφή. Για παράδειγμα,

α) Στην αντίδραση $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ έχουμε $K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$, αφού όλα

τα σώματα βρίσκονται στην αέρια φάση.

β) Στην αντίδραση $CH_3COOH(aq) + CO_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + HCO_3^-(aq)$

έχουμε $K_c = \frac{[CH_3COO^-][HCO_3^-]}{[CH_3COOH][CO_3^{2-}]}$, αφού όλα τα σώματα βρίσκονται στην υγρή

φάση (σε υδατικό διάλυμα).

γ) Στην αντίδραση: $CH_3COOH(l) + CH_3CH_2OH(l) \rightleftharpoons CH_3COOCH_2CH_3(l) + H_2O(l)$

έχουμε $K_c = \frac{[CH_3COOCH_2CH_3][H_2O]}{[CH_3COOH][CH_3CH_2OH]}$, αφού όλα τα σώματα βρίσκονται σε υγρή

φάση (σε αιθανολικό διάλυμα).

Ετερογενείς χημικές ισορροπίες: Τα καθαρά στερεά (ή τα καθαρά υγρά) έχουν σταθερή συγκέντρωση² (σε mol/L), η οποία είναι ανεξάρτητη από την ποσότητά

² Η συγκέντρωση καθαρού υγρού ή στερεού σε mol/L δεν εξαρτάται από την ποσότητά του (είναι ιδιότητα αντίστοιχη της πυκνότητας), για παράδειγμα για το στερεό $CaCO_3$ ισχύει:

$$\rho_{CaCO_3, 20^\circ C} = \frac{2,71 \text{ g}}{1 \text{ mL}} \Rightarrow [CaCO_3] = \frac{2,71 \text{ g}}{1 \text{ mL}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{100 \text{ g}} = 0,0271 \frac{\text{mol}}{\text{mL}} = 27,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

τους και ενσωματώνεται στην K_c . Γι' αυτό παραλείπονται από το νόμο της χημικής ισορροπίας. Για παράδειγμα,

α) Στην αντίδραση $C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$ έχουμε $K_c = \frac{[CO]^2}{[CO_2]}$, επειδή ο άνθρακας είναι καθαρό στερεό.

β) Στην αντίδραση $P_4(s) + 6Cl_2(aq) \rightleftharpoons 4PCl_3(l)$ έχουμε $K_c = \frac{1}{[Cl_2]^6}$ επειδή ο φωσφόρος είναι καθαρό στερεό και ο τριχλωριούχος φωσφόρος καθαρό υγρό.

4. Πώς αλλάζει η έκφραση του νόμου της χημικής ισορροπίας αν αλλάξουν οι συντελεστές της αντίδρασης, ή αν ζητηθεί η αντίστροφη αντίδραση;

Ας θεωρήσουμε την ισορροπία $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ με $K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$.

Αν η σύνθεση της αμμωνίας γραφεί με υποδιπλάσιους συντελεστές, δηλαδή $\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$ τότε η νέα μορφή της σταθεράς ισορροπίας δίνεται

από τη σχέση $K_c' = \frac{[NH_3]}{[N_2]^{1/2}[H_2]^{3/2}} = \left(\frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} \right)^{1/2} = K_c^{1/2}$.

Αντίστοιχα αν η σύνθεση της αμμωνίας γραφεί με διπλάσιους συντελεστές, δηλαδή $2N_2(g) + 6H_2(g) \rightleftharpoons 4NH_3(g)$ τότε η νέα μορφή της σταθεράς ισορροπίας δίνεται

από τη σχέση $K_c'' = \frac{[NH_3]^4}{[N_2]^2[H_2]^6} = \left(\frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} \right)^2 = K_c^2$.

Γενικά, η τιμή της K_c δεν αναφέρεται στη χημική ισορροπία (δηλ. στο χημικό φαινόμενο) που πραγματοποιείται, αλλά στη χημική εξίσωση που περιγράφει το φαινόμενο. Γι' αυτό και η τιμή της αλλάζει, όταν αλλάξει ο τρόπος που γράφεται η χημική εξίσωση.

Για την αντίδραση αποσύνθεσης της αμμωνίας $2NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3H_2(g)$ η

σταθερά ισορροπίας είναι $K_c''' = \frac{[N_2][H_2]^3}{[NH_3]^2} = \frac{1}{K_c}$

Γενικά, η σταθερά ισορροπίας της αντίστροφης αντίδρασης είναι αντίστροφη της σταθεράς ισορροπίας της "κανονικής" αντίδρασης.

5. Η τιμή της K_c μας δίνει πληροφορίες για την ταχύτητα της αντίδρασης;

Η τιμή της K_c δεν μας δίνει πληροφορίες για την ταχύτητα της αντίδρασης.

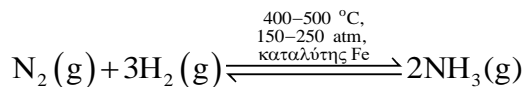
Με άλλα λόγια, μπορεί να έχουμε μεγάλη K_c , άρα μεγάλη απόδοση, αλλά η αντίδραση να φθάνει στην ισορροπία εξαιρετικά αργά. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η σύνθεση της αμμωνίας $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$,

Η αντίδραση αυτή παρ' όλο που έχει τεράστια K_c στους 25 °C ($K_c = 4,2 \cdot 10^8$) έχει πρακτικά μηδενική ταχύτητα στην θερμοκρασία αυτή. Με άλλα λόγια θέλει χρόνια για να φθάσει σε χημική ισορροπία.

Φυσικά μπορεί να έχουμε μικρή K_c , άρα μικρή απόδοση, αλλά η αντίδραση να φθάνει στην ισορροπία εξαιρετικά γρήγορα.

Παρατήρηση:

Σε βιομηχανικό επίπεδο έχει πολύ μεγάλη σημασία τόσο η απόδοση, όσο και ο χρόνος ολοκλήρωσης (ταχύτητα) της αντίδρασης. Ενδεικτικό, παράδειγμα αποτελεί η σύνθεση της αμμωνίας κατά Haber.



Η αντίδραση αυτή, όπως είδαμε, έχει πρακτικά μηδενική ταχύτητα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Γι' αυτό και πραγματοποιείται σε πολύ υψηλή θερμοκρασία και πίεση, παρουσία καταλύτη.

Η υψηλή πίεση αφενός επιταχύνει την αντίδραση, αφετέρου μετατοπίζει τη χ.ι. προς τα προϊόντα, αυξάνοντας την απόδοση.

Ο καταλύτης επιταχύνει την αντίδραση είναι όμως αποτελεσματικός μόνο σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες.

Η υψηλή θερμοκρασία συμβάλει στη βέλτιστη δράση του καταλύτη και στην επιτάχυνση της αντίδρασης, ώστε να ολοκληρώνεται πολύ γρήγορα. Βέβαια μειώνει σημαντικά την Κ_c και την απόδοση της εξώθερμης αντίδρασης, όμως αυτό δεν είναι το κρίσιμο σημείο στην βιομηχανική παραγωγή της αμμωνίας. Ενδεικτικά, οι τιμές της σταθεράς ισορροπίας σύνθεσης της αμμωνίας είναι $4,2 \cdot 10^8$ στους 25 °C, και 62 στους 227 °C.

6. Πώς σχετίζεται η Κ_c με την αρχή Le Chatelier;

Μερικές φορές η γενική διατύπωση της αρχής Le Chatelier μπορεί να οδηγήσει σε παρανοήσεις σχετικά με τους παράγοντες που επηρεάζουν μια ισορροπία. Σε αυτή την περίπτωση η γραφή της Κ_c μπορεί να κάνει σαφές αν και ποιος παράγοντας επηρεάζει κάθε ισορροπία. Για παράδειγμα.

α) Στην αντίδραση: $3\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{ICl}_3(\text{s})$ έχουμε $K_c = \frac{1}{[\text{I}_2][\text{Cl}_2]^3}$.

Αν εισάγουμε στην σταθερά ισορροπίας τα mol, καταλήγουμε στη μορφή:

$$K_c = \frac{1}{\left[\frac{n(\text{Cl}_2)}{V}\right]^3 \left[\frac{n(\text{I}_2)}{V}\right]} = \frac{V^4}{n(\text{Cl}_2)^3 \times n(\text{I}_2)}$$

Όπου είναι πια εμφανείς οι παράγοντες που επηρεάζουν την ισορροπία, δηλαδή

- Η θερμοκρασία μέσω της μεταβολής της Κ_c.
- Οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων μέσω της μεταβολής της ποσότητας τους.
- Η πίεση μέσω της μεταβολής του όγκου.

Προφανώς η προσθήκη ποσότητας στερεού δεν θα επηρεάσει την ισορροπία, αφού δεν συμπεριλαμβάνεται στην σταθερά της.

β) Παρομοίως στην αντίδραση $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ καταλήγουμε στη σχέση

$$K_c = \frac{n(\text{HI})^2}{n(\text{Cl}_2) \times n(\text{I}_2)}, \text{ άρα οι παράγοντες που επηρεάζουν την ισορροπία είναι:}$$

α) η θερμοκρασία μέσω της μεταβολής της Κ_c

β) οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων **μόνο** μέσω της μεταβολής της ποσότητας τους.

Προφανώς η μεταβολή των συγκεντρώσεων μέσω μεταβολής του όγκου δεν θα επηρεάσει τη θέση της χ.ι., αφού ο όγκος δεν συμπεριλαμβάνεται στην σταθερά. Το ίδιο ισχύει και για την αλλαγή της πίεσης μέσω μεταβολής του όγκου.

7. Μπορούμε με χρήση της K_c να εξηγήσουμε την κατεύθυνση της μετατόπισης της θέσης της χημικής ισορροπίας, όπως εξηγεί η αρχή Le Chatelier;

Μόνο όσον αφορά τον τρόπο που επηρεάζει η συγκέντρωση και η πίεση.

Έστω η ισορροπία: $\alpha A(g) + \beta B(g) \rightleftharpoons \gamma \Gamma(g) + \delta \Delta(g)$ με $K_c = \frac{[\Gamma]^\gamma [\Delta]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta}$.

Αν προσθέσουμε ποσότητα Γ , υπό σταθερή θερμοκρασία, η συγκέντρωσή του θα αυξηθεί σε $[\Gamma]'$ οπότε έχουμε $\frac{([\Gamma'])^\gamma [\Delta]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta} > K_c$. Συνεπώς το σύστημα δεν βρίσκεται

πλέον σε χημική ισορροπία. Για να φθάσει σε νέα χημική ισορροπία θα πρέπει το κλάσμα να μικρύνει, ώστε να ξαναγίνει ίσο με K_c . Αυτό μπορεί να επιτευχθεί μόνο με μείωση του αριθμητή (και αντίστοιχη αύξηση του παρονομαστή), δηλαδή μόνο με μετατόπιση της θέσης της χημικής ισορροπίας προς τα αντιδρώντα.

Αντίστοιχα, αν αφαιρέσουμε ποσότητα Γ το κλάσμα θα μικρύνει. Για να ξαναγίνει ίσο με την K_c η χημική ισορροπία θα πρέπει να μετατοπιστεί προς τα προϊόντα.

Αν, υπό σταθερή θερμοκρασία, αυξήσουμε την πίεση μειώνοντας τον όγκο του δοχείου ώστε $V' = \frac{1}{\lambda} V$ ($\lambda > 1$), τότε $[A]' = \lambda[A]$, $[B]' = \lambda[B]$, $[\Gamma]' = \lambda[\Gamma]$ και

$$[\Delta]' = \lambda[\Delta], \text{ οπότε } \frac{(\lambda[\Gamma])^\gamma (\lambda[\Delta])^\delta}{(\lambda[A])^\alpha (\lambda[B])^\beta} = \lambda^{\gamma+\delta-(\alpha+\beta)} \cdot \frac{[\Gamma]^\gamma [\Delta]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta} = \lambda^{\Delta n} \cdot K_c.$$

Αν σχηματίζονται περισσότερα mol αερίων στα προϊόντα ($\Delta n > 0$) τότε $\lambda^{\Delta n} > 1$ και η αύξηση της πίεσης κάνει το κλάσμα μεγαλύτερο από την K_c . Για να φθάσει το χημικό σύστημα σε νέα χημική ισορροπία θα πρέπει το κλάσμα να ξαναγίνει ίσο με την K_c , άρα θα πρέπει να μικρύνει. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί μόνο με μείωση του αριθμητή (και αντίστοιχη αύξηση του παρονομαστή), δηλαδή μόνο με μετατόπιση της θέσης της χημικής ισορροπίας προς τα αντιδρώντα (προς την κατεύθυνση που σχηματίζονται τα λιγότερα mol αερίων).

Αντίθετα, αν σχηματίζονται περισσότερα mol αερίων στα αντιδρώντα ($\Delta n < 0$) τότε $\lambda^{\Delta n} < 1$ και η αύξηση της πίεσης κάνει το κλάσμα μικρότερο από την από την K_c .

Για να φθάσει το χημικό σύστημα σε νέα χημική ισορροπία θα πρέπει το κλάσμα να ξαναγίνει ίσο με την K_c , άρα να μεγαλώσει. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί μόνο με αύξηση του αριθμητή (και αντίστοιχη μείωση του παρονομαστή). Συνεπώς, πρέπει η χημική ισορροπία να μετατοπιστεί προς τα προϊόντα, δηλαδή προς την κατεύθυνση που σχηματίζονται τα λιγότερα mol αερίων.

8. Πώς μπορούμε να προβλέψουμε προς ποια κατεύθυνση κινείται μια αντίδραση;

Υπάρχουν περιπτώσεις που η αρχή Le Chatelier δεν είναι επαρκής για να προβλέψουμε προς ποια κατεύθυνση θα κινηθεί μια αντίδραση. Για παράδειγμα, αν σε ένα δοχείο εισάγουμε ποσότητες από όλα τα σώματα που μετέχουν σε μια αντίδραση, η αρχή Le Chatelier δεν μας βοηθά να προσδιορίσουμε αν το χημικό σύστημα θα κινηθεί προς τα προϊόντα ή προς τα αντιδρώντα ή δεν θα κινηθεί προς κάποια κατεύθυνση γιατί με τις συγκεκριμένες ποσότητες βρέθηκε άμεσα σε χημική ισορροπία.

Σε αυτές τις περιπτώσεις υπολογίζουμε το ηηλικό αντίδρασης (Q_c). Το Q_c έχει την ίδια μορφή με την K_c , όμως οι συγκεντρώσεις που χρησιμοποιούνται είναι οι συγκεντρώσεις της στιγμής που εξετάζουμε, οι οποίες μετά από λίγο θα

μεταβληθούν. Υπενθυμίζεται ότι για τον υπολογισμό της K_c χρησιμοποιούμε τις συγκεντρώσεις που έχουν τα προϊόντα και τα αντιδρώντα στη χημική ισορροπία, οι οποίες είναι σταθερές.

Για παράδειγμα στην αντίδραση $\alpha A(g) + \beta B(g) \rightleftharpoons \gamma \Gamma(g) + \delta \Delta(g)$ το πηλίκο της

αντίδρασης υπολογίζεται από τη σχέση $Q_c = \frac{[\Gamma]^\gamma \cdot [\Delta]^\delta}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta}$.

Αν γνωρίζουμε την K_c και την Q_c συγκρίνοντας τις τιμές τους μπορούμε να προβλέψουμε προς ποια κατεύθυνση θα κινηθεί η αντίδραση.

Αν $Q_c = K_c$: Η αντίδραση βρίσκεται ήδη σε χημική ισορροπία

Αν $Q_c \neq K_c$ τότε το σύστημα θα κινηθεί προς τέτοια κατεύθυνση, ώστε τελικά η τιμή του Q_c να εξισωθεί με την τιμή του K_c .

Έτσι:

Αν $Q_c > K_c$: Η αντίδραση θα κινηθεί προς τα αντιδρώντα. Με αυτό τον τρόπο ο παρονομαστής του κλάσματος αυξάνεται (μεγαλώνουν οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων) και ο αριθμητής του κλάσματος ελαττώνεται (ελαττώνονται οι συγκεντρώσεις των προϊόντων). Αυτό συνεχίζεται έως την στιγμή που θα υπάρξει εξίσωση των Q_c και K_c , οπότε το σύστημα φθάνει σε χημική ισορροπία

Αν $Q_c < K_c$: Ανάλογα με τα ανωτέρω η αντίδραση θα κινηθεί προς τα προϊόντα, μέχρις ότου το σύστημα να φθάσει σε χημική ισορροπία.

Ημερομηνία τροποποίησης: 23/4/2020

Επιμέλεια: Πάγκαλος Σπύρος - Χαρίτος Κωνσταντίνος

Επιστημονικός έλεγχος: Αποστολόπουλος Κωνσταντίνος - Γιαλούρης Παρασκευάς

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο: ΟΞΕΑ - ΒΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

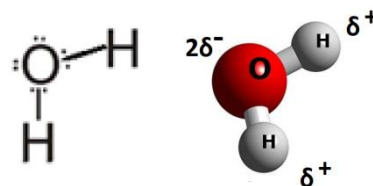
ΕΝΟΤΗΤΑ 5.1: ΟΞΕΑ - ΒΑΣΕΙΣ

ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Γιατί το νερό χαρακτηρίζεται ως πολύ καλός διαλύτης;

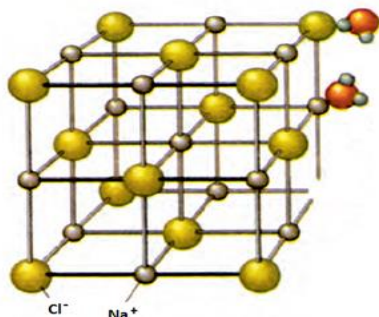
Η αξία του νερού ως διαλύτη οφείλεται στη δομή του μορίου του. Το νερό αποτελείται από ένα άτομο οξυγόνου που συνδέεται με δύο άτομα υδρογόνου με ομοιοπολικούς δεσμούς. Οι δύο αυτοί δεσμοί αφενός σχηματίζουν γωνία 105° και αφετέρου είναι ισχυρά πολωμένοι, με αποτέλεσμα το μόριο να είναι πολωμένο. Η περιοχή που βρίσκεται το οξυγόνο έχει μεγάλη ηλεκτρονιακή πυκνότητα (το οξυγόνο είναι πολύ πιο ηλεκτραρνητικό από το υδρογόνο και υπάρχει μια σημαντική μετατόπιση του κάθε κοινού ζεύγους ηλεκτρονίων προς το μέρος του), ενώ η περιοχή που βρίσκονται τα υδρογόνα έχει πολύ μικρή ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Την πόλωση αυτή τη συμβολίζουμε γράφοντας $2\delta^-$ στην περιοχή του οξυγόνου και δ^+ στην περιοχή των υδρογόνων.

Η πολικότητα του μορίου του νερού το καθιστά πολύ καλό διαλύτη τόσο των σχετικά ή αρκετά πολωμένων μοριακών ενώσεων, όσο και των ιοντικών ενώσεων, επειδή «Τα όμοια διαλύουν όμοια»

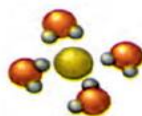


2. Ποια η συμπεριφορά των ιοντικών (ετεροπολικών) ενώσεων όταν διαλύονται στο νερό;

Οι ιοντικές ενώσεις (άλατα, οξείδια μετάλλων και υδροξείδια μετάλλων) στις συνήθεις θερμοκρασίες σχηματίζουν κρυσταλλικά πλέγματα με εναλλαγή των θετικών και αρνητικών ιόντων. Κατά την εισαγωγή των κρυστάλλων αυτών στο νερό, τα δίπολα μόρια του νερού έλκουν τα ιόντα τοποθετούμενα κατάλληλα γύρω από αυτά και τα αποσπούν από τον κρύσταλλο. Τα ιόντα αυτά εφυδατώνονται, δηλαδή περιβάλλονται από έναν αριθμό μορίων νερού και κινούνται ελεύθερα μέσα στο διάλυμα.



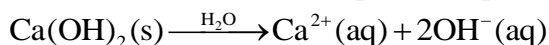
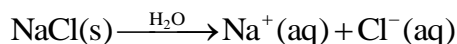
Απεικόνιση της διάλυσης κρυστάλλου NaCl στο νερό



Εφυδατωμένο ανιόν χλωρίου

Η διαδικασία αυτή της απομάκρυνσης των ιόντων από το κρυσταλλικό πλέγμα των ιοντικών ενώσεων και η μεταφορά τους στο διάλυμα ονομάζεται ηλεκτρολυτική διάσπαση. Η ηλεκτρολυτική διάσπαση είναι φυσικοχημικό φαινόμενο, αφού τα ιόντα προϋπήρχαν στον κρύσταλλο και απομακρύνονται από αυτόν παρουσία του νερού

(φυσική διεργασία), ταυτόχρονα όμως εφυδατώνονται (χημική διεργασία). Η διάλυση και διάσπαση του NaCl και του Ca(OH)_2 περιγράφονται με τις ακόλουθες χημικές εξισώσεις



Να σημειωθεί ότι η διαλυτότητα κάθε ιοντικής ένωσης είναι διαφορετική. Υπάρχουν αρκετές ιοντικές ενώσεις, όπως το ανθρακικό ασβέστιο CaCO_3 , ο χλωριούχος άργυρος AgCl , το υδροξείδιο του μαγνησίου Mg(OH)_2 κ.ά. που είναι δυσδιάλυτες, δηλαδή ελάχιστα διαλυτές. Οι ιοντικές ενώσεις που, κυρίως, θα συναντήσουμε στο κεφάλαιο αυτό είναι ευδιάλυτα άλατα και ευδιάλυτες βάσεις.

3. Ποια η συμπεριφορά των ομοιοπολικών ενώσεων στο νερό;

Οι ομοιοπολικές ενώσεις (οξέα, οξείδια αμετάλλων, αμμωνία, καθώς και υδρογονάνθρακες, αλκοόλες, αμίνες, καρβοξυλικοί εστέρες, υδατάνθρακες, λιπίδια κ.ά.) διακρίνονται σε μη πολωμένες και πολωμένες.

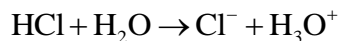
α) Οι μη πολωμένες και οι λίγο πολωμένες ομοιοπολικές ενώσεις, όπως το μεθάνιο, το εξάνιο, ο διαιθυλαιθέρας, ο οξικός αιθυλεστέρας, κ.ά. δεν διαλύονται στο νερό ή διαλύονται ελάχιστα. Όσες είναι υγρές, όπως το εξάνιο, ο διαιθυλαιθέρας και ο οξικός αιθυλεστέρας ερχόμενα σε επαφή με το νερό σχηματίζουν διακριτή φάση (σχηματίζονται δύο στιβάδες).

β) Πολλές πολωμένες ομοιοπολικές ενώσεις όπως η αιθανόλη, η σακχαρόζη (η κοινή ζάχαρη) και η γλυκόζη διαλύονται στο νερό δημιουργώντας μοριακά διαλύματα.

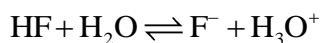
γ) Πολλές ισχυρά πολωμένες ομοιοπολικές ενώσεις (οξέα, ορισμένα οξείδια αμετάλλων, αμμωνία και αμίνες), διαλύονται και ταυτόχρονα αντιδρούν με το νερό σχηματίζοντας ιόντα. Το φαινόμενο της αντίδρασης των μορίων μιας ομοιοπολικής ένωσης με τα μόρια του διαλύτη (π.χ. νερού) προς σχηματισμό ιόντων ονομάζεται ιοντισμός.

Ο βαθμός ιοντισμού ενός οξέος καθορίζεται από το πόσο εύκολα απομακρύνεται το πρωτόνιο από το δεσμό H-X του οξέος.

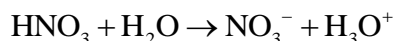
Σε πρώτο επίπεδο, αυτό καθορίζεται από το είδος του ατόμου X , το οποίο έχει δεσμό με το υδρογόνο και ειδικότερα από την ηλεκτραρνητικότητα και το μέγεθος αυτού. Όταν το στοιχείο X είναι πολύ ηλεκτραρνητικό και έχει μεγάλο μέγεθος, τότε ο δεσμός H-X διασπάται ποσοτικά από το νερό. Για παράδειγμα, τα υδραλογόνα HCl , HBr και HI ιοντίζονται πλήρως στο νερό



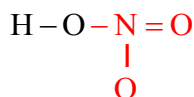
Αντίθετα, το HF , λόγω του πολύ μικρού μεγέθους του F , ιοντίζεται μερικώς στο νερό



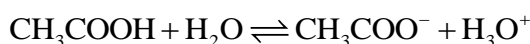
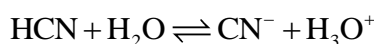
Σε δεύτερο επίπεδο εξαρτάται από την επίδραση ατόμων ή ομάδων που είναι γειτονικές στο δεσμό H-X . Όταν ο δεσμός H-X είναι αρκετά πολωμένος και οι γειτονικές ομάδες έλκουν πολύ ισχυρά ηλεκτρόνια, τότε η πόλωση του δεσμού H-X εντείνεται περαιτέρω και ο δεσμός διασπάται ποσοτικά από το νερό, όπως στο νιτρικό οξύ (έχουμε πλήρη ιοντισμό).



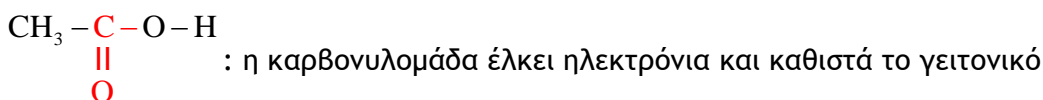
Από τον συντακτικό τύπο του νιτρικού οξέος είναι εμφανές ότι ο δεσμός H–O δέχεται την επίδραση της γειτονικής ομάδας $-\text{NO}_2$, η οποία έλκει πολύ έντονα ηλεκτρόνια επειδή απαρτίζεται από πολλά και πολύ ηλεκτραρνητικά άτομα



Όταν ο δεσμός H–X δεν είναι αρκετά πολωμένος όπως στο HCN ή/και όταν οι γειτονικές δεν έλκουν τόσο ισχυρά ηλεκτρόνια όπως η καρβονυλομάδα στο CH_3COOH , τότε ο δεσμός διασπάται μερικώς, δηλαδή έχουμε μερικό ιοντισμό.



H–C≡N: η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ C και H είναι μικρή.

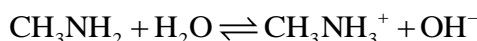
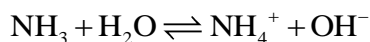


δεσμό O–H όξινο.

Τα οξέα που ιοντίζονται πλήρως στο νερό χαρακτηρίζονται ως ισχυρά.

Τα οξέα που ιοντίζονται μερικώς στο νερό χαρακτηρίζονται ως ασθενή.

Οι ομοιοπολικές βάσεις όπως η αμμωνία NH_3 και οι αμίνες RNH_2 ιοντίζονται μερικώς στο νερό. Γι' αυτό και χαρακτηρίζονται ως ασθενείς βάσεις



4. Ποιες οι διαφορές ηλεκτρολυτικής διάστασης και ιοντισμού;

Η ηλεκτρολυτική διάσταση αναφέρεται σε ιοντικές ενώσεις ενώ ο ιοντισμός σε ομοιοπολικές ενώσεις.

Η ηλεκτρολυτική διάσταση είναι φυσικοχημικό φαινόμενο, ενώ ο ιοντισμός είναι χημικό φαινόμενο αφού είναι αντίδραση του νερού με ομοιοπολικές ενώσεις.

Η ηλεκτρολυτική διάσταση είναι πάντα πλήρης, ενώ ο ιοντισμός μπορεί να είναι πλήρης ή μερικός ανάλογα με τη φύση του οξέος ή της βάσης.

5. Ποιες χημικές ενώσεις χαρακτηρίζονται ως οξέα και ποιες ως βάσεις κατά Arrhenius;

Οξέα κατά Arrhenius ονομάζονται οι υδρογονούχες ενώσεις οι οποίες όταν διαλυθούν στο νερό δίνουν πρωτόνια (ή κατιόντα υδρογόνου ή υδρογονοκατιόντα), δηλαδή δίνουν H^+ .

Βάσεις κατά Arrhenius ονομάζονται οι ενώσεις οι οποίες όταν διαλυθούν στο νερό δίνουν υδροξείδια (OH^-).

Η θεωρία του Arrhenius εξηγεί γιατί τα οξέα έχουν παρόμοιες ιδιότητες (παρέχουν H^+) και γιατί τα οξέα εξουδετερώνουν τις βάσεις (τα οξέα παρέχουν H^+ , οι βάσεις παρέχουν OH^- που αντιδρούν δίνοντας νερό).

Όμως περιορίζει τον όξινο και βασικό χαρακτήρα μόνο στα υδατικά διαλύματα, κάτι που δεν ισχύει και δεν εξηγεί μια σειρά από φαινόμενα, όπως:

- Γιατί η NH_3 είναι βάση παρ' όλο που δεν διαθέτει οξυγόνο.
- Γιατί κάποια άλατα όταν διαλύονται στο νερό δημιουργούν όξινα διαλύματα (π.χ. NH_4Cl και $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$) και κάποια άλλα όταν διαλύονται στο νερό δημιουργούν βασικά διαλύματα (π.χ. KCN και Na_2CO_3).
- Γιατί κάποιες ενώσεις μπορούν να συμπεριφέρονται άλλοτε ως οξέα και άλλοτε ως βάσεις, ανάλογα με ποια ένωση αντιδρούν (π.χ. NaHCO_3).

6. Ποιες ενώσεις και υπό ποια προϋπόθεση χαρακτηρίζονται ως οξέα και ποιες ως βάσεις κατά Brønsted - Lowry; Ποιο το αποτέλεσμα της αντίδρασης μεταξύ ενός οξέος και μιας βάσης κατά Brønsted - Lowry;

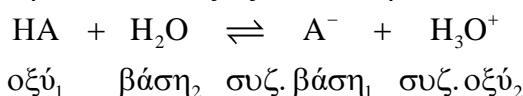
Οξέα κατά Brønsted - Lowry ονομάζονται οι ενώσεις ή τα ιόντα που μπορούν να δώσουν σε άλλες ουσίες ένα ή περισσότερα πρωτόνια (H^+).

Βάσεις κατά Brønsted - Lowry ονομάζονται οι ενώσεις ή τα ιόντα που μπορούν να πάρουν από άλλες ουσίες ένα ή περισσότερα πρωτόνια.

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

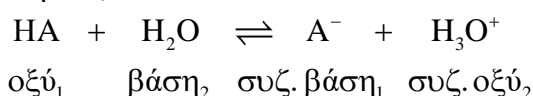
Ένα οξύ αποβάλλει πρωτόνιο (H^+) και μετατρέπεται σε βάση, τη συζυγή του βάση. Επίσης μια βάση δέχεται πρωτόνιο (H^+) και μετατρέπεται σε οξύ, το συζυγές της οξύ.

Με άλλα λόγια, κατά Brønsted - Lowry, στις αντιδράσεις οξέος - βάσης έχουμε μεταφορά ενός πρωτονίου (H^+), και δημιουργία μιας νέας βάσης και ενός νέου οξέος. Για παράδειγμα, για το ασθενές οξύ HA έχουμε:



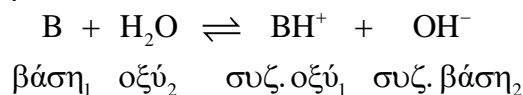
7. Ποια ζεύγη οξέων και βάσεων χαρακτηρίζονται ως συζυγή κατά Brønsted - Lowry;

Παρατηρώντας την αντίδραση:



Βλέπουμε ότι το οξύ HA αποδίδοντας ένα πρωτόνιο H^+ μετατρέπεται στο ανιόν A^- το οποίο είναι βάση και ονομάζεται συζυγής του βάση του HA .

Αντίστοιχα, στην αντίδραση



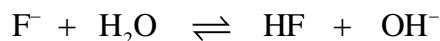
η βάση B λαμβάνοντας ένα πρωτόνιο H^+ μετατρέπεται στο κατιόν BH^+ το οποίο είναι οξύ και ονομάζεται συζυγές οξύ της B .

Γενικά, δύο ουσίες (ένωση και ιόν π.χ. $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$ ή ιόν και ένωση π.χ. $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ή ιόν και ιόν π.χ. $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$) που διαφέρουν κατά ένα πρωτόνιο (H^+) αποτελούν ένα συζυγές ζεύγος οξέος και βάσης.

8. Πώς γράφουμε τις αντιδράσεις των ιόντων με το νερό;

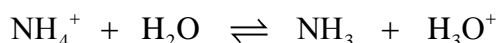
Υδρόλυση ενός ιόντος είναι η αντίδραση του ιόντος με το νερό η οποία παράγει το συζυγές οξύ και υδροξείδιο ή τη συζυγή βάση και οξώνιο.

Για ένα ιόν που είναι βάση κατά Brønsted - Lowry έχουμε την εξής αντίδραση υδρόλυσης:



βάση₁ οξύ₂ συζ.οξύ₁ συζ.βάση₂

Για ένα ιόν που είναι οξύ κατά Brønsted - Lowry έχουμε την εξής αντίδραση υδρόλυσης:

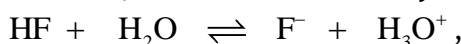


οξύ₁ βάση₂ συζ.βάση₁ συζ.οξύ₂

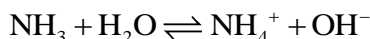
9. Ποια ουσίες χαρακτηρίζονται ως αμφιπρωτικές (ή αμφολύτες);

Κάποιες ουσίες άλλοτε δρουν ως οξέα και άλλοτε ως βάσεις, ανάλογα με την ουσία με την οποία αντιδρούν.

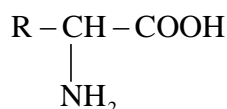
Για παράδειγμα, όταν διαλύσουμε στο νερό κάποιο οξύ (π.χ. HF), το νερό δέχεται πρωτόνιο, άρα το νερό είναι βάση κατά Brønsted - Lowry



ενώ αν διαλύσουμε στο νερό NH₃, το νερό δίνει πρωτόνιο, άρα το νερό είναι οξύ κατά Brønsted - Lowry



Επιπλέον, υπάρχουν ουσίες που στο μόριό τους έχουν μια όξινη ομάδα (που μπορεί να δώσει πρωτόνιο) και μια βασική ομάδα (που μπορεί να πάρει πρωτόνιο), όπως τα αμινοξέα



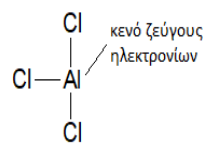
Όλες οι παραπάνω ουσίες που άλλοτε συμπεριφέρονται ως οξέα και άλλοτε ως βάσεις χαρακτηρίζονται ως αμφιπρωτικές ή αμφολύτες.

10. Υπάρχουν και άλλες αντιλήψεις σχετικά με τα οξέα και τις βάσεις;

Ναι. Σύμφωνα με τον Lewis:

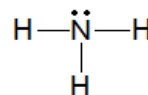
Οξύ: Κάθε ουσία που μπορεί να δεχτεί ζεύγος ηλεκτρονίων.

Για παράδειγμα, στο AlCl₃ το άτομο του Al έχει 6 εξωτερικά ηλεκτρόνια και προκειμένου να αποκτήσει οκτάδα ηλεκτρονίων, δέχεται ζεύγος ηλεκτρονίων, οπότε το AlCl₃ είναι οξύ κατά Lewis.



Βάση: Κάθε ουσία που μπορεί να δώσει ζεύγος ηλεκτρονίων.

Για παράδειγμα, η αμμωνία (NH₃) με τύπο μπορεί να δώσει το μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων του αζώτου και να δράσει ως βάση κατά Lewis.



Ημερομηνία τροποποίησης: 1/3/2019

Επιμέλεια: Πάγκαλος Σπύρος - Χαρίτος Κωνσταντίνος
 Επιστημονικός έλεγχος: Αποστολόπουλος Κωνσταντίνος - Γιαλούρης Παρασκευάς

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο: ΟΞΕΑ - ΒΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

ΕΝΟΤΗΤΑ 5.2: ΙΟΝΤΙΣΜΟΣ ΟΞΕΩΝ - ΒΑΣΕΩΝ

ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Τι ονομάζουμε βαθμό ιοντισμού ενός ηλεκτρολύτη;

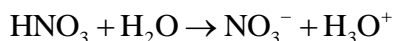
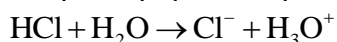
Βαθμός ιοντισμού ενός ηλεκτρολύτη (α) ορίζεται ως το πηλίκο του αριθμού των mol που ιοντίζονται προς το συνολικό αριθμό των mol του ηλεκτρολύτη που διαλύονται στον διαλύτη και εκφράζει την απόδοση της αντίδρασης ιοντισμού του ηλεκτρολύτη στο διαλύτη (νερό).

Ο βαθμός ιοντισμού εξαρτάται από:

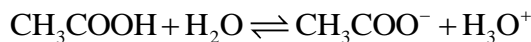
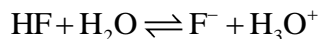
- Τη φύση του ηλεκτρολύτη
- Τη φύση του διαλύτη
- Τη θερμοκρασία
- Τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη
- Την επίδραση κοινού ιόντος.

2. Σε ποιες κατηγορίες διακρίνουμε τα οξέα και τις βάσεις με βάση το βαθμό ιοντισμού τους;

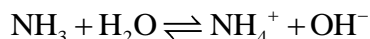
Τα οξέα που ιοντίζονται πλήρως στο νερό ονομάζονται ισχυρά. Ισχυρά οξέα είναι τα HCl, HBr, HI, HNO₃, HClO₄ και το H₂SO₄ στον πρώτο του ιοντισμό. Η χημική εξίσωση του ιοντισμού τους είναι μονόδρομη αντίδραση, για παράδειγμα



Τα οξέα που ιοντίζονται μερικώς στο νερό ονομάζονται ασθενή. Ασθενή είναι όλα τα υπόλοιπα οξέα που θα συναντήσουμε, όπως HF, HCN, HNO₂, HClO, HClO₂, HClO₃, CH₃COOH, H₂S, και H₃PO₄ κ.ά. Η χημική εξίσωση του ιοντισμού τους είναι αμφίδρομη αντίδραση.

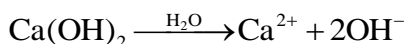
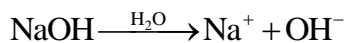


Οι βάσεις που ιοντίζονται μερικώς στο νερό ονομάζονται ασθενείς. Για παράδειγμα, η αμμωνία (NH₃) και οι αμίνες (π.χ. CH₃NH₂) είναι ασθενείς βάσεις.



Παρατήρηση:

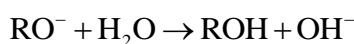
Ισχυρές βάσεις είναι τα υδροξείδια των μετάλλων NaOH, KOH, Ca(OH)₂ και Ba(OH)₂, τα οποία είναι ευδιάλυτα στο νερό και όπως όλες οι ιοντικές ενώσεις δίστανται πλήρως. Η χημική εξίσωση της διάστασής τους είναι μονόδρομη αντίδραση.



Επισημαίνεται ότι ισχυρή βάση είναι και το υδροξείδιο του λιθίου LiOH , αν και δεν αναφέρεται στο σχολικό βιβλίο.

Τα υπόλοιπα υδροξείδια των μετάλλων π.χ. Mg(OH)_2 ή Al(OH)_3 διαλύονται ελάχιστα στο νερό, άρα παρ' όλο που δίστανται πλήρως δεν είναι ικανά να δημιουργήσουν διαλύματα με υψηλή συγκέντρωση υδροξειδίου ($[\text{OH}^-]$).

Ισχυρές βάσεις είναι, επίσης, και ορισμένα ιόντα όπως: O^{2-} (προέρχεται από τη διάλυση οξειδίου π.χ. Na_2O στο νερό), RO^- , NH_2^- , $\text{RC}\equiv\text{C}^-$.

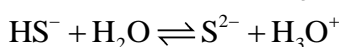
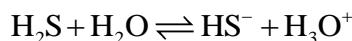


3. Σε ποιες κατηγορίες διακρίνουμε τα οξέα και τις βάσεις ανάλογα με των αριθμό πρωτονίων που δίνουν ή παίρνουν ανά μόριο;

Τα οξέα ανάλογα με τον αριθμό των πρωτονίων που μπορούν να δώσουν διακρίνονται σε:

Μονοπρωτικά: Τα οξέα αυτά δίνουν ένα H^+ ανά μόριο, οπότε ιοντίζονται σε ένα βήμα, όπως το HCl και το CH_3COOH .

Διπρωτικά: Τα οξέα αυτά δίνουν δύο H^+ ανά μόριο, άρα ιοντίζονται σε δύο βήματα, όπως το H_2S



Τριπρωτικά: Τα οξέα που δίνουν τρία H^+ ανά μόριο, άρα ιοντίζονται σε τρία βήματα, όπως το H_3PO_4 .

Αντίστοιχη διάκριση υπάρχει και για τις βάσεις. Για παράδειγμα, το NaOH και η NH_3 είναι μονοπρωτικές (ή μονόξινες βάσεις), ενώ το Ca(OH)_2 είναι διπρωτική (ή δισόξινη βάση).

4. Από ποιούς παράγοντες καθορίζεται η ισχύς ενός οξέος;

Είδαμε σε προηγούμενη ενότητα ότι δεν είναι όλα τα οξέα το ίδιο ισχυρά και μέτρο της ισχύος τους είναι η σταθερά ιοντισμού.

Η ισχύς ενός οξέος καθορίζεται από το πόσο εύκολα απομακρύνεται το πρωτόνιο από το δεσμό $\text{H}-\text{X}$ του οξέος.

Σε πρώτο επίπεδο, η ισχύς ενός οξέος καθορίζεται κυρίως από το είδος του ατόμου, που συγκρατεί το υδρογόνο και συγκεκριμένα:

α) από την ηλεκτραρνητικότητα και β) το μέγεθος αυτού.

Σε δεύτερο επίπεδο εξαρτάται από την επίδραση ατόμων ή ομάδων που είναι γειτονικές στο δεσμό $\text{H}-\text{X}$.

5. Πως μεταβάλλεται η ισχύς των οξέων και των βάσεων που σχηματίζουν τα στοιχεία μιας περιόδου;

Για μια δεδομένη περίοδο του περιοδικού πίνακα τον κύριο ρόλο στην ισχύ των ηλεκτρολυτών παίζει η ηλεκτραρνητικότητα του ατόμου που συγκρατεί το υδρογόνο (αφού το μέγεθος των στοιχείων δεν μεταβάλλεται σημαντικά).

Έτσι σε μια περίοδο, η ισχύς των οξέων (δηλαδή των υδρογονούχων ομοιοπολικών ενώσεων των στοιχείων αυτής της περιόδου) αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά, καθώς αυξάνεται η ηλεκτραρνητικότητα του στοιχείου X που ενώνεται με το H . Αυτό συμβαίνει επειδή 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^+ .

Για παράδειγμα, αν θεωρήσουμε τη δεύτερη περίοδο του Περιοδικού Πίνακα, η ισχύς των οξέων αυξάνεται κατά τη σειρά: $H-CH_3 < H-NH_2 < H-OH < H-F$.

Με ανάλογο σκεπτικό ο βασικός χαρακτήρας των υδρογονούχων ενώσεων μιας περιόδου θα αυξάνεται από δεξιά προς τα αριστερά.

6. Πως μεταβάλλεται η ισχύς των οξέων και των βάσεων που σχηματίζουν τα στοιχεία μιας ομάδας ;

Σε μια δεδομένη ομάδα του περιοδικού πίνακα, τον κύριο ρόλο στην ισχύ των ηλεκτρολυτών παίζει η ατομική ακτίνα του ατόμου που συγκρατεί το υδρογόνο.

Έτσι, σε μια ομάδα η ισχύς των οξέων αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω, κατά την ίδια σειρά που αυξάνεται η ατομική ακτίνα στοιχείου X που ενώνεται με το H . Αυτό δικαιολογείται επειδή καθώς μεγαλώνει η ατομική ακτίνα του X , ο δεσμός $H-X$ εξασθενεί, με αποτέλεσμα ευκολότερα να αποσπάται το H^+ .

Για παράδειγμα η ισχύς των υδραλογόνων ακολουθεί τη σειρά: $HF < HCl < HBr < HI$.

Με ανάλογο σκεπτικό ο βασικός χαρακτήρας των υδρογονούχων ενώσεων μιας περιόδου θα αυξάνεται από κάτω προς τα πάνω.

Έτσι για παράδειγμα, η ισχύς των βάσεων των στοιχείων της 15^{ης} ομάδας του Περιοδικού Πίνακα σε υδατικό διάλυμα ακολουθεί τη σειρά $NH_3 > PH_3 > AsH_3 > SbH_3 > BiH_3$, καθώς με αυτή τη σειρά μειώνεται η ατομική ακτίνα του στοιχείου X που ενώνεται με το H .

Παρατήρηση:

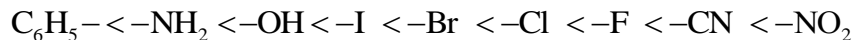
Σωστότερη διατύπωση είναι η εξής: Καθώς με αυτή τη σειρά αυξάνεται η ικανότητα των στοιχείων να δεσμεύσουν ένα H^+ .

7. Τι είναι το επαγωγικό φαινόμενο;

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.

8. Τι είναι το -I επαγωγικό φαινόμενο και πώς επηρεάζει την ισχύ των οξέων;

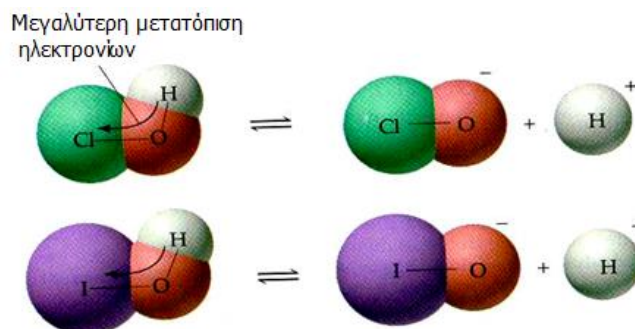
Οι υποκαταστάτες (άτομα ή ομάδες ατόμων) που έλκουν ηλεκτρόνια (είναι πολύ ηλεκτραρνητικά άτομα π.χ. αλογόνα, ή είναι ομάδες που περιέχουν πολύ ηλεκτραρνητικά άτομα π.χ. $-\text{NO}_2$) προκαλούν το -I επαγωγικό φαινόμενο. Η σειρά αύξησης του -I επαγωγικού φαινομένου για μια σειρά υποκαταστατών είναι:



Η παρουσία ατόμου ή ομάδας με -I επαγωγικό φαινόμενο κοντά στο δεσμό $\text{H}-\text{X}$ τον πολώνει εντονότερα, με αποτέλεσμα να αποσπάται ευκολότερα το H^+ , δηλαδή αυξάνει την ισχύ του οξέος.

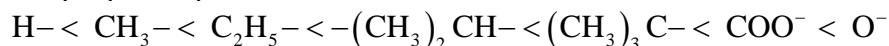
Για παράδειγμα ας συγκρίνουμε τα οξέα HClO (με συντακτικό τύπο $\text{H}-\text{O}-\text{Cl}$) και HIO (με συντακτικό τύπο $\text{H}-\text{O}-\text{I}$), στα οποία το υδρογόνο ενώνεται με το ίδιο ηλεκτραρνητικό άτομο, δηλαδή το οξυγόνο. Όπως φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί, στο μόριο του HClO , το άτομο του χλωρίου, ως πιο ηλεκτραρνητικό, θα έλκει τα ηλεκτρόνια περισσότερο απ' ό,τι το άτομο του ιωδίου στο μόριο του

HIO . Αυτό θα έχει ως συνέπεια να ενισχύεται η πόλωση του δεσμού $\overset{\delta+}{\text{H}}-\overset{\delta-}{\text{O}}$, άρα να εξασθενεί περαιτέρω ο δεσμός υδρογόνου-οξυγόνου και το άτομο του υδρογόνου να αποσπάται ευκολότερα ως H^+ . Γι' αυτό, το HClO είναι ισχυρότερο οξύ από το HIO .



9. Τι είναι +I επαγωγικό φαινόμενο και πώς επηρεάζει την ισχύ των βάσεων;

Οι υποκαταστάτες που απωθούν τα ηλεκτρόνια, όπως μέταλλα, αλκύλια, $-\text{COO}^-$, $-\text{O}^-$, προκαλούν το +I επαγωγικό φαινόμενο. Η σειρά αύξησης του +I επαγωγικού φαινομένου για μια σειρά υποκαταστατών είναι:



Το +I επαγωγικό φαινόμενο, προσδίδει στη βάση μεγαλύτερη ικανότητα να έλκει πρωτόνια (H^+), οπότε η ισχύς της βάσης αυξάνεται.

Για παράδειγμα ας συγκρίνουμε τις βάσεις μεθυλαμίνη CH_3NH_2 (CH_3-NH_2) και αμμωνία NH_3 ($\text{H}-\text{NH}_2$). Η παρουσία του υποκαταστάτη CH_3- που απωθεί ηλεκτρόνια ισχυρότερα από το $\text{H}-$ θα έχει ως συνέπεια την αύξηση του αρνητικού φορτίου στο άτομο του αζώτου, το οποίο θα έλκει πιο έντονα τα κατιόντα υδρογόνου με αποτέλεσμα την αύξηση της ισχύος της βάσης. Γι' αυτό η CH_3NH_2 είναι ισχυρότερη βάση της NH_3 .

Παρατηρήσεις:

1) Εύλογο είναι ότι το $-I$ επαγωγικό φαινόμενο μειώνει την ισχύ των βάσεων. Αντίστοιχα (ερώτηση 8), το $+I$ μειώνει την ισχύ των οξέων. Γενικά όταν η παρουσία ένας υποκαταστάτη ενισχύει την ισχύ των οξέων τότε μειώνει την ισχύ των βάσεων και αντιστρόφως.

2) Σε ασκήσεις όπου ζητείται σύγκριση οξέων ή βάσεων που είναι σε ιοντική μορφή, μερικές φορές είναι ευκολότερο να μελετάμε το αντίστοιχο ουδέτερο μόριο συζυγούς οξέος ή βάσεως και να κάνουμε αναγωγή στο συζυγές ιόν.

Ημερομηνία τροποποίησης: 14/4/2020

Επιμέλεια: Πάγκαλος Σπύρος - Χαρίτος Κωνσταντίνος

Επιστημονικός έλεγχος: Αποστολόπουλος Κωνσταντίνος - Γιαλούρης Παρασκευάς

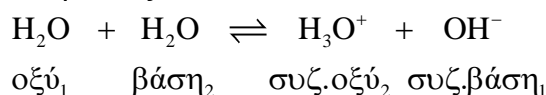
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο: ΟΞΕΑ - ΒΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

ΕΝΟΤΗΤΑ 5.3: ΙΟΝΤΙΣΜΟΣ ΟΞΕΩΝ, ΒΑΣΕΩΝ ΚΑΙ ΝΕΡΟΥ - pH

ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Ποιες παρατηρήσεις μας οδήγησαν στην αντίδραση ιοντισμού (αυτοϊοντισμού) του νερού; Τι επιπτώσεις έχει η αντίδραση αυτή στο καθαρό νερό; Ποια η σταθερά ιοντισμού του νερού K_w ; Πώς επηρεάζεται η τιμή της K_w από την θερμοκρασία;

Το καθαρό νερό διαπιστώθηκε ότι εμφανίζει μια πάρα πολύ μικρή αγωγιμότητα η οποία οφείλεται στην πάρα πολύ μικρή συγκέντρωση τόσο οξωνίου, όσο και υδροξειδίου. Τα ιόντα αυτά προέρχονται από τον ιοντισμό (αυτοϊοντισμό) του νερού, σύμφωνα με τη χημική εξίσωση



Η σταθερά της παραπάνω ισορροπίας θα είναι: $K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$. Όμως, στους

25 °C στο καθαρό νερό η συγκέντρωση του νερού είναι σταθερή. 1 L νερού έχει

μάζα 1000 g, άρα: $[\text{H}_2\text{O}] = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{V} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_r \cdot V} = \frac{1000}{18 \cdot 1\text{L}} = 55,5 \text{ M}$. Ενσωματώνοντας

την σταθερή συγκέντρωση του νερού στην K_c καταλήγουμε στη σχέση

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

Έχει αποδειχθεί ότι στο καθαρό νερό και σε θερμοκρασία 25° C η συγκέντρωση των H_3O^+ και OH^- είναι, 10^{-7} M οπότε η σταθερά ιοντισμού του νερού είναι $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \Rightarrow K_w = 10^{-7} \cdot 10^{-7} \Rightarrow K_w = 10^{-14}$ (1).

Προσοχή.

- 1) Στο καθαρό νερό ισχύει $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$, σε οποιαδήποτε θερμοκρασία.
- 2) Γενικότερα, όταν σε ένα διάλυμα ισχύει $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$, το διάλυμα χαρακτηρίζεται ως ουδέτερο. Αν
- 3) Αν $[\text{H}_3\text{O}^+] \neq [\text{OH}^-]$ το διάλυμα δεν είναι ουδέτερο, αλλά περιέχει οξύ ή βάση.
- 4) Στα αραιά υδατικά διαλύματα η συγκέντρωση του νερού θεωρείται, κατά προσέγγιση, ίση με 55,5 M, άρα η σχέση $K_w = 10^{-14}$ ισχύει όχι μόνο στο καθαρό νερό αλλά και σε όλες τις εκφράσεις του νόμου της χημικής ισορροπίας των αραιών υδατικών διαλυμάτων, στους 25 °C. Ως εκ τούτου, έχουμε:
 - Σε αραιό υδατικό διάλυμα οξέος: $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7}$ και $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$
 - Σε αραιό υδατικό διάλυμα βάσης: $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7}$ και $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$
 - Σε όλες τις περιπτώσεις ισχύει η σχέση $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$.

2. Τι είναι το pH και το pOH;

Στα περισσότερα υδατικά διαλύματα η συγκέντρωση των οξωνίων εμφανίζει μικρές τιμές οπότε για την πιο εύληπτη περιγραφή τους επινοήθηκε η έννοια του pH. Το pH είναι ένας άλλος τρόπος έκφρασης της συγκέντρωσης των οξωνίων και ορίζεται ως εξής: $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$

Στο καθαρό νερό στους 25°C όπου $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ M}$ το pH είναι ίσο με 7. Γνωρίζοντας το pH ενός διαλύματος μπορούμε να προσδιορίσουμε την $[\text{H}_3\text{O}^+]$ και αντίστροφα.

Ανάλογα ορίζεται και το pOH, ως $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$

Στο καθαρό νερό στους 25° C όπου $[\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$ το pOH είναι ίσο επίσης με 7.

Στο καθαρό νερό και στα αραιά υδατικά διαλύματα στους 25° C ισχύει $K_w = 10^{-14}$ και $\boxed{\text{pH} + \text{pOH} = 14}$

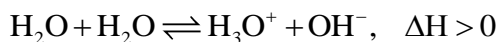
$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \Rightarrow -\log[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = -\log 10^{-14} \Rightarrow$$

$$-\log[\text{H}_3\text{O}^+] - \log[\text{OH}^-] = -\log 10^{-14} \Rightarrow \boxed{\text{pH} + \text{pOH} = 14}$$

Όπως θα δούμε παρακάτω, στα υδατικά διαλύματα, με θερμοκρασία 25 °C, οι τιμές pH κυμαίνονται μεταξύ 0 έως 14 ανάλογα με τη φύση και τη συγκέντρωση του διαλύματος,

3. Πώς επηρεάζεται η τιμή της K_w και του pH με την θερμοκρασία;

Η K_w , όπως όλες οι σταθερές ισορροπίας, μεταβάλλεται μόνο με τη θερμοκρασία. Με δεδομένο ότι όλες οι αντιδράσεις ιοντισμού είναι ενδόθερμες



προκύπτει ότι η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί την ισορροπία αυτοϊοντισμού του νερού προς τα δεξιά αυξάνοντας και την τιμή της K_w . Ενδεικτικές τιμές της K_w σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

θ (°C)	K_w	pH
0	$0,1 \cdot 10^{-14}$	7,5
25	$1,0 \cdot 10^{-14}$	7,0
50	$5,5 \cdot 10^{-14}$	6,6

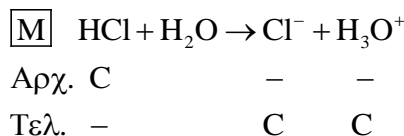
Γίνεται φανερό ότι σε θερμοκρασία < 25 °C οι συγκεντρώσεις των H_3O^+ και των OH^- θα είναι μικρότερες από 10^{-7} M και το pH του νερού θα είναι μεγαλύτερο από 7. Για παράδειγμα, στους 0 °C έχουμε $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7,5}$ και $\text{pH} = \text{pOH} = 7,5$.

Αντίστοιχα σε θερμοκρασία > 25 °C οι συγκεντρώσεις των H_3O^+ και των OH^- θα είναι μεγαλύτερες από 10^{-7} M , και το pH του νερού θα είναι μικρότερο από 7. Για παράδειγμα, στους 50 °C έχουμε $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-6,6}$ και $\text{pH} = \text{pOH} = 6,6$.

4. Ποιες τιμές παίρνει το pH αν διαλύσουμε στο νερό ένα ισχυρό οξύ;

Τα ισχυρά οξέα όταν διαλυθούν στο νερό ιοντίζονται πλήρως:

Για παράδειγμα, έστω διάλυμα HCl με αρχική συγκέντρωση C M, τότε η συγκέντρωση οξωνίων είναι επίσης C M.



Στο διάλυμα φυσικά υπάρχουν οξόνια που προέρχονται και από τον αυτοϊοντισμό του νερού. Όμως, για τις συνήθεις συγκεντρώσεις των διαλυμάτων που χρησιμοποιούμε στο εργαστήριο ($C > 10^{-6}$) η συνεισφορά του αυτοϊοντισμού του νερού σε $[\text{H}_3\text{O}^+]$ μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα. Άρα στο διάλυμα ισχύει:

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

Γνωρίζοντας δηλαδή την συγκέντρωση του ισχυρού οξέος γνωρίζουμε και το pH του διαλύματος του.

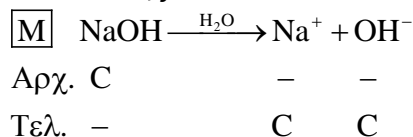
Από τα παραπάνω εξάγονται και τα εξής συμπεράσματα:

- Το pH αποτελεί μέτρο της οξύτητας των διαλυμάτων.
- Τα διαλύματα των οξέων έχουν πάντα $\text{pH} < 7$, στους 25°C .
- Όσο μικρότερη είναι η τιμή του pH τόσο πιο όξινο είναι το διάλυμα.
- Όσο πυκνότερο το διάλυμα του ισχυρού οξέος τόσο μικρότερο το pH του διαλύματος. Για παράδειγμα, ένα διάλυμα HCl με συγκέντρωση 0,1 M έχει $\text{pH}=1$ και ένα διάλυμα HCl με συγκέντρωση 0,01 M έχει $\text{pH}=2$.

5. Ποιες τιμές παίρνει το pH αν διαλύσουμε στο νερό μια ισχυρή βάση;

Οι ισχυρές βάσεις όταν διαλυθούν στο νερό δίστανται πλήρως.

Για παράδειγμα, έστω διάλυμα NaOH με αρχική συγκέντρωση C M, τότε η συγκέντρωση υδροξειδίου είναι επίσης C M.



Η συνεισφορά του αυτοϊοντισμού του νερού σε $[\text{OH}^-]$, για τις συνήθεις συγκεντρώσεις των διαλυμάτων που χρησιμοποιούμε στο εργαστήριο ($C > 10^{-6}$), μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα. Άρα στο διάλυμα ισχύει: $[\text{OH}^-] = C \Rightarrow \text{pOH} = -\log C$.

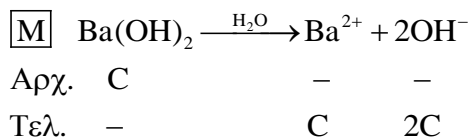
Επίσης, $\text{pH} = \text{pK}_w - \text{pOH}$.

Από τα παραπάνω εξάγονται τα εξής συμπεράσματα, στους 25°C :

- Το pOH αποτελεί μέτρο της βασικότητας των διαλυμάτων
- Το pH αποτελεί μέτρο της βασικότητας των διαλυμάτων, μέσω της σχέσης $\text{pH} + \text{pOH} = 14$
- Τα διαλύματα των βάσεων έχουν πάντα $\text{pH} > 7$.
- Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του pH τόσο πιο βασικό είναι το διάλυμα.
- Όσο πυκνότερο είναι διάλυμα της ισχυρής βάσης τόσο μεγαλύτερο το pH του διαλύματος. Για παράδειγμα, ένα διάλυμα NaOH με συγκέντρωση 0,1 M έχει $\text{pH}=13$ και ένα διάλυμα NaOH με συγκέντρωση 0,001 M έχει $\text{pH}=11$.

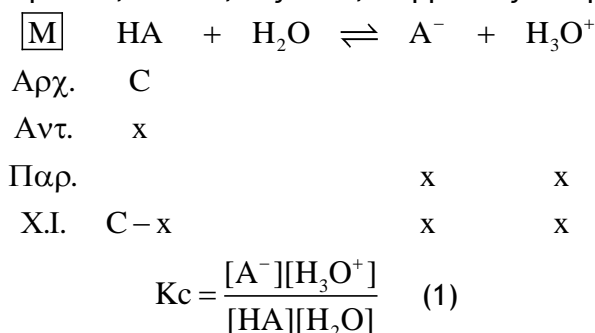
Προσοχή στη γραφή διάστασης των διπρωτικών/δισόξινων βάσεων.

Για παράδειγμα, έστω διάλυμα $\text{Ba}(\text{OH})_2$ με αρχική συγκέντρωση $C \text{ M}$, τότε η συγκέντρωση υδροξειδίου είναι $2C \text{ M}$.



6. Ποιες τιμές παίρνει το pH αν διαλύσουμε στο νερό ένα ασθενές οξύ ή μια ασθενής βάση;

Στα διαλύματα των ασθενών ηλεκτρολυτών για να προσδιορίσουμε το βαθμό ιοντισμού τους και το pH που δημιουργούν, πέρα από την αρχική συγκέντρωση του ασθενούς οξέος ή της βάσης απαιτείται και η γνώση της σταθεράς ιοντισμού του συγκεκριμένου ηλεκτρολύτη. Από την εξίσωση ισορροπίας έχουμε:



Όπως ήδη αναφέρθηκε στα αραιά διαλύματα ισχύει $[\text{H}_2\text{O}] \approx \text{σταθερή} = 55,5 \text{ M}$,

οπότε η (1) μετασχηματίζεται στην $K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$.

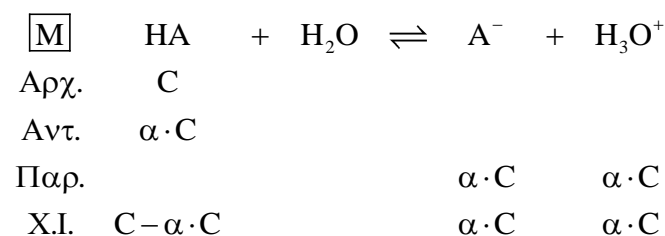
Η K_a ονομάζεται σταθερά ιοντισμού ασθενούς οξέος και με βάση το πινακάκι γίνεται

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \Rightarrow K_a = \frac{x^2}{C-x} \quad (2)$$

Βρίσκοντας το x προσδιορίζουμε το pH του διαλύματος και το βαθμό ιοντισμού του ασθενούς οξέος.

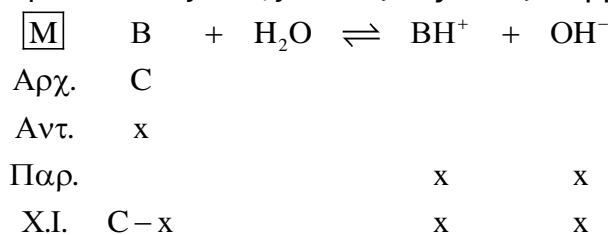
Το παραπάνω πινακάκι μεταβολών συγκεντρώσεων μπορεί να γραφεί και μέσω του

βαθμού ιοντισμού α , αξιοποιώντας τη σχέση $\alpha = \frac{x}{C} \Rightarrow x = \alpha \cdot C \quad (3)$.



Οπότε, $K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \Rightarrow K_a = \frac{\alpha^2 \cdot C^2}{C(1-\alpha)} \Rightarrow K_a = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1-\alpha} \quad (4)$

Αντίστοιχα για διάλυμα ασθενούς βάσης από την εξίσωση ισορροπίας έχουμε:



$$K = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B][H_2O]} \quad (5)$$

Η οποία μετασχηματίζεται στην $K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$.

Η K_b ονομάζεται σταθερά ιοντισμού ασθενούς βάσεως και με βάση το πινακάκι γίνεται:

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \Rightarrow K_b = \frac{x^2}{C-x} \quad (6)$$

Βρίσκοντας το x προσδιορίζουμε το pH του διαλύματος και το βαθμό ιοντισμού της ασθενούς βάσης.

Επίσης, $K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \Rightarrow K_b = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1-\alpha} \quad (7)$

Οι εξισώσεις (2), (4), (6) και (7) είναι δευτεροβάθμιες και απαιτούν μια μαθηματική επεξεργασία για να λυθούν.

Στα περισσότερα διαλύματα ασθενών ηλεκτρολυτών ισχύει ότι $C-x \approx C$ (8) οπότε οι (2) και (6) μεταπίπτουν στις πολύ απλούστερες:

$$K_a = \frac{x^2}{C} \Rightarrow x = \sqrt{K_a \cdot C} \quad (9) \quad \text{και} \quad K_b = \frac{x^2}{C} \Rightarrow x = \sqrt{K_b \cdot C} \quad (10)$$

Επίσης, ισχύει ότι $1-\alpha \approx 1$ (11) οπότε οι (4) και (7) μεταπίπτουν στις

$$K_a = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1} \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}} \quad (12) \quad \text{και} \quad K_b = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1} \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C}} \quad (13)$$

Προσοχή.

Οι προσεγγίσεις (8) και (11) πρέπει να ελέγχονται πριν γίνουν ή να επιβεβαιώνονται αφού γίνουν με βάση τις ευρεθείσες τιμές.

Για τον έλεγχό τους, σε κάθε περίπτωση, χρησιμοποιούνται οι σχέσεις:

$$\alpha \leq 0,1 \quad (13) \quad \text{και} \quad \text{από αυτήν μέσω της (4) απορρέει} \quad \frac{K_{a \text{ ή } b}}{C} \leq 10^{-2} \quad (14)$$

Η σχέση (13), δεδομένου ότι $\alpha_{\max} = 1$, μπορεί στο πλαίσιο της Γ' Λυκείου να χρησιμοποιηθεί γενικότερα όταν συγκρίνουμε δύο τιμές. Με άλλα λόγια, αν μία τιμή είναι 10 ή περισσότερες φορές μικρότερη από μία άλλη, τότε η πρώτη μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα σε σχέση με τη δεύτερη.

7. Ποιός είναι ο νόμος αραιώσης του Ostwald;

Ο νόμος αραιώσης του Ostwald λέει ότι ο βαθμός ιοντισμού ενός ασθενούς μονοπρωτικού οξέος ή μιας ασθενούς μονοπρωτικής βάσης αυξάνεται με την αραιώση του υδατικού διαλύματός του. Η μαθηματική διατύπωση του νόμου του Ostwald είναι οι σχέσεις (4) και (7), οι οποίες αναφέρθηκαν στο προηγούμενο ερώτημα, δηλαδή οι σχέσεις:

$$K_a = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha} \quad \text{και} \quad K_b = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha}$$

Αν μάλιστα ισχύουν οι προσεγγίσεις μεταπίπτουν στις :

$$K_a = \alpha^2 C \quad \text{και} \quad K_b = \alpha^2 C$$

Από τις τελευταίες σχέσεις γίνεται φανερό ότι τα μεγέθη α και C μεταβάλλονται σε αντίστροφη κατεύθυνση (όταν μεγαλώνει το ένα μικραίνει το άλλο, αφού το γινόμενο $\alpha^2 C$ είναι σταθερό), άρα όσο αραιώνουμε το διάλυμα ενός ασθενούς οξέος ή βάσης, σε σταθερή θερμοκρασία, ο βαθμός ιοντισμού του αυξάνεται.

Παρατήρηση:

Από τη σχέση $x = [H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot C}$ γίνεται φανερό ότι τα μεγέθη x και C μεταβάλλονται στην ίδια κατεύθυνση (όταν μεγαλώνει το ένα μεγαλώνει και το άλλο), άρα όσο αραιώνουμε ένα διάλυμα ασθενούς οξέος, τόσο ελαττώνεται η $[H_3O^+]$, άρα αυξάνεται το pH. Επισημαίνεται ότι με την αραιώση το pH αυξάνεται τείνοντας προς την τιμή 7, στους 25 °C.

Από τη σχέση $x = [OH^-] = \sqrt{K_b \cdot C}$ γίνεται φανερό ότι όσο αραιώνουμε ένα διάλυμα ασθενούς βάσεως, τόσο ελαττώνεται η $[OH^-]$, άρα αυξάνεται το pOH και μειώνεται το pH. Επισημαίνεται ότι με την αραιώση το pH μειώνεται τείνοντας προς την τιμή 7, στους 25 °C.

8. Πως συμπεριφέρονται τα άλατα όταν διαλύονται στο νερό;

Τα άλατα είναι ιοντικές ενώσεις και όταν διαλύονται στο νερό διίστανται και δίνουν ιόντα.

Πριν μελετήσουμε τη συμπεριφορά των αλάτων στο νερό καλό είναι θυμηθούμε τα ιόντα που δεν υδρολύονται.

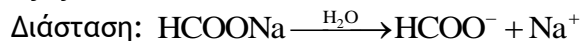
Είναι τα θετικά ιόντα των μετάλλων που προέρχονται από τις ισχυρές βάσεις, δηλαδή Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} και τα αρνητικά ιόντα που προέρχονται από τον ιοντισμό των ισχυρών οξέων, δηλαδή Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- .

Σε γενικές γραμμές, τα άλατα ανάλογα με τη συμπεριφορά τους στο νερό μπορούν να ομαδοποιηθούν ως εξής:

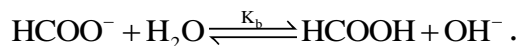
Τύπος άλατος	Παράδειγμα	Ιόντα που υφίστανται υδρόλυση	pH υδατικού διαλύματος (25 °C)
Κατιόν από ισχυρή βάση και ανιόν από ισχυρό οξύ	$NaCl$, $Ca(NO_3)_2$, KBr , $BaCl_2$	Κανένα	= 7
Κατιόν από ισχυρή βάση και ανιόν από ασθενές οξύ	CH_3COONa , KNO_2	Το ανιόν	> 7
Κατιόν από ασθενή βάση και ανιόν από ισχυρό οξύ	NH_4NO_3 , CH_3NH_3Cl	Το κατιόν	< 7

Κατιόν από ασθενή βάση και ανιόν από ασθενές οξύ	NH_4NO_2 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NH_4CN	Ανιόν και κατιόν	< 7 αν $K_a > K_b$ $= 7$ αν $K_a = K_b$ > 7 αν $K_a < K_b$
--	---	------------------	--

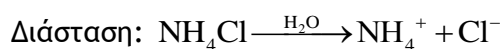
• Τα άλατα που περιέχουν ανιόν που προέρχεται από ασθενές οξύ και κατιόν που προέρχεται από ισχυρή βάση, όπως το μυρμηκικό νάτριο (HCOONa) δρουν ως εξής:



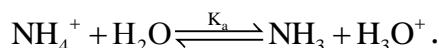
Υδρόλυση: Το Na^+ δεν υδρολύεται. Αντίθετα όμως το HCOO^- , ως ασθενής βάση (συζυγής βάση του οξέος HCOOH), υδρολύεται ως εξής:



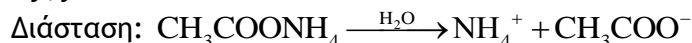
• Τα άλατα που περιέχουν κατιόν που προέρχεται από ασθενή βάση και ανιόν που προέρχεται από ισχυρό οξύ, όπως το χλωριούχο αμμώνιο (NH_4Cl), δρουν ως εξής:



Υδρόλυση: Το Cl^- δεν υδρολύεται, ενώ το NH_4^+ , ως ασθενές οξύ (συζυγές της βάσης NH_3), υδρολύεται ως εξής:



• Άλατα που περιέχουν κατιόν που προέρχεται από ασθενή βάση και ανιόν που προέρχεται από ασθενές οξύ, όπως το οξικό αμμώνιο ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) δρουν ως εξής:



Για τα άλατα αυτά μπορούμε να εκτιμήσουμε τι pH θα δημιουργήσουν όταν διαλυθούν στο νερό, αν γνωρίζουμε τις τιμές των σταθερών K_a και K_b .

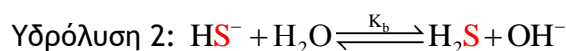
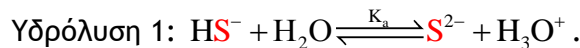
i) Αν $K_a > K_b$, θα προκύψει όξινο διάλυμα.

ii) Αν $K_a < K_b$, θα προκύψει βασικό διάλυμα.

iii) Αν $K_a = K_b$, θα προκύψει ουδέτερο διάλυμα.

Παρατήρηση:

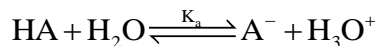
Ορισμένα άλατα πολυπρωτικών οξέων έχουν σύνθετη συμπεριφορά, για παράδειγμα το όξινο θειούχο νάτριο (NaHS).



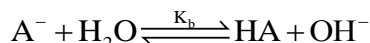
Για τα άλατα αυτά μπορούμε να εκτιμήσουμε τι pH θα δημιουργήσουν όταν διαλυθούν στο νερό, αν γνωρίζουμε τις τιμές των σταθερών K_a και K_b .

9. Ποια η σχέση μεταξύ K_a και K_b συζυγών οξέων και βάσεων;

Έστω υδατικό διάλυμα ασθενούς οξέος HA .



Το παραγόμενο ανιόν A^- υδρολύεται:



Το pH του διαλύματος προφανώς το καθορίζει η πρώτη αντίδραση γιατί η συγκέντρωση $[A^-]$ που παράγεται από την πρώτη ισορροπία είναι πολύ μικρότερη της $[HA]$.

Παρ' όλα αυτά στο διάλυμα αυτό ισχύουν οι σχέσεις

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} \text{ και } K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

Πολλαπλασιάζοντας τις δύο εξισώσεις κατά μέλη προκύπτει:

$$K_a \cdot K_b = [H_3O^+][OH^-] \Rightarrow K_a \cdot K_b = K_w$$

Η σχέση σημαίνει ότι όσο μεγαλύτερη K_a έχει ένα οξύ τόσο πιο ισχυρό είναι και τόσο πιο ασθενής είναι η συζυγής του βάση, και αντιστρόφως. Για παράδειγμα,

- Το ασθενές οξύ HCN έχει $K_a = 10^{-10}$ στους 25° C, άρα η συζυγής του βάση CN^- έχει $K_b = 10^{-4}$, στην ίδια θερμοκρασία.
- Το ισχυρό οξύ HI έχει $K_a = 10^6$ στους 25° C, άρα η συζυγής του βάση I^- έχει $K_b = 10^{-20}$ (δεν υδρολύεται).
- Η ασθενής βάση NH_3 έχει $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$ στους 25 °C, άρα το συζυγές οξύ της, δηλαδή το ιόν NH_4^+ έχει $K_a = \frac{1}{1,8} \cdot 10^{-9}$, στην ίδια θερμοκρασία.

Πίνακας με τις σταθερές ιοντισμού χαρακτηριστικών οξέων/βάσεων, στους 25 °C, από τον οποίο φαίνεται η σχετικής ισχύς τους

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^-	$3,1 \cdot 10^1$

Ισχυρά οξέα (στην κορυφή του πίνακα)
 Ασθενή οξέα (στην βάση του πίνακα)
 Η ισχύς αυξάνεται (στην κορυφή)
 Η ισχύς αυξάνεται (στην βάση)
 Ιόντα που δεν υδρολύονται και δεν επηρεάζουν το pH (στην κορυφή)
 Ασθενείς βάσεις (στην βάση)
 Ισχυρές βάσεις (στην βάση)
 Πρακτικά δεν ιοντίζονται και δεν επηρεάζουν το pH (στην βάση)

Από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται ότι μέτρο της ισχύος κάθε οξέος αποτελεί η σταθερά ιοντισμού του. Ένα οξύ είναι ισχυρότερο από ένα άλλο αν, στην ίδια θερμοκρασία, έχει μεγαλύτερη σταθερά ιοντισμού K_a .

Αντίστοιχα, μία βάση είναι ισχυρότερη από μία άλλη αν, στην ίδια θερμοκρασία, έχει μεγαλύτερη σταθερά ιοντισμού K_b .

Μερικά χρήσιμα συμπεράσματα από τον πίνακα είναι τα ακόλουθα:

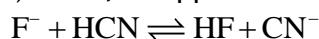
- α) τα οξέα που είναι πάνω από την κόκκινη γραμμή είναι ισχυρά, δηλαδή ιοντίζονται πλήρως στο νερό.
- β) τα οξέα (κατά Brønsted - Lowry) που είναι κάτω από την πράσινη γραμμή έχουν τόσο μικρή σταθερά ιοντισμού που η συνεισφορά τους σε H_3O^+ είναι αμελητέα σε σχέση με τα H_3O^+ που προέρχονται από τον αυτοϊοντισμό του νερού. Με άλλα λόγια δεν μεταβάλλουν το pH του καθαρού νερού και θεωρούμε ότι πρακτικά δεν ιοντίζονται.
- γ) τα ιόντα που βρίσκονται πάνω από τη μοβ γραμμή δεν υδρολύονται.
- β) τα ιόντα που βρίσκονται κάτω από την πορτοκαλί γραμμή είναι ισχυρές βάσεις γιατί έχουν πολύ μεγάλη σταθερά ιοντισμού.

10. Προς ποιά κατεύθυνση είναι μετατοπισμένη μια αντίδραση οξέος και βάσης κατά Brønsted - Lowry ;

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.

Συνεπώς, αν γνωρίζουμε τις σταθερές ιοντισμού των οξέων και των βάσεων, μπορούμε να προβλέψουμε την κατεύθυνση που έχει μια αντίδραση ενός οξέος-βάσης κατά Brønsted - Lowry.

α) Για την ισορροπία



οξύ₁ οξύ₂

δίνεται $K_{a, HF} = 10^{-4}$ και $K_{a, HCN} = 10^{-10}$.

Παρατηρούμε ότι $K_{a, HF}(10^{-4}) > K_{a, HCN}(10^{-10})$, άρα το HF είναι ισχυρότερο οξύ από το HCN, επομένως η ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς τα αριστερά.

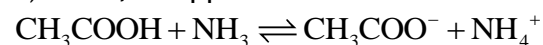
Εναλλακτικά:

Η σύγκριση μπορεί να γίνει και μέσω των δύο βάσεων αξιοποιώντας τη σχέση

$$K_a \cdot K_b = K_w. \text{ Άρα, } K_{b, F^-} = \frac{K_w}{K_{a, HF}} = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10} \text{ και } K_{b, CN^-} = \frac{K_w}{K_{a, HCN}} = \frac{10^{-14}}{10^{-10}} = 10^{-4}$$

Παρατηρούμε ότι $K_{b, CN^-}(10^{-4}) > K_{b, F^-}(10^{-10})$, άρα το CN^- είναι ισχυρότερη βάση από το F^- , επομένως η ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς τα αριστερά.

β) Για την ισορροπία



δίνεται $K_{a, CH_3COOH} = 10^{-5}$ και $K_{b, NH_3} = 10^{-5}$.

$$\text{Ισχύει ότι } K_{a, NH_4^+} \cdot K_{b, NH_3} = 10^{-14} \Rightarrow K_{a, NH_4^+} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9}.$$

Συγκρίνοντας τα δύο οξέα έχουμε $K_{a, CH_3COOH}(10^{-5}) > K_{a, NH_4^+}(10^{-9})$, άρα η ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά.

Εναλλακτικά:

$$K_{b, CH_3COO^-} = \frac{K_w}{K_{a, CH_3COOH}} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9} \text{ και } K_{b, NH_3} = 10^{-5}$$

Παρατηρούμε ότι $K_{b,NH_3}(10^{-5}) > K_{b,CH_3COO^-}(10^{-9})$, άρα η NH_3 είναι ισχυρότερη βάση από το CH_3COO^- , επομένως η ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά. Όταν ένα από τα οξέα που συμμετέχει στην ισορροπία είναι ισχυρό τότε η ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς την άλλη κατεύθυνση, άρα δεν χρειάζεται να γνωρίζουμε τις σταθερές ιοντισμού.

Για παράδειγμα, η ισορροπία $HCl + CN^- \rightleftharpoons HCN + Cl^-$ είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά γιατί το HCl είναι ισχυρό οξύ.

Ημερομηνία τροποποίησης: 1/3/2019

Επιμέλεια: Πάγκαλος Σπύρος - Χαρίτος Κωνσταντίνος

Επιστημονικός έλεγχος: Αποστολόπουλος Κωνσταντίνος - Γιαλούρης Παρασκευάς

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο: ΟΞΕΑ - ΒΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

ΕΝΟΤΗΤΑ 5.4: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΚΟΙΝΟΥ ΙΟΝΤΟΣ

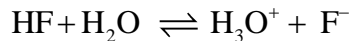
ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Τι είναι η επίδραση κοινού ιόντος και που χρησιμεύει;

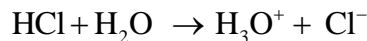
Επίδραση κοινού ιόντος έχουμε όταν σε διάλυμα ασθενούς ηλεκτρολύτη προσθέσουμε δεύτερο ηλεκτρολύτη (συνήθως ισχυρό) που έχει κοινό ιόν με τον ασθενή ηλεκτρολύτη. Στην περίπτωση αυτή ο βαθμός ιοντισμού μειώνεται, λόγω μετατόπισης της ισορροπίας ιοντισμού του ασθενούς ηλεκτρολύτη προς τα αριστερά, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier.

Η επίδραση κοινού ιόντος είναι χρήσιμη σε αρκετές εργαστηριακές ή βιομηχανικές εφαρμογές, όταν λαμβάνουν χώρα ισορροπίες στις οποίες θέλουμε να μειώσουμε την απόδοσή τους, όπως η καταβύθιση ενός δυσδιάλυτου άλατος.

Για παράδειγμα, ας εξετάσουμε τον ιοντισμό του υδροφθορίου

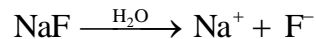


α) Αν θέλουμε να μειώσουμε τη συγκέντρωση των ιόντων F^- μπορούμε να προσθέσουμε ένα ισχυρό οξύ, όπως το HCl



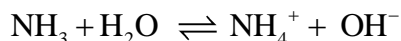
Η αύξηση της συγκέντρωσης των H_3O^+ , λόγω κοινού ιόντος, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier θα μετατοπίσει την ισορροπία ιοντισμού του HF προς τα αριστερά.

β) Αν θέλουμε να μειώσουμε τη συγκέντρωση των ιόντων H_3O^+ μπορούμε να προσθέσουμε ένα φθοριούχο άλας, όπως το NaF

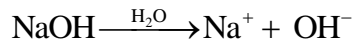


Η αύξηση της συγκέντρωσης των F^- , λόγω κοινού ιόντος, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier θα μετατοπίσει την ισορροπία ιοντισμού του HF προς τα αριστερά.

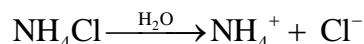
Ας εξετάσουμε και τον ιοντισμό της αμμωνίας σύμφωνα με τη χημική εξίσωση



Για να μετατοπίσουμε την ισορροπία προς τα αριστερά, μπορούμε είτε να προσθέσουμε μια ισχυρή βάση όπως το υδροξείδιο του νατρίου (NaOH), η οποία θα απελευθερώσει επιπλέον υδροξείδια στο διάλυμα μέσω της διάστασής της



είτε να προσθέσουμε ένα άλας του αμμωνίου, π.χ. το χλωριούχο αμμώνιο (NH_4Cl), το οποίο θα απελευθερώσει επιπλέον κατιόντα αμμωνίου στο διάλυμα μέσω της διάστασής του



Και στις δύο περιπτώσεις λόγω της αρχής Le Chatelier, η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς τα αριστερά και ο βαθμός ιοντισμού της αμμωνίας θα μειωθεί.

Παρατήρηση:

Εάν ο δεύτερος ηλεκτρολύτης είναι και αυτός ασθενής τότε, η επίδραση κοινού ιόντος έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του βαθμού ιοντισμού και των δύο ηλεκτρολυτών, γιατί η επίδραση κοινού ιόντος λειτουργεί αμφίπλευρα.

2. Ποια γενική μεθοδολογία ακολουθούμε στις ασκήσεις με επίδραση κοινού ιόντος;

Σε γενικές γραμμές μπορούμε να πούμε ότι διακρίνουμε τρεις εκδοχές:

Εκδοχή 1^η: Το εξεταζόμενο διάλυμα περιέχει έναν ισχυρό ηλεκτρολύτη και έναν ασθενή ηλεκτρολύτη με κοινό ιόν. Το διάλυμα αυτό μπορεί να περιέχει εξαρχής τα δύο συστατικά ή να προκύπτει με ανάμιξη δύο διαλυμάτων που το καθένα περιέχει από ένα συστατικό ή να προκύπτει με προσθήκη καθαρής ουσίας σε διάλυμα που περιέχει ένα συστατικό. Σε όλες τις περιπτώσεις δεν λαμβάνει χώρα χημική αντίδραση.

Τότε ακολουθούμε τα εξής βήματα:

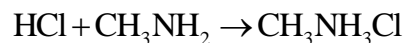
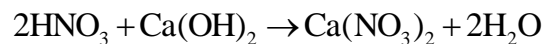
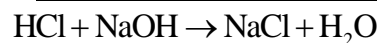
- Αναγνωρίζουμε ποιες ουσίες επηρεάζουν το pH του διαλύματος.
- Υπολογίζουμε τις συγκεντρώσεις αυτών των ουσιών, λαμβάνοντας υπόψη τυχόν μεταβολή όγκου σε περίπτωση που είχαμε ανάμιξη διαλυμάτων ή ανάμιξη διαλυμάτων και αραιώση.
- Γράφουμε τα πινακάκια μεταβολής συγκεντρώσεων ξεκινώντας από τις μονόδρομες αντιδράσεις. Προσέχουμε στην αντίδραση ισορροπίας να γράψουμε την αθροιστική συγκέντρωση του κοινού ιόντος.
- Αξιοποιούμε τη σχέση που παρέχει η K_a ή η K_b για να υπολογίσουμε ότι ζητείται.

Εκδοχή 2^η: Το εξεταζόμενο διάλυμα περιέχει έναν ισχυρό ηλεκτρολύτη και έναν ασθενή ηλεκτρολύτη με κοινό ιόν. Το διάλυμα αυτό προκύπτει μετά από χημική αντίδραση δύο ουσιών που έρχονται σε επαφή είτε μετά από ανάμιξη δύο διαλυμάτων είτε μετά από προσθήκη καθαρής ουσίας σε διάλυμα που περιέχει το ένα συστατικό.

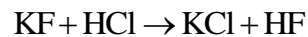
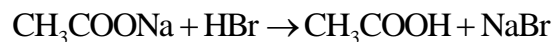
Τότε ακολουθούμε τα εξής βήματα:

- Αναγνωρίζουμε ποιες ουσίες αντιδρούν.
Μπορούμε να ομαδοποιήσουμε τις χημικές αντιδράσεις που θα συναντήσουμε σε αυτή την εκδοχή σε τρεις ομάδες:

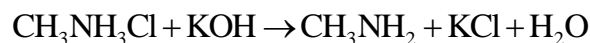
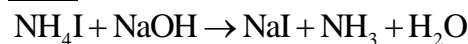
I. Οξύ + Βάση → Άλας + Νερό (κλασικές εξουδετερώσεις κατά Arrhenius), όπως:



II. άλας ασθενούς οξέος + ισχυρό οξύ → άλας ισχυρού οξέος + ασθενές οξύ, όπως:



III. άλας ασθενούς βάσης + ισχυρή βάση → άλας ισχυρής βάσης + ασθενής βάση, όπως



Παρατηρήστε ότι όλες οι αντιδράσεις αυτών των κατηγοριών είναι μονόδρομες. Όταν διαπιστώσουμε ότι θα πραγματοποιηθεί χημική αντίδραση τότε:

- Υπολογίζουμε σε mol τις ποσότητες των ουσιών που αντιδρούν.
- Γράφουμε τη χημική εξίσωση της αντίδρασης και κάνουμε το πινακάκι με τους στοιχειομετρικούς υπολογισμούς σε mol, ώστε να προσδιορίσουμε τα mol των συστατικών που υπάρχουν στο τελικό διάλυμα.
- Υπολογίζουμε τη συγκέντρωση των ουσιών του τελικού διαλύματος, προσέχοντας να λάβουμε υπόψη μας τυχόν μεταβολές στον όγκο (στις περιπτώσεις που έχουμε ανάμιξη διαλυμάτων ή ανάμιξη και αραιώση διαλυμάτων).

ε) Στη συνέχεια ακολουθούμε τα βήματα της εκδοχής 1.

Παρατήρηση:

Δεν αποκλείεται μετά την αντίδραση να προκύψει ένα απλούστερο πρόβλημα, όπου έχουμε μόνο μια ουσία που επηρεάζει το pH του τελικού διαλύματος.

Εκδοχή 3^η: Το εξεταζόμενο διάλυμα περιέχει δύο ασθενή οξέα ή δύο ασθενείς βάσεις με παραπλήσιες σταθερές ιοντισμού. Το διάλυμα αυτό μπορεί να περιέχει εξ αρχής τα δύο συστατικά ή να προκύπτει με ανάμιξη δύο διαλυμάτων που το καθένα περιέχει από ένα συστατικό ή να προκύπτει με προσθήκη καθαρής ουσίας σε διάλυμα που περιέχει ένα συστατικό. Προφανώς, δεν λαμβάνει χώρα χημική αντίδραση.

Στην περίπτωση αυτή ακολουθούμε τα εξής βήματα:

α) Αναγνωρίζουμε ποιες ουσίες επηρεάζουν το pH του διαλύματος.

β) Υπολογίζουμε τις συγκεντρώσεις αυτών των ουσιών, λαμβάνοντας υπόψη τυχόν μεταβολή όγκου σε περίπτωση που είχαμε ανάμιξη διαλυμάτων ή ανάμιξη διαλυμάτων και αραιώση.

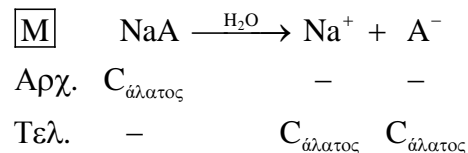
γ) Γράφουμε τα πινακία μεταβολής συγκεντρώσεων για κάθε συστατικό, μόνο όσον αφορά τις σειρές αντιδρούν και παράγονται. Κατόπιν, υπολογίζουμε τις τελικές συγκεντρώσεις κάθε συστατικού, προσέχοντας να γράψουμε σωστά την αθροιστική συγκέντρωση του κοινού ιόντος.

δ) Αξιοποιούμε και τις δύο σταθερές ιοντισμού K_{a1} και K_{a2} ή K_{b1} και K_{b2} για να υπολογίσουμε ότι ζητείται.

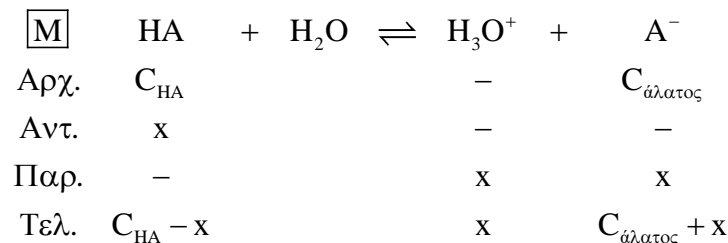
3. Ποιες σχέσεις χρησιμοποιούμε όταν η επίδραση κοινού ιόντος οφείλεται στην προσθήκη άλατος;

Έστω διάλυμα που περιέχει ασθενές οξύ HA και άλας NaA με συγκεντρώσεις C_{HA} και $C_{\text{άλατος}}$ αντίστοιχα.

Ξεκινάμε από την ποσοτική αντίδραση.



Κατόπιν γράφουμε την αντίδραση ιοντισμού του ασθενούς οξέος



Μετά αξιοποιούμε το νόμο της χημικής ισορροπίας, στον οποίο, κατά κανόνα, κάνουμε τις απαραίτητες προσεγγίσεις για το x ($x \ll C_{\text{οξέος}}$ και $x \ll C_{\text{άλατος}}$), οπότε προκύπτει η σχέση (1), ως εξής

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \Rightarrow K_a = \frac{x \cdot (C_{\acute{\alpha}\lambda\alpha\tau\omicron\varsigma} + x)}{(C_{HA} - x)} \Rightarrow K_a \approx \frac{x \cdot C_{\acute{\alpha}\lambda\alpha\tau\omicron\varsigma}}{C_{HA}} \Rightarrow K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot C_{\acute{\alpha}\lambda\alpha\tau\omicron\varsigma}}{C_{HA}} \quad (1)$$

Επειδή το A^- είναι η συζυγής βάση του HA η σχέση (1) μπορεί να γραφεί ως εξής

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot C_{A^-}}{C_{HA}} \Rightarrow [H_3O^+] = K_a \cdot \frac{C_{HA}}{C_{A^-}} \quad (2)$$

Προσοχή. Αφού βρούμε το ζητούμενο θα πρέπει να επιβεβαιώσουμε ότι καλώς έγιναν οι παραπάνω προσεγγίσεις.

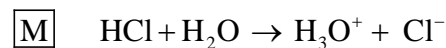
Με ανάλογο τρόπο αποδεικνύεται ότι σε διάλυμα που περιέχει ασθενή βάση B και το

$$\text{συζυγές της οξύ } BH^+ \text{ ισχύει: } [OH^-] = K_b \frac{C_B}{C_{BH^+}} \quad (3)$$

4. Ποιες σχέσεις χρησιμοποιούμε όταν η επίδραση κοινού ιόντος οφείλεται στην προσθήκη ισχυρού οξέος (ή βάσης) σε διάλυμα ασθενούς οξέος (ή ασθενούς βάσης) ;

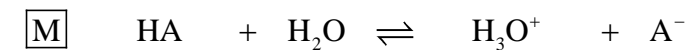
Έστω διάλυμα που περιέχει ασθενές οξύ HA και ισχυρό οξύ π.χ. HCl με συγκεντρώσεις C_{HA} και $C_{ισχ.οξ.}$ αντίστοιχα.

Ξεκινάμε από την ποσοτική αντίδραση.



Αρχ.	$C_{ισχ.οξ.}$	-	-		
Τελ.	-	$C_{ισχ.οξ.}$	$C_{ισχ.οξ.}$		

και



Αρχ.	C_{HA}		$C_{ισχ.οξ.}$	-	
Αντ.	x		-	-	
Παρ.	-		x	x	
Τελ.	$C_{HA} - x$		$C_{ισχ.οξ.} + x$	x	

Κάνοντας τις απαραίτητες προσεγγίσεις προκύπτει η σχέση (1), ως εξής

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \Rightarrow K_a = \frac{(C_{ισχ.οξ.} + x) \cdot x}{(C_{HA} - x)} \Rightarrow K_a \approx \frac{C_{ισχ.οξ.} \cdot x}{C_{HA}} \Rightarrow x = K_a \cdot \frac{C_{HA}}{C_{ισχ.οξ.}} \quad (1)$$

Προσοχή. Η συγκέντρωση των οξωνίων θα πρέπει να υπολογιστεί από τη σχέση:

$$[H_3O^+] = C_{ισχ.οξ.} + x \approx C_{ισχ.οξ.} \quad (2)$$

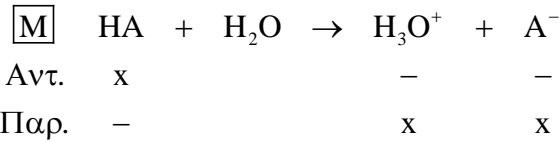
και στη συνέχεια θα πρέπει να επιβεβαιωθεί η ορθότητα των προσεγγίσεων.

Με ανάλογο τρόπο αποδεικνύεται ότι σε διάλυμα που περιέχει ασθενή βάση B και το συζυγές της οξύ BH^+ ισχύει:

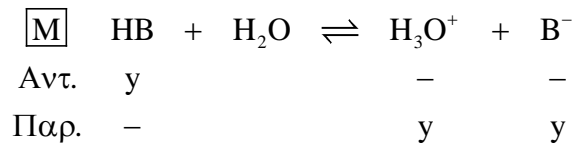
$$x = K_b \cdot \frac{C_B}{C_{ισχ.βασ.}} \quad (3) \text{ και } [OH^-] = C_{ισχ.βασ.} + x \approx C_{ισχ.βασ.} \quad (4)$$

5. Ποιες σχέσεις χρησιμοποιούμε όταν η επίδραση κοινού ιόντος οφείλεται στην παρουσία δύο ασθενών οξέων (ή βάσεων);

Έστω διάλυμα που περιέχει τα ασθενή οξέα HA και HB, που έχουν παραπλήσιες σταθερές ισορροπίας.



και



Στην ιοντική ισορροπία οι συγκεντρώσεις είναι:

$$[\text{HA}] = C_{\text{HA}} - x, \quad [\text{HB}] = C_{\text{HB}} - y, \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = x + y, \quad [\text{A}^-] = x, \quad [\text{B}^-] = y$$

Προσέξτε ότι η συγκέντρωση οξωνίων στο διάλυμα είναι μία και είναι $[\text{H}_3\text{O}^+] = x + y$

Από την 1^η ισορροπία έχουμε:

$$K_{a,\text{HA}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \Rightarrow K_{a,\text{HA}} = \frac{(x+y) \cdot x}{(C_{\text{HA}} - x)} \Rightarrow K_{a,\text{HA}} \approx \frac{(x+y) \cdot x}{C_{\text{HA}}} \Rightarrow (x+y) \cdot x = K_{a,\text{HA}} \cdot C_{\text{HA}} \quad (1)$$

Από τη 2^η ισορροπία έχουμε:

$$K_{a,\text{HB}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}^-]}{[\text{HB}]} \Rightarrow K_{a,\text{HB}} = \frac{(x+y) \cdot y}{(C_{\text{HB}} - y)} \Rightarrow K_{a,\text{HB}} \approx \frac{(x+y) \cdot y}{C_{\text{HB}}} \Rightarrow (x+y) \cdot y = K_{a,\text{HB}} \cdot C_{\text{HB}} \quad (2)$$

Από τις εξισώσεις (1) και (2) βρίσκουμε ότι ζητείται.

Η επίλυση του συστήματος γίνεται ευκολότερα αν προσθέσουμε τις (1) και (2) κατά μέλη οπότε έχουμε:

$$(x+y)^2 = K_{a,\text{HA}} \cdot C_{\text{HA}} + K_{a,\text{HB}} \cdot C_{\text{HB}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a,\text{HA}} \cdot C_{\text{HA}} + K_{a,\text{HB}} \cdot C_{\text{HB}}} \quad (3)$$

Κατ' αναλογία εργαζόμαστε για διάλυμα που περιέχει δύο ασθενείς βάσεις και καταλήγουμε στη σχέση (4)

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{b,\text{B}_1} \cdot C_{\text{B}_1} + K_{b,\text{B}_2} \cdot C_{\text{B}_2}} \quad (4)^1$$

Εφαρμογή

Έστω διάλυμα που περιέχει τα ασθενή οξέα HA 0,2 M ($K_{a,\text{HA}} = 5 \cdot 10^{-6}$) και HB 0,1 M ($K_{a,\text{HB}} = 3 \cdot 10^{-5}$), στο οποίο ζητείται η $[\text{H}_3\text{O}^+]$. Με εφαρμογή της (3), βρίσκουμε:

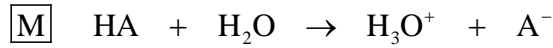
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a,\text{HA}} \cdot C_{\text{HA}} + K_{a,\text{HB}} \cdot C_{\text{HB}}} = \sqrt{5 \cdot 10^{-6} \cdot 0,2 + 3 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = \sqrt{4 \cdot 10^{-6}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

Παρατηρήσεις:

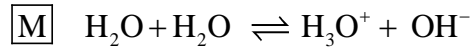
α) Ένα πολύ αραιό διάλυμα ισχυρού οξέος, δηλαδή με συγκέντρωση από 10^{-7} έως 10^{-8} M έχει pH ελάχιστα μικρότερο του 7, στους 25 °C. Αν χρειαστεί να υπολογισθεί

¹ Ο τύπος αυτός δεν υπάρχει στο σχολικό βιβλίο, συνεπώς πρέπει πρώτα να αποδειχθεί και μετά να χρησιμοποιηθεί στις Πανελλήνιες εξετάσεις.

το pH του θα πρέπει να λάβουμε υπόψη και τον αυτοϊοντισμό του νερού, άρα πρόκειται για επίδραση κοινού ιόντος.



και



και

Αντίστοιχα ισχύουν και για πολύ αραιό διάλυμα ισχυρής βάσης.

β) Ένα πολύ αραιό διάλυμα ισχυρού οξέος με συγκέντρωση $< 10^{-8}$ M θεωρούμε ότι έχει pH, πρακτικά 7, στους 25 °C. Με άλλα λόγια, η συνεισφορά του οξέος σε $[\text{H}_3\text{O}^+]$ είναι αμελητέα σε σχέση με τα $[\text{H}_3\text{O}^+]$ που προέρχονται από τον αυτοϊοντισμό του νερού.

γ) Αν οι σταθερές ισορροπίας δύο ασθενών οξέων διαφέρουν πολύ (πάνω από δύο τάξεις μεγέθους, δηλαδή η μία είναι πάνω από 100 φορές μεγαλύτερη από την άλλη) και οι συγκεντρώσεις τους είναι παραπλήσιες, η συνεισφορά σε H_3O^+ του πιο ασθενούς οξέος είναι αμελητέα και η εύρεση του pH γίνεται σχετικά πιο απλή.



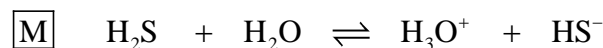
και



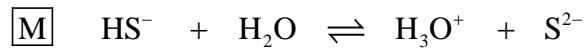
Αφού $K_{a,HA} \gg K_{a,HB}$ πέρα από τις συνήθεις προσεγγίσεις ισχύει και η προσέγγιση

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (x + y) M \approx x M.$$

δ) Τα διαλύματα διπρωτικών ασθενών οξέων έχουν, κατά κανόνα, σταθερές ιοντισμού που διαφέρουν πάνω από δύο τάξεις μεγέθους. Ως εκ τούτου, η συνεισφορά σε H_3O^+ του δεύτερου ιοντισμού είναι αμελητέα και η εύρεση του pH γίνεται πιο απλή. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το H_2S που έχει $K_{a_1} = 10^{-7}$ και $K_{a_2} = 10^{-12}$.



και



Αρχ. x x –

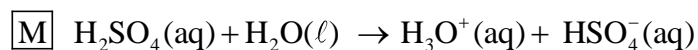
Αντ. y – –

Παρ. – y y

Τελ. x – y x + y y

Πέρα από τις συνήθειες προσεγγίσεις ισχύει και η $x + y \approx x$.

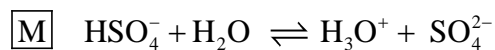
ε) Ιδιαίτερη περίπτωση αποτελεί το H_2SO_4 . Ο πρώτος ιοντισμός του είναι ποσοτικός. Ο δεύτερος ιοντισμός έχει σχετικά μεγάλη σταθερά ιοντισμού ($K_a = 10^{-2}$).



Αρχ. C – –

Τελ. – C C

και



Αρχ. C C –

Αντ. x – –

Παρ. – x x

Τελ. C – x C + x x

Η μεγάλη K_a δεν επιτρέπει ούτε τις συνήθειες προσεγγίσεις και η επίλυση του συστήματος γίνεται πιο δύσκολη, από μαθηματική άποψη.

Ημερομηνία τροποποίησης: 5/3/2019

Επιμέλεια: Πάγκαλος Σπύρος - Χαρίτος Κωνσταντίνος

Επιστημονικός έλεγχος: Αποστολόπουλος Κωνσταντίνος - Γιαλούρης Παρασκευάς

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο: ΟΞΕΑ - ΒΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

ΕΝΟΤΗΤΑ 5.5: ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Ποια διαλύματα λέγονται ρυθμιστικά και από ποια συστατικά αποτελούνται;

Ρυθμιστικά ονομάζονται τα διαλύματα των οποίων το pH παραμένει πρακτικά σταθερό, όταν προστεθεί σε αυτά μικρή αλλά υπολογίσιμη ποσότητα ισχυρού οξέος ή ισχυρής βάσης. Επίσης, μπορούν μέσα σε όρια να αραιωθούν, χωρίς να μεταβληθεί το pH τους.

Περιέχουν ένα ασθενές οξύ και τη συζυγή του βάση (HA/A^-) ή μια ασθενή βάση και το συζυγές της οξύ (B/BH^+).

Επισημαίνεται ότι, οι συγκεντρώσεις των δύο συζυγών μορφών πρέπει να είναι συγκρίσιμες, δηλαδή να μην είναι η μία αμελητέα σε σχέση με την άλλη.

Παραδείγματα ρυθμιστικών διαλυμάτων είναι:

- Διάλυμα που περιέχει CH_3COOH και CH_3COO^- (π.χ. από CH_3COONa).
- Διάλυμα που περιέχει HNO_2 και NO_2^- (π.χ. από KNO_2).
- Διάλυμα που περιέχει HCN και CN^- (π.χ. από KCN).
- Διάλυμα που περιέχει NH_3 και NH_4^+ (π.χ. από NH_4Cl).

2. Γιατί είναι σημαντική η μελέτη των ρυθμιστικών διαλυμάτων και ποιες είναι οι εφαρμογές τους;

Η μελέτη των ρυθμιστικών διαλυμάτων είναι σημαντική επειδή πολλές βιοχημικές διεργασίες πρέπει να γίνονται σε διαλύματα που διατηρούν το pH τους σταθερό, καθώς και λόγω του πολύ μεγάλου πλήθους των εφαρμογών τους.

Για παράδειγμα, η κανονική τιμή του pH του πλάσματος του αίματος του ανθρώπου είναι μεταξύ 7,35 και 7,45. Μικρές αλλαγές στην τιμή του pH, της τάξεως του δέκατου της μονάδος, μπορούν να προκαλέσουν σοβαρές ασθένειες ή ακόμα και το θάνατο. Αυτό συμβαίνει κυρίως γιατί οι διάφορες βιολογικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στον οργανισμό μας, γίνονται παρουσία ενζύμων, των οποίων η δράση επηρεάζεται σε σημαντικό βαθμό από το pH. Η σταθερότητα της τιμής του pH του αίματος επιτυγχάνεται χάρη στην παρουσία ρυθμιστικών διαλυμάτων με σημαντικότερο το ζεύγος H_2CO_3 / HCO_3^- .

Ορισμένες από τις εφαρμογές των ρυθμιστικών διαλυμάτων είναι οι ακόλουθες:

- α) Στην Αναλυτική Χημεία όπου χρησιμοποιούνται στην κλασική ποσοτική ανάλυση (ογκομετρήσεις), στην βαθμονόμηση των πεχαμέτρων κ.ά.
- β) Στη χημική βιομηχανία πολλές διεργασίες πρέπει να γίνονται σε συγκεκριμένη τιμή pH. Έτσι, ρυθμιστικά διαλύματα χρησιμοποιούνται στους βιολογικούς καθαρισμούς, στην παραγωγή χρωμάτων, στην παραγωγή λιπασμάτων κ.ά.
- γ) Στην Ιατρική, στη Βιολογία και στη Φαρμακευτική. Σχεδόν όλα τα υγρά των έμβιων οργανισμών, όπως για παράδειγμα το αίμα, είναι ρυθμιστικά διαλύματα,

ώστε να ρυθμίζουν τις βιολογικές διεργασίες. Γι' αυτό το λόγο η πλειονότητα των παρασκευασμάτων που χρησιμοποιούνται στην έρευνα σε αυτές τις επιστήμες, παρασκευάζεται μέσα σε ρυθμιστικά διαλύματα τα οποία έχουν συνήθως $pH = 7,4$.

3. Τι είναι η ρυθμιστική ικανότητα ενός ρυθμιστικού διαλύματος;

Ρυθμιστική ικανότητα ονομάζουμε το μέγεθος που μας δείχνει πόσο μεγάλη αντοχή εμφανίζει το ρυθμιστικό διάλυμα στις μεταβολές του pH όταν προσθέτουμε σε αυτό μικρή ποσότητα ισχυρού οξέος ή ισχυρής βάσης, ή όταν το αραιώνουμε.

Μεγαλύτερη ρυθμιστική ικανότητα εμφανίζουν τα ρυθμιστικά διαλύματα που περιέχουν το συζυγές ζεύγος σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.

Για παράδειγμα, ρυθμιστικό διάλυμα CH_3COOH 1 M και CH_3COONa 1 M και ρυθμιστικό διάλυμα CH_3COOH 0,1 M και CH_3COONa 0,1 M έχουν ίδιο pH , αλλά το πρώτο έχει μεγαλύτερη ρυθμιστική ικανότητα.

Επίσης, ένα ρυθμιστικό διάλυμα έχει μεγαλύτερη ρυθμιστική ικανότητα όταν οι συγκεντρώσεις των δύο συζυγών μορφών είναι ίσες.

4. Πώς παρασκευάζουμε ρυθμιστικά διαλύματα;

Υπάρχουν τρεις τρόποι για την παρασκευή ενός ρυθμιστικού διαλύματος.

Ας υποθέσουμε ότι θέλουμε να παρασκευάσουμε ένα ρυθμιστικό διάλυμα οξικού οξέος, CH_3COOH , και οξικού ανιόντος, CH_3COO^- .

α) Αναμειγνύουμε μια ποσότητα υδατικού διαλύματος οξικού οξέος, CH_3COOH , με μια ποσότητα διαλύματος άλατος του οξικού οξέος, π.χ. οξικού νατρίου, CH_3COONa , από τη διάσταση του οποίου θα προέλθει το οξικό ανιόν CH_3COO^- .

Εναλλακτικά, προσθέτουμε σε διάλυμα CH_3COOH ποσότητα καθαρού CH_3COONa και το αντίστροφο.

β) Εξουδετερώνουμε μερικώς ένα υδατικό διάλυμα οξικού οξέος με προσθήκη ισχυρής βάσης, π.χ. υδροξειδίου του νατρίου, $NaOH$. Δηλαδή, αν έχουμε ένα διάλυμα που περιέχει 1 mol οξικού οξέος, CH_3COOH , μπορούμε να προσθέσουμε 0,5 mol $NaOH$, και να παρασκευάσουμε ένα ρυθμιστικό διάλυμα που θα περιέχει 0,5 mol CH_3COOH και 0,5 mol CH_3COONa .

Με ανάλογο τρόπο αν θέλουμε να παρασκευάσουμε ένα ρυθμιστικό διάλυμα βάσης, π.χ. αμμωνίας, NH_3 , τότε:

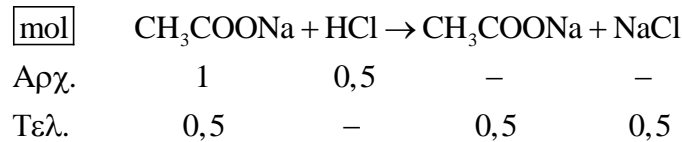
α) Αναμειγνύουμε μια ποσότητα υδατικού διαλύματος αμμωνίας, NH_3 , με μια ποσότητα διαλύματος αμμωνιακού άλατος π.χ. χλωριούχου αμμωνίου, NH_4Cl , από τη διάσταση του οποίου θα προέλθει αμμώνιο NH_4^+ . Εναλλακτικά, προσθέτουμε σε διάλυμα NH_3 ποσότητα καθαρού NH_4Cl και το αντίστροφο.

β) Εξουδετερώνουμε μερικώς ένα διάλυμα αμμωνίας με προσθήκη ισχυρού οξέος, π.χ. υδροχλωρικού οξέος, HCl . Δηλαδή, αν έχουμε ένα διάλυμα που περιέχει 1 mol NH_3 μπορούμε να προσθέσουμε 0,5 mol HCl και να παρασκευάσουμε ένα ρυθμιστικό διάλυμα που θα περιέχει 0,5 mol NH_3 και 0,5 mol NH_4Cl .

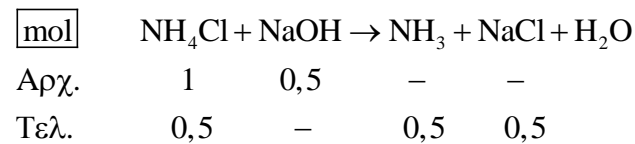
Παρατήρηση:

Μπορεί να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα και με τις εξής αντιδράσεις:

i. Σε υδατικό διάλυμα άλατος ασθενούς οξέος να προστεθεί ποσότητα ισχυρού οξέος, υπό την προϋπόθεση ότι το αλάτι του ασθενούς οξέος είναι σε κατάλληλη περίσσεια. Για παράδειγμα, σε διάλυμα που περιέχει 1 mol CH_3COONa να προστεθούν 0,5 mol HCl , οπότε θα προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα που θα περιέχει 0,5 mol CH_3COONa και 0,5 mol CH_3COOH .



ii. Σε υδατικό διάλυμα άλατος ασθενούς βάσης να προστεθεί ποσότητα ισχυρής βάσης, υπό την προϋπόθεση ότι το αλάτι της ασθενούς βάσης είναι σε κατάλληλη περίσσεια. Για παράδειγμα, σε διάλυμα που περιέχει 1 mol NH_4Cl να προστεθούν 0,5 mol NaOH , οπότε θα προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα που θα περιέχει 0,5 mol NH_4Cl και 0,5 mol NH_3 .



5. Τι είναι η εξίσωση Henderson- Hasselbalch που ισχύει στα ρυθμιστικά διαλύματα, ποια η χρησιμότητά της και με ποιες προϋποθέσεις ισχύει;

Μία από τις πιο σημαντικές παραμέτρους όσον αφορά ένα ρυθμιστικό διάλυμα είναι η τιμή του pH. Το 1908 ο Henderson μελετώντας ρυθμιστικά διαλύματα ανθρακικού οξέος έγραψε μια εξίσωση που στη γενική της μορφή δίνεται από τη σχέση:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{C}_{\text{οξέος}}]}{[\text{C}_{\text{συζυγούς βάσεως}}]}$$

Παρατήρηση:

Την εξίσωση αυτή έχουμε ήδη παραγάγει και χρησιμοποιήσει στην επίδραση κοινού ιόντος, δεδομένου ότι τα ρυθμιστικά διαλύματα είναι ειδική περίπτωση της επίδρασης κοινού ιόντος.

Στη συνέχεια, ο Hasselbalch -αφού εν τω μεταξύ ο Sorensen είχε εισαγάγει την έννοια του pH- για να χρησιμοποιήσει την εξίσωση του Henderson στην μελέτη της οξέωσης του αίματος, την λογαρίθμησε. Έτσι,παρήγαγε μια εξίσωση που στη γενική της μορφή δίνεται από τη σχέση:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{\text{C}_{\text{συζυγούς βάσεως}}}{\text{C}_{\text{οξέος}}}$$

Η σχέση αυτή είναι η εξίσωση των Henderson και Hasselbalch. Προσέξτε ότι στον αριθμητή του κλάσματος είναι η συγκέντρωση της συζυγούς βάσης, ενώ η συγκέντρωση του οξέος είναι στον παρονομαστή.

Αντίστοιχα για ρυθμιστικό διάλυμα βάσης ισχύουν οι σχέσεις:

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{[\text{C}_{\text{βάσης}}]}{[\text{C}_{\text{συζυγούς οξέος}}]} \text{ και}$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{C_{\text{συζυγούς οξέος}}}{C_{\text{βάσεως}}}$$

Η εξίσωση των Henderson και Hasselbalch μας επιτρέπει να υπολογίσουμε το pH ενός ρυθμιστικού διαλύματος, υπό συγκεκριμένες προϋποθέσεις. Ας θεωρήσουμε ένα ρυθμιστικό διάλυμα της μορφής $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$. Τότε, για να ισχύει η εξίσωση Henderson και Hasselbalch θα πρέπει:

α) Η συγκέντρωση του οξέος, CH_3COOH , στην κατάσταση ισορροπίας να είναι περίπου ίση με την αρχική συγκέντρωσή του, δηλ:

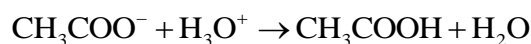
$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{ισορροπίας}} \approx [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{αρχική}}$$

β) Η συγκέντρωση της συζυγούς βάσης, CH_3COO^- , στην κατάσταση ισορροπίας να είναι περίπου ίση με την αρχική συγκέντρωσή της, δηλ:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{ισορροπίας}} \approx [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{αρχική}}$$

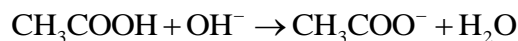
6. Γιατί τα ρυθμιστικά διαλύματα διατηρούν σταθερό το pH τους μετά την προσθήκη μικρών ποσοτήτων οξέων ή βάσεων;

Η σημαντικότερη ιδιότητα των ρυθμιστικών διαλυμάτων είναι ότι διατηρούν σταθερό το pH τους μετά από την προσθήκη μικρών ποσοτήτων οξέων ή βάσεων. Ας θεωρήσουμε ένα ρυθμιστικό διάλυμα οξικού οξέος, CH_3COOH , και οξικού ανιόντος, CH_3COO^- , με συγκέντρωση 1 M τόσο για το οξύ όσο και για τη συζυγή του βάση. Αν στο διάλυμα προσθέσουμε μικρή ποσότητα ισχυρού οξέος, π.χ. υδροχλωρικού οξέος, HCl , τότε τα οξόνια που προκύπτουν από τον πλήρη ιοντισμό του οξέος αντιδρούν πρακτικά πλήρως με τη βάση CH_3COO^- , σύμφωνα με την αντίδραση:



Με άλλα λόγια τα ιόντα H_3O^+ που προσθέσαμε δεσμεύονται σχεδόν πλήρως, έτσι ώστε το ρυθμιστικό διάλυμα να διατηρεί πρακτικά σταθερό το pH του.

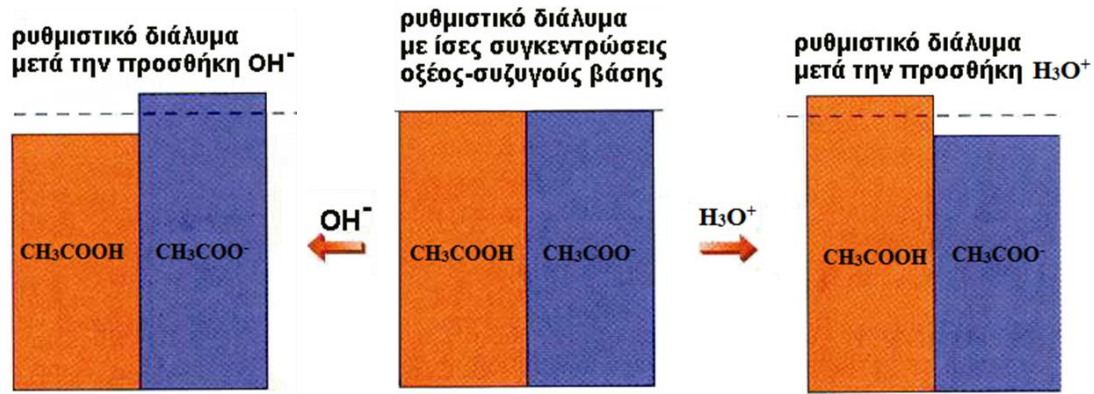
Αν, πάλι, προσθέσουμε μικρή ποσότητα ισχυρής βάσης π.χ. υδροξειδίου του καλίου, KOH , τα υδροξείδια που προκύπτουν από την πλήρη διάσπαση του KOH αντιδρούν πρακτικά πλήρως με το οξικό οξύ, σύμφωνα με τη αντίδραση:



Έτσι διατηρείται και πάλι πρακτικά σταθερό το pH του διαλύματος

Ωστόσο, η ποσότητα HCl ή KOH που προσθέτουμε θα πρέπει να είναι σημαντικά μικρότερη από τις ποσότητες οξικού ανιόντος ή οξικού οξέος, αντίστοιχα, που περιέχει το ρυθμιστικό διάλυμα, ώστε να μη δεσμευθεί μεγάλη ποσότητα από κάποιο συστατικό του ρυθμιστικού και το διάλυμα χάσει τη ρυθμιστική του ικανότητα.

Τα παραπάνω αποδίδονται πιο παραστατικά από την ακόλουθη εικόνα:



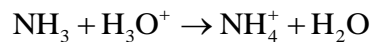
Τα εμβαδά του σχήματος αντιστοιχούν σε συγκεντρώσεις. Για να διατηρείται το pH πρακτικά σταθερό θα πρέπει, μετά την προσθήκη μικρής αλλά υπολογίσιμης

ποσότητας ισχυρού οξέος ή ισχυρής βάσης, τα εμβαδά να μην αλλάζουν πολύ,

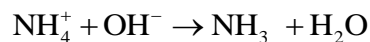
$$\frac{[\text{συζ. βάσης}]}{[\text{συζ. οξέος}]}$$

δηλαδή η τιμή του λόγου να μην αλλάζει πολύ.

Με τον ίδιο ακριβώς τρόπο δρα και ένα ρυθμιστικό διάλυμα ασθενούς βάσης και συζυγούς οξέος. Για παράδειγμα ας θεωρήσουμε ένα ρυθμιστικό διάλυμα αμμωνίας, NH_3 , και κατιόντων αμμωνίου, NH_4^+ . Αν στο διάλυμα προσθέσουμε μικρή ποσότητα ισχυρού οξέος, τότε τα οξόνια που προκύπτουν από τον πλήρη ιοντισμό του οξέος αντιδρούν πρακτικά πλήρως με την αμμωνία, σύμφωνα με την αντίδραση:



Αν, πάλι, προσθέσουμε μικρή ποσότητα μιας ισχυρής βάσης, τα υδροξείδια που προκύπτουν από την διάσπαση της βάσης αντιδρούν πρακτικά πλήρως με τα κατιόντα αμμωνίου, σύμφωνα με την αντίδραση:



Έτσι διατηρείται και πάλι πρακτικά σταθερό το pH του διαλύματος

7. Γιατί τα ρυθμιστικά διαλύματα διατηρούν σταθερό το pH τους αν αραιωθούν, μέσα σε ορισμένα όρια;

Τα ρυθμιστικά διαλύματα έχουν επιπλέον την ιδιότητα να μην μεταβάλλεται το pH τους όταν αραιώνονται, μέσα σε ορισμένα όρια. Γιατί συμβαίνει αυτό; Ας θεωρήσουμε ένα ρυθμιστικό διάλυμα οξικού οξέος, CH_3COOH με συγκέντρωση C_1 και οξικού νατρίου, CH_3COONa με συγκέντρωση C_2 . Σύμφωνα με την εξίσωση Henderson - Hasselbalch, η συγκέντρωση των οξωνίων, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ θα δίνεται από τη σχέση:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_a \frac{C_1}{C_2}$$

Ας υποθέσουμε ότι αραιώνουμε το διάλυμα, δέκα φορές και η συγκέντρωση των ουσιών μειώνεται δέκα φορές αντίστοιχα. Υπολογίζουμε την $[H_3O^+]$, σύμφωνα με την παραπάνω σχέση,

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = K_a \frac{\frac{C_1}{10}}{\frac{C_2}{10}} M = K_a \frac{C_1}{C_2}$$

Παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση οξωνίων και επομένως και το pH θα έχουν ακριβώς την ίδια τιμή.

Όπως είναι προφανές, η σταθερότητα αυτή θα διατηρείται όσο ισχύει η εξίσωση Henderson - Hasselbalch. Σε πολύ μεγάλες αραιώσεις, αυτή η σχέση δεν ισχύει πια, επειδή δεν ισχύουν οι προσεγγίσεις πάνω στις οποίες στηρίζεται, και το pH αλλάζει σημαντικά τείνοντας προς την τιμή του pH του ουδέτερου διαλύματος.

Ημερομηνία τροποποίησης: 5/3/2019

Επιμέλεια: Πάγκαλος Σπύρος - Χαρίτος Κωνσταντίνος

Επιστημονικός έλεγχος: Αποστολόπουλος Κωνσταντίνος - Γιαλούρης Παρασκευάς

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο: ΟΞΕΑ - ΒΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

ΕΝΟΤΗΤΑ 5.6: ΔΕΙΚΤΕΣ - ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΗ

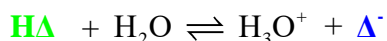
ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Τι είναι οι δείκτες οξέων - βάσεων και που χρησιμεύουν;

Οι δείκτες οξέων - βάσεων ή ηλεκτρολυτικοί δείκτες ή πρωτολυτικοί δείκτες είναι ουσίες των οποίων το χρώμα αλλάζει ανάλογα με το pH του διαλύματος στο οποίο προστίθενται.

Πρόκειται για οργανικές ενώσεις που είναι είτε ασθενή οξέα είτε ασθενείς βάσεις, των οποία τα μόρια έχουν διαφορετικό χρώμα από τα αντίστοιχα ιόντα στα οποία έχουν ιοντιστεί.

Για δείκτη που είναι ασθενές οξύ με μοριακό τύπο ΗΔ τα παραπάνω θα μπορούσαν να περιγραφούν από την ακόλουθη αντίδραση ιοντισμού



χρώμα 1

χρώμα 2

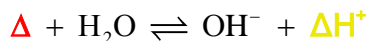
Η ιδιότητα αυτή μας επιτρέπει να τους χρησιμοποιήσουμε για τον κατά προσέγγιση προσδιορισμό του pH, γιατί προσδίδουν στο διάλυμα διαφορετικό χρώμα ανάλογα με τη μορφή που επικρατεί, δηλαδή ανάλογα με το pH.

Για παράδειγμα, με προσθήκη οξέος η παραπάνω ισορροπία μετατοπίζεται προς τα προς τα αντιδρώντα, άρα κυριαρχεί η μορφή ΗΔ, οπότε το διάλυμα αποκτά το χρώμα 1.

Αντίστοιχα, με προσθήκη βάσης δεσμεύονται τα ιόντα H_3O^+ , έτσι η συγκέντρωση τους μειώνεται και η παραπάνω ισορροπία μετατοπίζεται προς τα προϊόντα, άρα κυριαρχεί η συζυγής βάση Δ^- , οπότε το διάλυμα αποκτά το χρώμα 2.

Βέβαια το ακριβές pH που συμβαίνει η χρωματική αλλαγή καθορίζεται και από την σταθερά ιοντισμού του δείκτη ($K_{a,\text{H}\Delta}$) και από ποιο χρώμα βλέπει το ανθρώπινο μάτι καλύτερα.

Για δείκτη που είναι ασθενής βάση (Δ) η αντίδραση ιοντισμού είναι η ακόλουθη



χρώμα 3

χρώμα 4

Οι δείκτες χρησιμοποιούνται κυρίως:

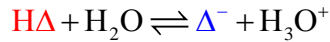
- Για να προσδιορίσουμε άμεσα και προσεγγιστικά το pH.
- Για την κατασκευή πεχαμετρικού χαρτιού.
- Για τον προσδιορισμό του τελικού σημείου στις οξεοβασικές ογκομετρήσεις, τις οποίες θα εξετάσουμε παρακάτω.

Παρατηρήσεις:

- Αν χρειάζεται σχετική ακρίβεια στη μέτρηση του pH χρησιμοποιούμε πεχαμετρικό χαρτί. Πρόκειται για χαρτί που είναι εμποτισμένο με μείγμα δεικτών οξέων-βάσεων και φέρει και χρωματική κλίμακα μέσω της οποίας προσδιορίζουμε το pH του διαλύματος που μας ενδιαφέρει.
- Αν απαιτείται ακόμη μεγαλύτερη ακρίβεια θα χρησιμοποιηθεί κατάλληλο όργανο, το οποίο λέγεται πεχάμετρο.
- Εκτός από δείκτες οξέων - βάσεων υπάρχουν και άλλα είδη δεικτών όπως οξειδωσης - αναγωγής, συμπλοκομετρικοί κ.ά

2. Τι είναι η περιοχική pH αλλαγής χρώματος ενός δείκτη οξέων - βάσεων;

Ας θεωρήσουμε τον δείκτη ΗΔ, που είναι ένα ασθενές οξύ το οποίο ιοντίζεται σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:



Σε γενικές γραμμές, το ανθρώπινο μάτι διακρίνει το χρώμα της μορφής ΗΔ συγκριτικά με το χρώμα της μορφής Δ⁻, όταν η συγκέντρωση της ΗΔ είναι, περίπου, 10 φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη της συζυγούς βάσης Δ⁻. Αντίθετα, διακρίνει το χρώμα της μορφής Δ⁻ συγκριτικά με το χρώμα της μορφής ΗΔ, όταν η συγκέντρωση του Δ⁻ είναι τουλάχιστον 10 φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του ΗΔ. Με άλλα λόγια, το χρώμα της μοριακής μορφής επικρατεί, όταν ισχύει η σχέση $[\text{H}\Delta] > 10[\Delta^-]$ (1). Η σχέση αυτή μέσω της σταθεράς ιοντισμού του δείκτη μετασχηματίζεται ως εξής:

$$K_{a,\text{H}\Delta} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\Delta^-]}{[\text{H}\Delta]} \Rightarrow \frac{[\text{H}\Delta]}{[\Delta^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a,\text{H}\Delta}} \stackrel{(1)}{\Rightarrow} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a,\text{H}\Delta}} > 10 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] > K_{a,\text{H}\Delta} \cdot 10 \Rightarrow$$

$$-\log([\text{H}_3\text{O}^+]) < -\log(K_{a,\text{H}\Delta} \cdot 10) \Rightarrow \text{pH} < -\log(K_{a,\text{H}\Delta}) + (-\log 10) \Rightarrow \text{pH} < \text{p}K_{a,\text{H}\Delta} - 1$$

Η τελευταία σχέση είναι πολύ πιο απλή και μας λέει ότι το χρώμα του ΗΔ επικρατεί όταν το pH του διαλύματος είναι κατά μία μονάδα μικρότερο από την τιμή $\text{p}K_{a,\text{H}\Delta}$.

Παρομοίως, το χρώμα της βασικής μορφής επικρατεί, όταν ισχύει η σχέση $[\Delta^-] > 10[\text{H}\Delta]$ (2), η οποία μετασχηματίζεται ως εξής:

$$K_{a,\text{H}\Delta} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\Delta^-]}{[\text{H}\Delta]} \Rightarrow \frac{[\text{H}\Delta]}{[\Delta^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a,\text{H}\Delta}} \stackrel{(2)}{\Rightarrow} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a,\text{H}\Delta}} < \frac{1}{10} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] < \frac{K_{a,\text{H}\Delta}}{10} \Rightarrow$$

$$-\log([\text{H}_3\text{O}^+]) > -\log\left(\frac{K_{a,\text{H}\Delta}}{10}\right) \Rightarrow \text{pH} > -\log(K_{a,\text{H}\Delta}) - (-\log 10) \Rightarrow \text{pH} > \text{p}K_{a,\text{H}\Delta} + 1$$

Αντίστοιχα η σχέση αυτή μας λέει ότι το χρώμα του Δ⁻ επικρατεί όταν το pH του διαλύματος είναι κατά μία μονάδα μεγαλύτερο από την τιμή $\text{p}K_{a,\text{H}\Delta}$.

Συνδυάζοντας τα προηγούμενα διακρίνουμε 3 περιπτώσεις

- Όταν το pH του διαλύματος είναι στο διάστημα $[0, \text{p}K_{a,\text{H}\Delta} - 1]$ βλέπουμε το χρώμα του συζυγούς οξέος ΗΔ.
- Όταν το pH του διαλύματος είναι στο διάστημα $[\text{p}K_{a,\text{H}\Delta} + 1, 14]$ βλέπουμε το χρώμα της συζυγούς βάσης Δ⁻.
- Όταν το pH του διαλύματος είναι στο διάστημα $[\text{p}K_{a,\text{H}\Delta} - 1, \text{p}K_{a,\text{H}\Delta} + 1]$ βλέπουμε ένα ενδιάμεσο χρώμα.

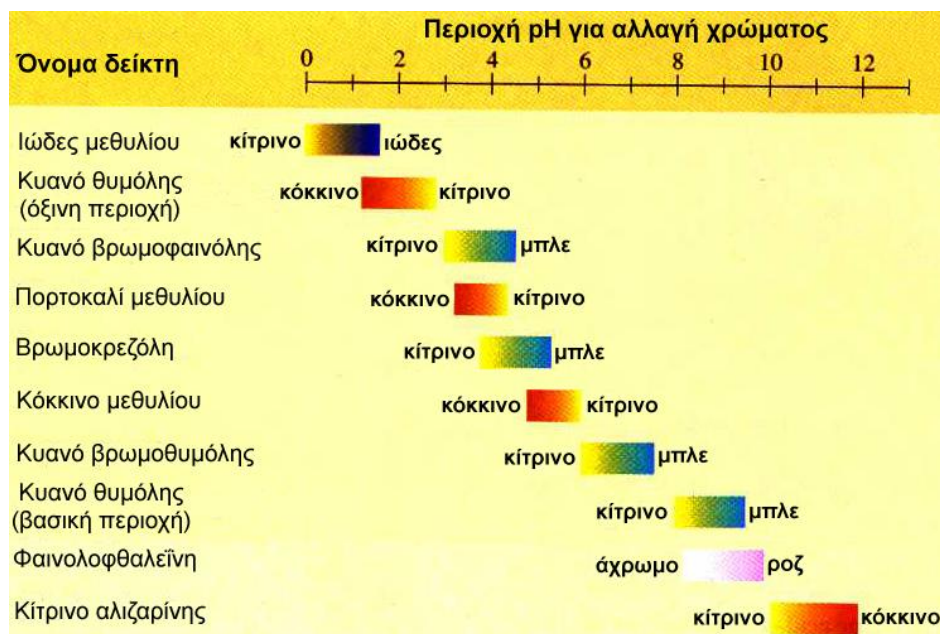
Ας πάρουμε για παράδειγμα έναν δείκτη με $K_{a,\text{H}\Delta} = 10^{-4}$. Έστω ότι η όξινη μορφή του δίνει κίτρινο διάλυμα, ενώ η βασική του μορφή δίνει μπλε διάλυμα.

Γι' αυτόν τον δείκτη περιμένουμε ότι τα διαλύματά του με pH μικρότερο του 3 θα έχουν κίτρινο χρώμα και τα διαλύματά του με pH μεγαλύτερο του 5 θα έχουν μπλε χρώμα.

Η περιοχή pH αλλαγής χρώματος αυτού του δείκτη είναι $3 \leq pH \leq 5$. Αν προσθέσουμε αυτόν τον δείκτη σε ένα διάλυμα με $pH = 3,8$ ή $4,3$, θα δούμε ένα ανάμεικτο χρώμα, πιθανότατα πρασινωπό.

Προσέξτε ότι η όξινη και η βασική μορφή του δείκτη δεν αντιστοιχούν απαραίτητα σε όξινο και βασικό διάλυμα. Για παράδειγμα σε αυτόν τον δείκτη, η βασική του μορφή εμφανίζεται σε pH μεγαλύτερο του 5 και όχι του 7. Η τιμή αυτή καθορίζεται από τη σταθερά ιοντισμού του δείκτη.

Ας δούμε έναν πίνακα με διάφορους δείκτες οξέων - βάσεων, με τις αντίστοιχες περιοχές αλλαγής χρώματος.



Παρατηρήστε ότι η γενική περιγραφή που κάναμε προηγουμένως αποκλίνει σε κάποιον βαθμό από τις πραγματικές περιοχές αλλαγής χρώματος. Αυτό συνδέεται με την υποκειμενική αντίληψη του χρώματος.

Έτσι βλέπουμε το κυανό της βρωμοθυμόλης με $pK_{a,HA} = 7$ να έχει περιοχή αλλαγής χρώματος 6-7,6 (1,6 μονάδες pH), ενώ η φαινολοφθαλεΐνη με $pK_{a,HA} = 9,7$ να έχει περιοχή αλλαγής χρώματος 8,2-10 (1,8 μονάδες pH).

Με τη βοήθεια του πίνακα και με χρήση συνδυασμού δεικτών μπορούμε να αυξήσουμε την ακρίβεια προσδιορισμού του pH ενός διαλύματος.

α) Έστω ότι σε διάλυμα προσθέτουμε φαινολοφθαλεΐνη και το διάλυμα μένει άχρωμο. Άρα το διάλυμα έχει pH μικρότερο από 8,2.

β) Στο ίδιο διάλυμα προσθέτουμε το κυανό της βρωμοθυμόλης και βλέπουμε το διάλυμα να γίνεται μπλε. Άρα το διάλυμα έχει pH πάνω από 7,6.

Συνδυάζοντας τα δεδομένα το διάλυμα Α έχει pH μεταξύ 7,6 και 8,2.

3. Τι είναι η ογκομέτρηση; Ποια τα βασικά χαρακτηριστικά μιας ογκομέτρησης εξουδετέρωσης;

Ογκομέτρηση είναι η διαδικασία ποσοτικού προσδιορισμού μιας ουσίας με μέτρηση του ελάχιστου όγκου διαλύματος άλλης ουσίας γνωστής συγκέντρωσης (πρότυπο διάλυμα) που χρειάζεται για την πλήρη αντίδραση με την ουσία.

Ογκομέτρηση εξουδετέρωσης έχουμε όταν η αντίδραση που συμβαίνει κατά την ογκομέτρηση είναι αντίδραση εξουδετέρωσης μεταξύ ενός οξέος και μιας βάσης.

Για την πραγματοποίηση μιας ογκομέτρησης εξουδετέρωσης καλό είναι να γνωρίζουμε τους όρους:

α) Κωνική φιάλη: Γυάλινο κωνικό σκεύος μέσα στο οποίο εισάγεται μετρημένος όγκος από το διάλυμα που περιέχει την ουσία, την συγκέντρωση της οποίας θέλουμε να βρούμε.

β) Σιφώνιο (πληρώσεως): Γυάλινο στενόμακρο σκεύος που φέρει κατάλληλη χαραγή, ώστε να μετρήσουμε με ακρίβεια συγκεκριμένη ποσότητα υγρού (5 ή 10 ή 25 ή 50 mL). Με αυτό μετράμε τον όγκο της ουσίας που εισάγουμε στην κωνική.



γ) Προχοΐδα: Γυάλινο στενόμακρο κυλινδρικό σκεύος, βαθμονομημένο, με στρόφιγγα (για τον έλεγχο της ροής) στο οποίο εισάγεται το πρότυπο διάλυμα και μέσω της στρόφιγγας προστίθεται σταδιακά το πρότυπο διάλυμα στην κωνική φιάλη. Με αυτό μετράται με ακρίβεια ο ελάχιστος όγκος που απαιτήθηκε για πλήρη αντίδραση.

δ) Ογκομετρούμενο ή σωστότερα τιτλοδοτούμενο διάλυμα: Το διάλυμα που περιέχει διαλυμένη την ουσία της οποίας πρόκειται να προσδιοριστεί η συγκέντρωση, καθώς και 2-3 σταγόνες από κατάλληλο δείκτη.

Παρατήρηση

Τυπικά, το διάλυμα στην κωνική περιέχει τη χημική ένωση που θέλουμε να βρούμε τη συγκέντρωσή της, δηλαδή τον “τίτλο” της. Γι’ αυτό για το διάλυμα στην κωνική είναι σωστότερο να λέμε ότι τιτλοδοτείται.

Τυπικά, το διάλυμα στην προχοΐδα είναι αυτό του οποίου μετράται με ακρίβεια ο όγκος του, δηλαδή ογκομετείται.

Στο σχολικό βιβλίο, δεν διευκρινίζονται οι δύο αυτοί όροι και χρησιμοποιείται μόνο ο όρος ογκομετρούμενο διάλυμα.

Για το λόγο αυτό, στο παρόν ψηφιακό βοήθημα οι δύο όροι θα χρησιμοποιούνται ως ισοδύναμοι.

ε) Πρότυπο διάλυμα: Διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης που παρασκευάσαμε για να κάνουμε την ογκομέτρηση.

στ) Κατάλληλος δείκτης: Δείκτης που η αλλαγή χρώματός του θα μας δείξει πότε ακριβώς ολοκληρώθηκε η αντίδραση, ώστε να υπολογίσουμε με ακρίβεια τον ελάχιστο όγκο προτύπου διαλύματος που απαιτείται για να ολοκληρωθεί η αντίδραση.

ζ) Ισοδύναμο σημείο: Το σημείο της ογκομέτρησης όπου έχει αντιδράσει πλήρως η ουσία άγνωστης συγκέντρωσης που βρίσκεται στην κωνική φιάλη με την ελάχιστη δυνατή ποσότητα του προτύπου διαλύματος.

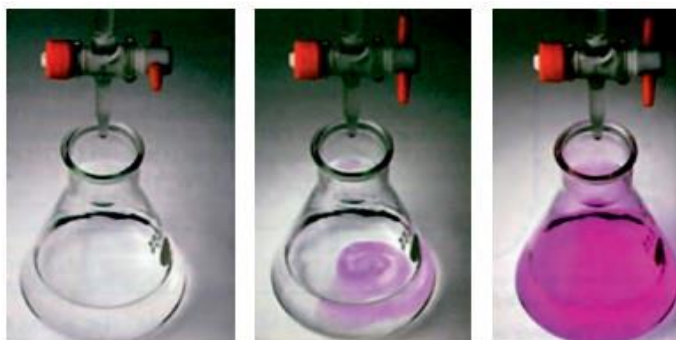
η) Τελικό σημείο: Το σημείο της ογκομέτρησης όπου με προσθήκη μίας σταγόνας προτύπου διαλύματος παρατηρείται μόνιμη χρωματική αλλαγή του τιτλοδοτούμενου διαλύματος. Όσο εγγύτερα βρίσκεται το τελικό σημείο στο ισοδύναμο σημείο τόσο μεγαλύτερη ακρίβεια έχει η ογκομέτρηση.

4. Ποια η διαδικασία πραγματοποίησης μιας ογκομέτρησης εξουδετέρωσης; Πώς υπολογίζουμε την συγκέντρωση του άγνωστου διαλύματος;

Στην κωνική φιάλη εισάγουμε συγκεκριμένο όγκο του διαλύματος που περιέχει την προς προσδιορισμό ποσότητα ουσίας, π.χ. 10 mL, και προσθέτουμε 2-3 σταγόνες κατάλληλου δείκτη.

Συμπληρώνουμε την προχοϊδα με το πρότυπο διάλυμα σημειώνοντας την αρχική ένδειξη όγκου.

Ανοίγουμε τη στρόφιγγα της προχοϊδας και ρίχνουμε σταδιακά πρότυπο διάλυμα στη κωνική φιάλη υπό συνεχή ανάδευση. Όταν δούμε ότι με την προσθήκη σταγόνων προτύπου διαλύματος έχουμε αλλαγή χρώματος που τελικά επανέρχεται στο αρχικό αρχίζουμε να προσθέτουμε το πρότυπο διάλυμα σταγόνα-σταγόνα. Όταν με μία σταγόνα το διάλυμα αλλάξει μόνιμα χρώμα σταματάμε την προσθήκη, σημειώνουμε την τελική ένδειξη του όγκου και υπολογίζουμε τον όγκο του προτύπου διαλύματος που χρησιμοποιήσαμε (με αφαίρεση της αρχικής ένδειξης).



Για τους υπολογισμούς αξιοποιούμε τα εξής πειραματικά δεδομένα:

α) Όγκος διαλύματος με ουσία άγνωστης συγκέντρωσης (V_1).

β) Συγκέντρωση προτύπου διαλύματος (C_2).

γ) Όγκος προτύπου διαλύματος που προστέθηκε (V_2).

δ) Ζητούμενο είναι ο προσδιορισμός της άγνωστης συγκέντρωσης της ουσίας (C_1).

Θεωρώντας ότι το τελικό σημείο που προσδιορίσαμε ταυτίζεται με το ισοδύναμο σημείο, από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης εξουδετέρωσης μπορούμε να προσδιορίσουμε την άγνωστη συγκέντρωση.

Ενδεικτικά αναφέρουμε ότι, όταν η αντίδραση εξουδετέρωσης έχει τη μορφή:
 $\text{HA} + \text{MOH} \rightarrow \text{MA} + \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Na}$ ή K), όπου οι συντελεστές των αντιδρώντων

$$\text{είναι ίσοι έχουμε: } n_1 = n_2 \Rightarrow C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \Rightarrow C_1 = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1}$$

5. Με κριτήριο το πρότυπο διάλυμα σε ποιες κατηγορίες διακρίνονται οι ογκομετρήσεις εξουδετέρωσης;

Οι ογκομετρήσεις εξουδετέρωσης διακρίνονται σε δύο κατηγορίες ανάλογα την φύση του πρότυπου διαλύματος:

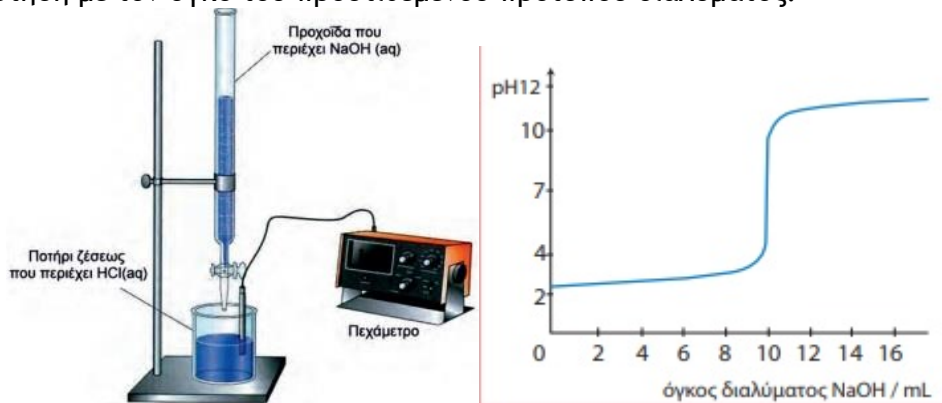
α) Οξυμετρία: Είναι ο κλάδος της ογκομετρίας που περιλαμβάνει προσδιορισμούς συγκεντρώσεων βάσεων με πρότυπο διάλυμα οξέος.

β) Αλκαλιμετρία: είναι ο κλάδος της ογκομετρίας που περιλαμβάνει προσδιορισμούς συγκεντρώσεων οξέων με πρότυπο διάλυμα βάσης.

6. Τι είναι η καμπύλη ογκομέτρησης, ποια η μορφή της;

Κατά τη διάρκεια της ογκομέτρησης το pH του τιτλοδοτούμενου διαλύματος μεταβάλλεται συνεχώς.

Καμπύλη ογκομέτρησης λέμε τη γραφική παράσταση της τιμής του pH του τιτλοδοτούμενου διαλύματος, όπως καταγράφεται από ένα πεχάμετρο, σε συνάρτηση με τον όγκο του προστιθέμενου προτύπου διαλύματος.



Στο σχήμα εμφανίζεται η πειραματική διάταξη και η μορφή μιας καμπύλης ογκομέτρησης κατά τον προσδιορισμό της άγνωστης συγκέντρωσης διαλύματος HCl με πρότυπο διάλυμα NaOH.

Παρατηρούμε ότι όσο μειώνεται η περίσσεια οξέος το pH αυξάνεται σιγά-σιγά παραμένοντας αρκετά όξινο.

Όταν πλησιάσουμε αρκετά στο ισοδύναμο σημείο παρατηρούμε ότι μία σταγόνα προτύπου οδηγεί σε απότομη αύξηση του pH αρκετές μονάδες (κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης) και το διάλυμα γίνεται αρκετά βασικό.

Αν συνεχίσουμε να προσθέτουμε πρότυπο διάλυμα αυξάνεται η περίσσεια βάσης και αυξάνεται ήπια το pH.

Στο μέσο του κατακόρυφου τμήματος της καμπύλης βρίσκεται το ισοδύναμο σημείο της.

7. Με κριτήριο το είδος των οξέων - βάσεων που αντιδρούν σε ποιες κατηγορίες διακρίνονται οι ογκομετρήσεις εξουδετέρωσης;

Διακρίνονται στις ακόλουθες τρεις κατηγορίες:

1) Ισχυρού οξέος με πρότυπο διάλυμα ισχυρής βάσης (ή ισχυρής βάσης με πρότυπο διάλυμα ισχυρού οξέος). Για παράδειγμα, στο διπλανό διάγραμμα βλέπουμε την ογκομέτρηση διαλύματος HCl με πρότυπο διάλυμα NaOH.

Παρατηρήστε:

α) Την απότομη αλλαγή του pH περί το ισοδύναμο σημείο.

β) Ότι στο ισοδύναμο σημείο υπάρχει μόνο το άλας (NaCl) που κανένα από τα ιόντα του δεν υδρολύεται, οπότε το διάλυμα είναι ουδέτερο (pH=7 στους 25 °C).

2) Ασθενούς οξέος με πρότυπο διάλυμα ισχυρής βάσης.

Για παράδειγμα, στο διπλανό διάγραμμα βλέπουμε την ογκομέτρηση διαλύματος CH₃COOH με πρότυπο διάλυμα NaOH.

Παρατηρήστε:

α) Την απότομη αλλαγή του pH περί το ισοδύναμο σημείο.

β) Ότι στο ισοδύναμο σημείο υπάρχει μόνο το άλας CH₃COONa και το διάλυμα είναι βασικό (pH>7 στους 25 °C), λόγω του ιόντος CH₃COO⁻, το οποίο είναι ασθενής βάση.

γ) Όταν έχουν προστεθεί από, περίπου, 5 έως 20 mL προτύπου, στο τιτλοδοτούμενο διάλυμα συνυπάρχουν CH₃COOH και CH₃COONa σε συγκρίσιμες ποσότητες, δηλαδή έχουμε ρυθμιστικό διάλυμα.

δ) Όταν έχει προστεθεί στο τιτλοδοτούμενο διάλυμα ποσότητα προτύπου διαλύματος ίση με $\frac{V_{\text{ισοδύναμο}}}{2}$, δηλαδή 12,5 mL, στο διάλυμα υπάρχουν ίσες συγκεντρώσεις CH₃COOH και CH₃COONa, συνεπώς από την εξίσωση Henderson-Hasselbalch προκύπτει ότι pH = pK_a.

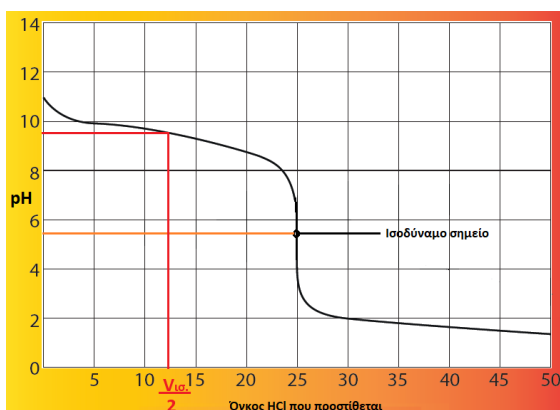
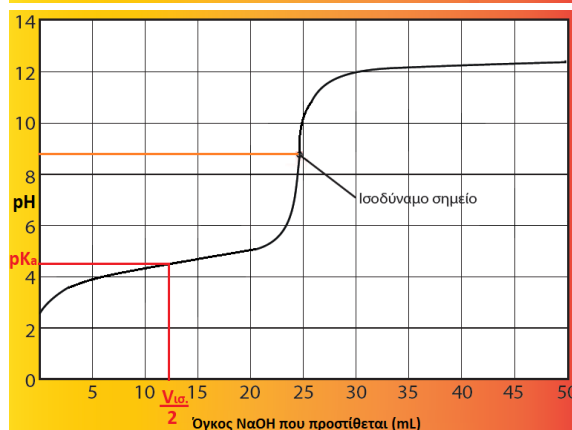
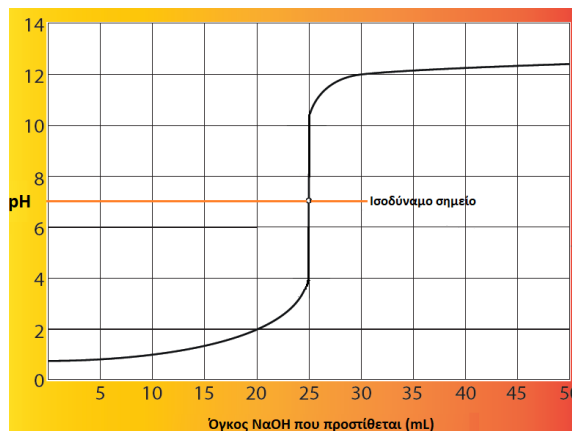
3) Ασθενούς βάσης με πρότυπο διάλυμα ισχυρού οξέος.

Για παράδειγμα, στο διπλανό διάγραμμα βλέπουμε την ογκομέτρηση διαλύματος NH₃ με πρότυπο διάλυμα HCl.

Παρατηρήστε:

α) Την απότομη αλλαγή του pH περί το ισοδύναμο σημείο.

β) Ότι στο ισοδύναμο σημείο υπάρχει μόνο το άλας NH₄Cl και το διάλυμα είναι όξινο (pH<7 στους 25 °C), λόγω



του ιόντος NH_4^+ το οποίο είναι ασθενές οξύ.

γ) Όταν έχουν προστεθεί από περίπου 5 mL προτύπου έως 20 mL προτύπου, στο τιτλοδοτούμενο διάλυμα συνυπάρχουν NH_3 και NH_4Cl σε συγκρίσιμες ποσότητες, δηλαδή έχουμε ρυθμιστικό διάλυμα.

δ) Όταν έχει προστεθεί στο τιτλοδοτούμενο διάλυμα ποσότητα προτύπου διαλύματος ίση με $\frac{V_{\text{ισοδύναμο}}}{2}$, δηλαδή 12,5 mL, στο διάλυμα υπάρχουν ίσες συγκεντρώσεις NH_3 και NH_4Cl , συνεπώς από την εξίσωση Henderson- Hasselbalch προκύπτει ότι $\text{pOH} = \text{pK}_b$.

Παρατήρηση:

Δεν χρησιμοποιούμε ασθενές οξύ ή ασθενή βάση ως πρότυπο διάλυμα, γιατί η αλλαγή του pH περί το ισοδύναμο σημείο δεν είναι αρκετά απότομη, με αποτέλεσμα να μην είναι τόσο ακριβής ο προσδιορισμός του ισοδύναμου σημείου γεγονός που περιορίζει την ακρίβεια του ποσοτικού προσδιορισμού.

8. Σε ποια περιοχή της κλίμακας pH εντοπίζεται το ισοδύναμο σημείο στις παρακάτω περιπτώσεις ογκομέτρησης εξουδετέρωσης

α) διαλύματος HNO_3 αγνώστου συγκέντρωσης, με πρότυπο διάλυμα KOH ;

β) διαλύματος HCN αγνώστου συγκέντρωσης, με πρότυπο διάλυμα NaOH ;

γ) διαλύματος CH_3NH_2 αγνώστου συγκέντρωσης, με πρότυπο διάλυμα HBr ;

α) Το HNO_3 είναι ισχυρό οξύ και το KOH ισχυρή βάση. Η αντίδραση της εξουδετέρωσης είναι η εξής: $\text{HNO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Στο ισοδύναμο σημείο θα υπάρχει μόνο το αλάτι KNO_3 που είναι πρακτικά ουδέτερο. Άρα, το διάλυμα στο ισοδύναμο σημείο θα εμφανίζει $\text{pH} = 7$, στους 25 °C.

β) Το HCN είναι ασθενές οξύ και το NaOH ισχυρή βάση. Η αντίδραση της εξουδετέρωσης είναι η εξής: $\text{HCN} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCN} + \text{H}_2\text{O}$. Στο ισοδύναμο σημείο θα υπάρχει μόνο το αλάτι NaCN που περιέχει το ιόν CN^- , το οποίο είναι ασθενής βάση. Άρα, το διάλυμα στο ισοδύναμο σημείο θα εμφανίζει $\text{pH} > 7$, στους 25 °C.

γ) Η CH_3NH_2 είναι ασθενής βάση και το HBr ισχυρό οξύ. Η αντίδραση της εξουδετέρωσης είναι η εξής: $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{HBr} \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$. Στο ισοδύναμο σημείο θα υπάρχει μόνο το αλάτι $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ που περιέχει το ιόν CH_3NH_3^+ , το οποίο είναι ασθενές οξύ. Άρα, το διάλυμα στο ισοδύναμο σημείο θα εμφανίζει $\text{pH} < 7$, στους 25 °C.

9. Με ποια κριτήρια επιλέγεται ο δείκτης που θα χρησιμοποιηθεί σε μια συγκεκριμένη ογκομέτρηση;

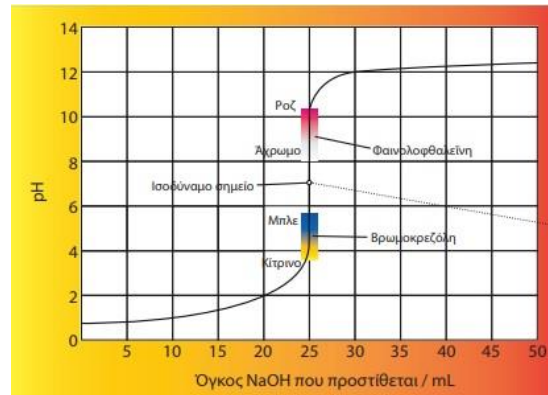
Σημαντικότερο κριτήριο στην επιλογή του δείκτη είναι να έχει περιοχή pH αλλαγής χρώματος όσο το δυνατόν εγγύτερα στο ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης. Αυτό σημαίνει ότι η αλλαγή χρώματος του δείκτη θα πρέπει να γίνεται στην περιοχή pH που αντιστοιχεί στο κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης ογκομέτρησης ή ότι η περιοχή αλλαγής χρώματος του δείκτη θα πρέπει να περιλαμβάνει το pH στο ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης ή ότι το pK_{aHA} του δείκτη θα πρέπει να είναι πολύ κοντά στο pH που έχει το διάλυμα στο ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης.

Σε αντίθετη περίπτωση προκύπτουν σημαντικά σφάλματα που κάνουν το δείκτη ακατάλληλο για τη συγκεκριμένη ογκομέτρηση.

Παράδειγμα 1: Ογκομέτρηση ισχυρού οξέος από ισχυρή βάση.

- Έστω ότι οι διαθέσιμοι δείκτες είναι η φαινολοφθαλεΐνη με περιοχή αλλαγής χρώματος από 8,2 έως 10 και η βρωμοκρεζόλη με περιοχή αλλαγής χρώματος από 3,8 έως 5,4.
- Η καμπύλη της ογκομέτρησης φαίνεται στο διπλανό σχήμα.

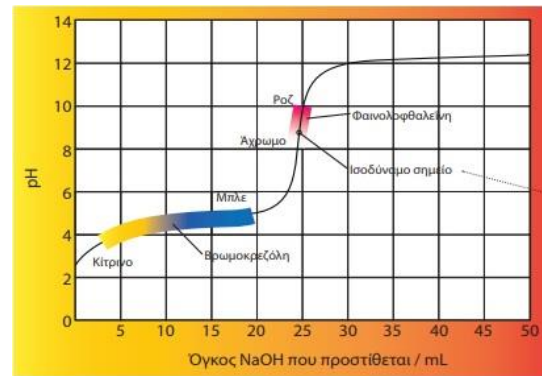
Από το σχήμα φαίνεται ότι η κατακόρυφη περιοχή της καμπύλης εκτείνεται από pH 4 έως 10 (6 μονάδες pH) και ότι η αλλαγή χρώματος και των δύο δεικτών γίνεται εντός της περιοχής αυτής. Συνεπώς και οι δύο δείκτες είναι κατάλληλοι, για τη συγκεκριμένη ογκομέτρηση.



Παράδειγμα 2: Ογκομέτρηση ασθενούς οξέος από ισχυρή βάση.

- Έστω ότι οι διαθέσιμοι δείκτες είναι η φαινολοφθαλεΐνη και η βρωμοκρεζόλη.
- Η καμπύλη της ογκομέτρησης φαίνεται στο διπλανό σχήμα.

Από το σχήμα φαίνεται ότι η κατακόρυφη περιοχή της καμπύλης εκτείνεται, κατά προσέγγιση, από pH 6,5 έως 10 (3,5 μονάδες pH) και ότι μόνο η αλλαγή χρώματος της φαινολοφθαλεΐνης βρίσκεται εντός της περιοχής αυτής. Συνεπώς μόνο η φαινολοφθαλεΐνη είναι κατάλληλος δείκτης. Αν χρησιμοποιηθεί η βρωμοκρεζόλη το τελικό σημείο που θα βρούμε οπτικά θα απέχει πολύ από το ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης, επομένως θα έχουμε σημαντικό σφάλμα κατά τον ποσοτικό προσδιορισμό.



Παράδειγμα 3: Ογκομέτρηση ασθενούς βάσης με ισχυρό οξύ.

- Στο ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης το διάλυμα είναι όξινο (βρίσκεται σε pH από 4 έως 6, συνήθως).
- Έστω ότι οι διαθέσιμοι δείκτες είναι η φαινολοφθαλεΐνη με περιοχή pH αλλαγής χρώματος από 8,2 έως 10 και το ερυθρό του αιθυλίου με περιοχή pH αλλαγής χρώματος από 4,5 έως 6,5.

Είναι φανερό ότι η περιοχή pH αλλαγής χρώματος του ερυθρού του αιθυλίου περιλαμβάνει την τιμή pH στο ισοδύναμο σημείο της συγκεκριμένης ογκομέτρησης, άρα το ερυθρό του αιθυλίου είναι κατάλληλος δείκτης για την ογκομέτρηση αυτή.

Παράδειγμα 4: Ογκομέτρηση ασθενούς οξέος από ισχυρή βάση.

- Στο ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης το διάλυμα είναι βασικό (βρίσκεται σε pH από 8 έως 10, συνήθως).
- Έστω ότι οι διαθέσιμοι δείκτες είναι η φαινολοφθαλεΐνη με $pK_{a, \text{φαινολ.}} = 9,7$ και η βρωμοκρεζόλη με $pK_{a, \text{βρωμοκρεζ.}} = 4,9$.

Από την $pK_{a \text{ φαινολ.}}$ γίνεται φανερό ότι η περιοχή pH αλλαγής χρώματος της φαινολοφθαλεΐνης περιλαμβάνει την τιμή pH στο ισοδύναμο σημείο της συγκεκριμένης ογκομέτρησης, άρα η φαινολοφθαλεΐνη είναι κατάλληλος δείκτης για την ογκομέτρηση αυτή. Αντίθετα, η pK_a της βρωμοκρεζόλης δείχνει ότι η περιοχή pH αλλαγής χρώματος του δείκτη δεν περιλαμβάνει την τιμή pH στο ισοδύναμο σημείο της συγκεκριμένης ογκομέτρησης, άρα δεν είναι κατάλληλος δείκτης.

Ημερομηνία τροποποίησης: 5/3/2019

Επιμέλεια: Πάγκαλος Σπύρος - Χαρίτος Κωνσταντίνος

Επιστημονικός έλεγχος: Αποστολόπουλος Κωνσταντίνος - Γιαλούρης Παρασκευάς

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο: ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΑΤΟΜΩΝ & ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ

ΕΝΟΤΗΤΑ 6.1: ΤΡΟΧΙΑΚΟ - ΚΒΑΝΤΙΚΟΙ ΑΡΙΘΜΟΙ

ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Ποια είναι η ιστορική εξέλιξη της έννοιας του ατόμου;

Το μοντέλο του ατόμου έχει αλλάξει αρκετές φορές κατά την εξέλιξη της επιστήμης.

Ο Dalton, στις αρχές του 19^{ου} αιώνα, επανέφερε τη δημοκρίτεια άποψη ότι η ύλη αποτελείται από μικρότατα αδιαίρετα σωματίδια, τα άτομα.

Στο τέλος του 19^{ου} αιώνα ο Thomson ανακαλύπτει το ηλεκτρόνιο, διαπιστώνει ότι το άτομο έχει εσωτερική δομή και εισηγείται το μοντέλο του σταφιδόψωμου, με τα ηλεκτρόνια στο ρόλο της σταφίδας.

Στις αρχές του 20^{ου} αιώνα, ο Rutherford ανακάλυψε ότι όλη σχεδόν η μάζα του ατόμου εντοπίζεται στο θετικά φορτισμένο πυρήνα και ότι τα ηλεκτρόνια βρίσκονται γύρω από τον πυρήνα σε μακρινές αποστάσεις και πρότεινε το πλανητικό μοντέλο.

Λίγα χρόνια αργότερα, ο Bohr πρόσθεσε στο μοντέλο αυτό τις καθορισμένες κυκλικές τροχιές ή στιβάδες και την κβάντωση της ενέργειας του ηλεκτρονίου.

Σε αυτό το κεφάλαιο θα παρουσιαστούν οι σύγχρονες αντιλήψεις σχετικά με άτομο και την ηλεκτρονιακή του δομή, οι οποίες βασίζονται σε μία από τις μεγαλύτερες επιστημονικές επαναστάσεις, την κβαντική θεωρία.

Οι συνέπειες αυτής της θεωρίας είναι άμεσα αντιληπτές στο σύγχρονο κόσμο αφού πάνω στις αρχές της βασίζονται οι υπολογιστές, τα κινητά τηλέφωνα, οι αξονικοί τομογράφοι και πλήθος άλλων τεχνολογικών εφαρμογών.

2. Ποια είναι η πρώτη συνθήκη του μοντέλου του Bohr; Τι είναι ο κύριος κβαντικός αριθμός;

Η πρώτη προσπάθεια ενσωμάτωσης των αρχών της κβαντικής θεωρίας στο μοντέλο του ατόμου έγινε από τον Bohr. Το μοντέλο αυτό βασίστηκε σε δύο συνθήκες.

Η πρώτη ήταν μία μηχανική συνθήκη η οποία έλεγε ότι:

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

Προσέξτε την έννοια κβαντισμένη, η οποία εννοεί ότι το μέγεθος της ενέργειας μπορεί να πάρει μόνο συγκεκριμένες τιμές και όχι τις ενδιάμεσες αυτών.

Ο Bohr υπολόγισε την ενέργεια κάθε τροχιάς για το άτομο του υδρογόνου και βρήκε

ότι ήταν ίση με : $E_n = \frac{-2,18 \times 10^{-18} \text{ J}}{n^2}$. Έτσι εισήγαγε στο μοντέλο του ατόμου τον

φυσικό αριθμό n , ο οποίος δείχνει τον αριθμό της τροχιάς ή στιβάδας και παίρνει τιμές από 1 έως άπειρο. Ο φυσικός αριθμός n ονομάστηκε αργότερα κύριος κβαντικός αριθμός.

Παρατηρήστε ότι ο τύπος που δίνει την ενέργεια του ηλεκτρονίου έχει αρνητικό πρόσημο, το οποίο δηλώνει ότι για να απομακρυνθεί το ηλεκτρόνιο από τον άτομο, απαιτείται η προσφορά ενέργειας.

Επίσης, σημαίνει ότι όσο ο κβαντικός αριθμός n παίρνει μεγαλύτερες τιμές, τόσο αυξάνεται και η ενέργεια του ηλεκτρονίου.

Όταν σε ένα άτομο τα ηλεκτρόνια κινούνται στις πλησιέστερες δυνατές στον πυρήνα στιβάδες ή τροχιές, δηλαδή έχουν την μικρότερη δυνατή ενέργεια (μικρότερη ενέργεια σημαίνει μεγαλύτερη σταθερότητα), τότε λέμε ότι το άτομο είναι στη θεμελιώδη κατάσταση.

Αν ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια μεταπηδήσουν σε υψηλότερες ενεργειακές στάθμες (τροχιές) τότε λέμε πως το άτομο είναι σε διεγερμένη κατάσταση.

Όταν το ηλεκτρόνιο απομακρυνθεί τόσο ώστε πρακτικά η έλξη του πυρήνα να μηδενιστεί, τότε η ενέργεια του ηλεκτρονίου θα πάρει τη μέγιστη τιμή της, δηλαδή την τιμή μηδέν. Σ' αυτή την περίπτωση, θεωρούμε ότι το ηλεκτρόνιο παύει πλέον να ανήκει στο άτομο και έχει επέλθει ιοντισμός.

3. Ποια είναι η δεύτερη συνθήκη του μοντέλου του Bohr;

Η δεύτερη συνθήκη του Bohr ήταν μία οπτική συνθήκη η οποία έλεγε ότι:

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

Πιο συγκεκριμένα, ας θεωρήσουμε ότι ένα ηλεκτρόνιο μεταπηδά από την 5^η τροχιά στην 3^η τροχιά, δηλαδή μεταπίπτει από υψηλότερη σε χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη. Τότε εκπέμπει ενέργεια με την μορφή ακτινοβολίας. Η μετάπτωση αυτή λέγεται αποδιέγερση.

Αντίθετα αν μεταπηδήσει από την πρώτη στην τέταρτη τροχιά, δηλαδή μεταβεί από χαμηλότερη σε υψηλότερη ενεργειακή στάθμη τότε απορροφά ενέργεια. Η μετάπτωση αυτή λέγεται διέγερση.

Ο τύπος που εκφράζει την οπτική συνθήκη του Bohr και με τον οποίο υπολογίζουμε την ενέργεια της εκπεμπόμενης ή απορροφούμενης ακτινοβολίας είναι:

$$|\Delta E| = |E_{\text{τελ.}} - E_{\text{αρχ.}}| = h \cdot \nu$$

$E_{\text{αρχ.}}$ είναι η ενέργεια του ηλεκτρονίου όταν βρίσκεται στην αρχική του ενεργειακή στάθμη (αρχική τροχιά) και $E_{\text{τελ.}}$ είναι η ενέργεια του ηλεκτρονίου στην τελική του ενεργειακή στάθμη (τελική τροχιά), δηλαδή μετά την μετάπτωσή του, ν είναι η συχνότητα της ακτινοβολίας και h είναι η σταθερά του Planck, η οποία έχει την τιμή $6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$.

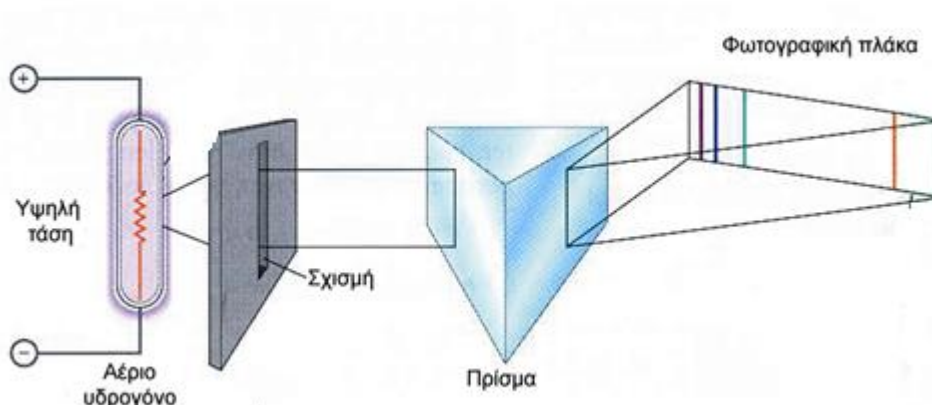
Παρατηρήσεις:

1) Οι απόλυτες τιμές στον παραπάνω τύπο είναι απαραίτητες γιατί η συχνότητα της ακτινοβολίας είναι πάντα θετική, ενώ η μεταβολή ενέργειας του συστήματος είναι άλλοτε θετική και άλλοτε αρνητική. Θετική είναι στη διέγερση, δηλαδή κατά τη μετάπτωση του ηλεκτρονίου σε στιβάδα μεγαλύτερης ενέργειας (πρόσληψη φωτονίου) και αρνητική στην αποδιέγερση, δηλαδή κατά τη μετάπτωση του ηλεκτρονίου σε στιβάδα μικρότερης ενέργειας (εκπομπή φωτονίου).

2) Να προσέξετε ότι η έννοια τροχιά, αντικαθίσταται σταδιακά από την έννοια της ενεργειακής στάθμης η οποία είναι συνεπέστερη με τις σύγχρονες αντιλήψεις για τη δομή του ατόμου.

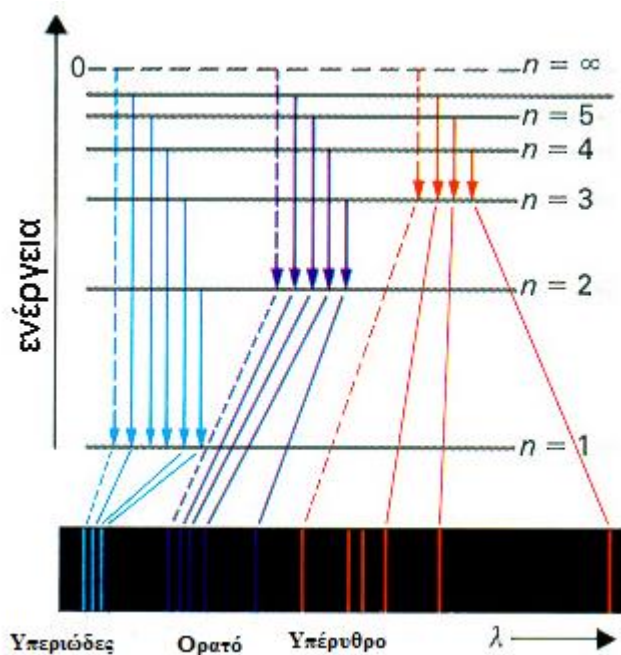
4. Ποια ήταν η επιτυχία του προτύπου του Bohr και γιατί τελικά εγκαταλείφθηκε;

Το πρότυπο του Bohr είχε μεγάλη επιτυχία στην ερμηνεία του γραμμικού φάσματος εκπομπής του ατόμου του υδρογόνου. Το γραμμικό φάσμα ενός ατόμου λαμβάνεται με την ακόλουθη διάταξη:



Μέσα στη λυχνία βρίσκεται αέριο υδρογόνο. Τα άτομα του υδρογόνου διεγείρονται με χρήση υψηλής τάσης και εκπέμπουν ακτινοβολία, η οποία αναλύεται με ένα πρίσμα και προβάλλεται πάνω σε μια φωτογραφική πλάκα.

Το μοντέλο του Bohr ερμήνευσε το γραμμικό φάσμα του ατόμου του υδρογόνου συσχετίζοντας κάθε φασματική γραμμή με μεταπτώσεις ηλεκτρονίων από μεγαλύτερες σε μικρότερες ενεργειακές στάθμες, όπως φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα που αποδίδει ποιοτικά αυτή τη συσχέτιση.



Για παράδειγμα, η 3^η και 4^η φασματική γραμμή στο υπεριώδες, οι οποίες φαίνονται ως μία, αντιστοιχούν στην μετάβαση ενός ηλεκτρονίου από την τρίτη στην πρώτη ενεργειακή στάθμη και από τη δεύτερη στην πρώτη ενεργειακή στάθμη, αντίστοιχα. Παρ' όλα αυτά το πρότυπο του Bohr είχε αρκετούς περιορισμούς. Αν και ερμήνευσε το φάσμα του υδρογόνου και των υδρογονοειδών ιόντων (δηλαδή ιόντων με ένα ηλεκτρόνιο όπως, He^+ , Li^{2+} κ.ά.), δεν κατάφερε να ερμηνεύσει τα φάσματα εκπομπής των πολυηλεκτρονιακών ατόμων, δηλαδή ατόμων με περισσότερα από ένα ηλεκτρόνια. Επιπλέον δεν μπόρεσε να ερμηνεύσει τον χημικό δεσμό, μία από τις θεμελιώδεις έννοιες της Χημείας. Έτσι, σύντομα εγκαταλείφθηκε και αντικαταστάθηκε από τις σύγχρονες αντιλήψεις για το άτομο και τη δομή του.

5. Που βασίστηκε η ανάπτυξη των σύγχρονων αντιλήψεων γύρω από το άτομο;

Οι σύγχρονες αντιλήψεις για το άτομο βασίζονται στην κβαντική θεωρία, μία από τις μεγάλες επιστημονικές επαναστάσεις του εικοστού αιώνα. Πέρα από τη συμβολή του Niels Bohr, η ανάπτυξη της κβαντικής θεωρίας στηρίχθηκε στη θεωρητική δουλειά αρκετών επιστημόνων.

Η αρχή έγινε με την θεωρία του Γερμανού φυσικού **Max Planck** (1900) σύμφωνα την οποία:

Η ακτινοβολία εκπέμπεται όχι με συνεχή τρόπο αλλά σε μικρά πακέτα (κβάντα), τα οποία ονομάζονται φωτόνια.

Η ενέργεια αυτών των φωτονίων δίνεται από τη σχέση $E = h \cdot \nu$, όπου h είναι η σταθερά του Planck που συναντήσαμε στο μοντέλο του Bohr και ν η συχνότητα της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας.

Μεγάλη συμβολή στην διαμόρφωση των σύγχρονων αντιλήψεων για το άτομο είχε και η κυματική θεωρία τη ύλης του Γάλλου φυσικού **Lui De Brogie** (1924), σύμφωνα με την οποία:

Το φωτόνιο (όπως και κάθε κινούμενο μικρό σωματίδιο π.χ. ηλεκτρόνιο) παρουσιάζει διττή φύση, σωματιδίου (κβάντο) και κύματος (ηλεκτρομαγνητικό κύμα). Το μήκος κύματος που αντιστοιχεί σε ένα κινούμενο σωματίδιο

με μάζα m και ταχύτητα u δίνεται από τον τύπο: $\lambda = \frac{h}{m \cdot u}$.

Από την παραπάνω σχέση προκύπτει ότι για τα αντικείμενα μεγάλης μάζας, όπως μια μπάλα του τένις, δεν εκδηλώνεται ο κυματικός χαρακτήρας γιατί η τιμή του μήκους κύματος είναι υπερβολικά μικρή (της τάξεως του 10^{-34} m) για τις διαστάσεις τους. Αντίθετα για τα μικρότερα σωματίδια, όπως το ηλεκτρόνιο, η τιμή του μήκους κύματος είναι της τάξεως του 10^{-10} m, συγκρίσιμα με τις διαστάσεις τους, οπότε παρατηρούμε τον κυματικό του χαρακτήρα.

Αξίζει να αναφέρουμε πως η σύγχρονη θεώρηση είναι ότι η φύση του φωτός (όπως και του ηλεκτρονίου) είναι μία. Εμείς την αντιλαμβανόμαστε, ανάλογα με τις πειραματικές συνθήκες που εφαρμόζουμε, άλλοτε ως σωματιδιακή και άλλοτε ως κυματική.

Βασικότατο ρόλο στην ανάπτυξη της κβαντικής θεωρίας έπαιξε και ο Werner Heisenberg (1927) με την η αρχή της αβεβαιότητας (ή αλλιώς απροσδιοριστίας) σύμφωνα με την οποία:

Είναι αδύνατο να προσδιορίσουμε με ακρίβεια συγχρόνως τη θέση και την ορμή, $p = m \cdot u$, ενός μικρού σωματιδίου π.χ. του ηλεκτρονίου.

Η αρχή της αβεβαιότητας οδηγεί αυτομάτως στην εγκατάλειψη της έννοιας της τροχιάς (μοντέλο Bohr), αφού με βάση τους νόμους της κυκλικής κίνησης, η κίνηση σε τροχιά προϋποθέτει επακριβή γνώση τόσο της θέσης όσο και της ταχύτητας, άρα και της ορμής, του ηλεκτρονίου.

Ο ακρογωνιαίος λίθος της σύγχρονης κβαντικής θεωρίας τέθηκε από τον **Schrödinger** (1926) και είναι η περίφημη κυματική εξίσωση, η οποία συσχετίζει με μαθηματικό τρόπο τη σωματιδιακή και κυματική συμπεριφορά του ηλεκτρονίου. Η επίλυση της εξίσωσης Schrödinger οδηγεί στις **κυματοσυναρτήσεις ψ** , οι οποίες περιγράφουν την κατάσταση του ηλεκτρονίου με ορισμένη ενέργεια (E_n). Οι κυματοσυναρτήσεις ψ ονομάζονται και ατομικά τροχιακά, ονομασία κάπως παραπλανητική, δόθηκε όμως για να τιμηθεί η προσφορά του Bohr και των κυκλικών τροχιών του.

Η εξίσωση του Schrödinger μπορεί να εφαρμοστεί και σε πολυηλεκτρονικά άτομα, παρόλο που η επίλυση της και ο προσδιορισμός των κυματοσυναρτήσεων, ψ , για τα ηλεκτρόνια σ' αυτές τις περιπτώσεις είναι ένα πολύπλοκο μαθηματικό πρόβλημα.

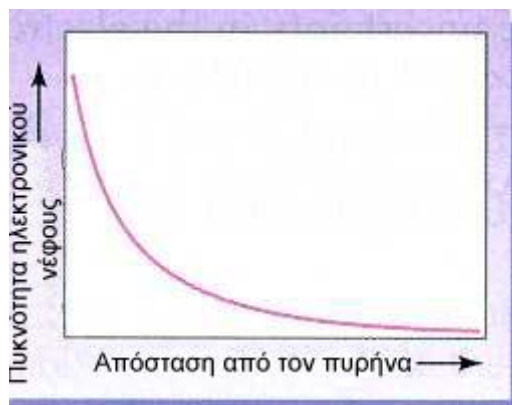
6. Ποια είναι η φυσική σημασία του «ψ» και πως σχετίζεται με τις απεικονίσεις με τις οποίες γίνεται αντιληπτή η διαμόρφωση του ηλεκτρονιακού νέφους σε ένα άτομο;

Τα ατομικά τροχιακά ψ αποτελούν συναρτήσεις της θέσης του ηλεκτρονίου στο άτομο. Το ψ αυτό καθαυτό δεν έχει κάποια φυσική σημασία. Αντίθετα, το ψ^2 έχει μεγάλη φυσική σημασία, καθώς το γινόμενο $\Psi^2 \cdot dV$ εκφράζει την πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο στο στοιχειώδη όγκο dV γύρω από τον πυρήνα. Επίσης, το γινόμενο $e \cdot \Psi^2$ εκφράζει την πυκνότητα του ηλεκτρονιακού νέφους στο χώρο γύρω από τον πυρήνα.

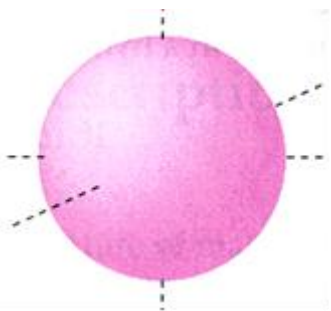
Για να αντιληφθούμε οπτικά την ηλεκτρονιακή δομή ενός ατόμου, απεικονίζουμε σχηματικά το μέγεθος ψ^2 . Για παράδειγμα στην ακόλουθη απεικόνιση η πυκνότητα του ηλεκτρονιακού νέφους είναι ανάλογη της πυκνότητας του χρώματος.



Παρατηρήστε, ότι το ηλεκτρονιακό νέφος έχει τη μέγιστη πυκνότητα κοντά στον πυρήνα η οποία μικραίνει όσο απομακρυνόμαστε από αυτόν. Την ίδια πληροφορία μας δίνει και η γραφική παράσταση της πυκνότητας του ηλεκτρονιακού νέφους συναρτήσει της απόστασης από τον πυρήνα όπως φαίνεται παρακάτω:



Η πιο συνήθης απεικόνιση του μεγέθους ψ^2 είναι με «οριακές» καμπύλες όπως αυτή που ακολουθεί, στην οποία το περίγραμμα της καμπύλης περικλείει τη μέγιστη πυκνότητα του ηλεκτρονικού νέφους (90-99%). Μπορούμε, δηλαδή, να πούμε ότι το ηλεκτρόνιο βρίσκεται με πιθανότητα 99% μέσα στα όρια αυτής της καμπύλης.



Να σημειώσουμε ότι οι παραπάνω γραφικές παραστάσεις απεικονίζουν την πυκνότητα του ηλεκτρονιακού νέφους (ψ^2) και όχι το τροχιακό (ψ). Επίσης, πολλές φορές αναφέρονται ως τροχιακά, χάριν απλούστευσης.

7. Τι είναι οι κβαντικοί αριθμοί και ποια είναι η σημασία τους;

Από την επίλυση της εξίσωσης Schrödinger για το άτομο του υδρογόνου προκύπτουν τρεις αριθμοί που ονομάζονται κβαντικοί.

Ο κύριος κβαντικός αριθμός που συμβολίζεται με n παίρνει τιμές από ένα έως άπειρο.

Ο δευτερεύων κβαντικός αριθμός ή αζιμουθιακός, που συμβολίζεται με ℓ , και παίρνει τις τιμές 0, 1, 2, 3 έως την τιμή $n-1$, για κάθε τιμή του n .

Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός, που συμβολίζεται με m_ℓ και παίρνει τιμές από μείον ℓ έως ℓ για κάθε τιμή του ℓ .

Κάθε δυνατή τριάδα κβαντικών αριθμών οδηγεί σε μια λύση της εξίσωσης Schrödinger, καθορίζοντας ένα συγκεκριμένο τροχιακό του ατόμου του υδρογόνου.

Στη συνέχεια, μια σειρά πειραμάτων οδήγησε στην ανάγκη της εισαγωγής ενός επιπλέον κβαντικού αριθμού, ο οποίος αφορά στην ιδιοπεριστροφή του ηλεκτρονίου του τροχιακού.

Ο κβαντικός αριθμός του spin, συμβολίζεται με m_s , παίρνει μόνο δύο τιμές $+1/2$ και $-1/2$ και δεν συμμετέχει στη διαμόρφωση της τιμής της ενέργειας του ηλεκτρονίου ούτε στον καθορισμό του τροχιακού.

Οι κβαντικοί αυτοί αριθμοί μπορούν να εφαρμοστούν και στα πολυηλεκτρονιακά άτομα.

Ο κύριος κβαντικός αριθμός, n .

- Ο κύριος κβαντικός αριθμός είναι ο μόνος από τους τέσσερις κβαντικούς αριθμούς που υπάρχει και στο ατομικό πρότυπο του Bohr. Εκεί, όμως, εισάγεται αυθαίρετα, και καθορίζει την τροχιά που κινείται το ηλεκτρόνιο, καθώς και την ενέργειά του.

- Στην κβαντομηχανική ο κύριος κβαντικός αριθμός καθορίζει το μέγεθος του ηλεκτρονιακού νέφους (ή τροχιακού) και παίζει καθοριστικό ρόλο στη διαμόρφωση της ενέργειας του ηλεκτρονίου.

- Γενικά όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του n τόσο πιο απομακρυσμένο από τον πυρήνα είναι, κατά μέσο όρο, το ηλεκτρονιακό νέφος

- Ο κύριος κβαντικός αριθμός είναι ενδεικτικός της έλξης πυρήνα - ηλεκτρονίου. Όσο μικρότερος είναι ο n τόσο μεγαλύτερη η έλξη, καθώς το ηλεκτρόνιο βρίσκεται πιο κοντά στον πυρήνα.

- Τροχιακά με τον ίδιο κύριο κβαντικό αριθμό (n) συγκροτούν τη **στιβάδα** ή **φλοιό**. Για ιστορικούς λόγους οι στιβάδες συμβολίζονται με γράμματα του αγγλικού αλφαβήτου, ξεκινώντας από το K. Έτσι η στιβάδα με $n=1$ συμβολίζεται με K, η στιβάδα με $n=2$ συμβολίζεται με L κ.ο.κ.

Ο δευτερεύων κβαντικός αριθμός ή αζιμουθιακός, ℓ .

- Ο δευτερεύων κβαντικός αριθμός, καθορίζει το σχήμα του ηλεκτρονιακού νέφους (τροχιακού) και παίζει ρόλο στη διαμόρφωση της ενέργειας του ηλεκτρονίου.
- Ο δευτερεύων κβαντικός αριθμός είναι ενδεικτικός της άπωσης μεταξύ των ηλεκτρονίων. Όσο μικρότερος είναι ο ℓ , τόσο μεγαλύτερη η άπωση, καθώς τα ηλεκτρόνια βρίσκονται πιο κοντά.
- Λόγω των περιορισμών που προκύπτουν από την επίλυση της εξίσωσης του Schrödinger, οι τιμές του ℓ καθορίζονται από την τιμή του n . Πιο συγκεκριμένα ο ℓ παίρνει τιμές $0, 1, 2, \dots, n-1$. Για παράδειγμα αν ο n έχει την τιμή 4, ο ℓ μπορεί να πάρει μόνο τις τιμές $0, 1, 2, 3$.
- Ατομικά τροχιακά που έχουν το ίδιο n και ℓ αποτελούν υποστιβάδα ή υποφλοιό. Οι υποστιβάδες ή υποφλοιοί συμβολίζονται με γράμματα. Με τον ίδιο τρόπο συμβολίζονται και τα αντίστοιχα ατομικά τροχιακά, όπως φαίνεται στο παρακάτω πίνακα.

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

Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός, m_ℓ .

- Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός, καθορίζει τον προσανατολισμό του ηλεκτρονικού νέφους σε σχέση με τους άξονες x, y, z . Το όνομα «μαγνητικός» προέρχεται από το γεγονός ότι το ηλεκτρόνιο, ως κινούμενο φορτίο που είναι, δημιουργεί μαγνητικό πεδίο.
- Λόγω των περιορισμών που προκύπτουν από την επίλυση της εξίσωσης του Schrödinger, οι τιμές του m_ℓ καθορίζονται από την τιμή του ℓ . Πιο συγκεκριμένα ο m_ℓ παίρνει τιμές $-\ell, (-\ell+1), \dots, 0, \dots, (\ell-1), +\ell$. Για παράδειγμα αν ο ℓ έχει την τιμή 3, ο m_ℓ μπορεί να πάρει μόνο τις τιμές $-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$.
- Με δεδομένες τις τιμές των n και ℓ σε κάθε τιμή του μαγνητικού κβαντικού αριθμού αντιστοιχεί και ένα τροχιακό. Γι' αυτό το λόγο σε κάθε υποστιβάδα αντιστοιχούν $2\ell+1$ τροχιακά. Για παράδειγμα, στην υποστιβάδα $2p$ όπου $\ell=1$ (και επομένως ο m_ℓ παίρνει τις τιμές $-1, 0, 1$) θα αντιστοιχούν τρία τροχιακά με το συνδυασμό κβαντικών αριθμών (n, ℓ, m_ℓ) : $(2, 1, -1), (2, 1, 0), (2, 1, 1)$.

δ. Ο κβαντικός αριθμός του spin, m_s .

- Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός του spin δεν προκύπτει από την εξίσωση του Schrödinger και είναι ανεξάρτητος από τις τιμές των άλλων κβαντικών αριθμών. Συγκεκριμένα παίρνει τιμές $+\frac{1}{2}$ ή $-\frac{1}{2}$.
- Ο κβαντικός αριθμός του spin καθορίζει μια ιδιότητα του ηλεκτρονίου που ονομάζεται ιδιοπεριστροφή, ή αλλιώς, spin. Δηλαδή, για τιμή $m_s = +\frac{1}{2}$ λέμε ότι έχουμε spin προς τα πάνω (\uparrow), ενώ για τιμή $m_s = -\frac{1}{2}$ λέμε ότι έχουμε spin προς τα κάτω (\downarrow).
- Σε κάθε τροχιακό μπορούμε να έχουμε το πολύ μέχρι δύο ηλεκτρόνια, τα οποία πρέπει να έχουν αντίθετο ή αντιπαράλληλο spin.

- Ο κβαντικός αριθμός του $srin$ δεν συμμετέχει στον καθορισμό του τροχιακού και θεωρούμε ότι δεν επηρεάζει τη διαμόρφωση της τιμής της ενέργειας του ηλεκτρονίου.
- Ο κβαντικός αριθμός του $srin$ σε συνδυασμό με τους υπόλοιπους τρεις κβαντικούς αριθμούς περιγράφουν πλήρως την κατάσταση ενός ηλεκτρονίου. Συμπερασματικά, οι τέσσερις κβαντικοί αριθμοί περιγράφουν πλήρως την κατάσταση του ηλεκτρονίου στο άτομο, όπως φαίνεται από τον παρακάτω πίνακα:

n	στιβάδα
n, ℓ	υποστιβάδα
n, ℓ, m_ℓ	ατομικό τροχιακό
n, ℓ, m_ℓ, m_s	ηλεκτρόνιο

8. Πώς απεικονίζονται τα τροχιακά με βάση τους κβαντικούς αριθμούς;

Απεικόνιση s τροχιακών ($\ell = 0, m_\ell = 0$)

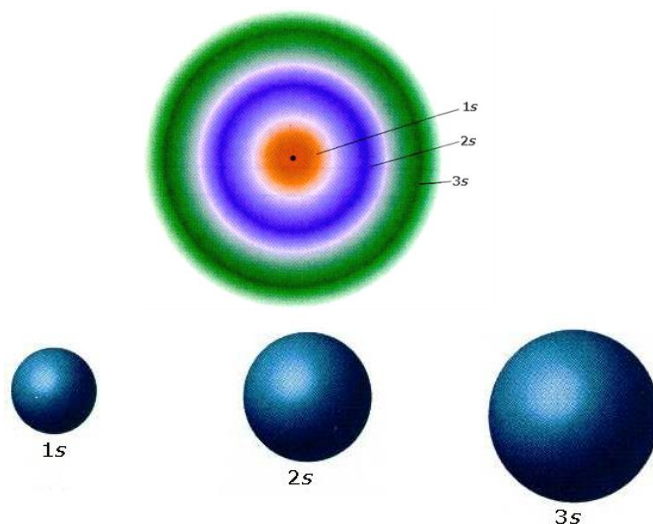
Τα s τροχιακά, επειδή έχουν $\ell = 0$, εμφανίζουν σφαιρική συμμετρία. Αυτό σημαίνει ότι η πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο σε μια ορισμένη απόσταση από τον πυρήνα είναι ανεξάρτητη από την κατεύθυνση.

Κάθε στιβάδα διαθέτει s υποστιβάδα και s τροχιακό.

Τα s τροχιακά απεικονίζονται γραφικά με σφαίρες, το μέγεθος των οποίων εξαρτάται από τον κύριο κβαντικό αριθμό. Όσο μεγαλύτερος είναι ο κύριος κβαντικός αριθμός τόσο μεγαλύτερη είναι και η ακτίνα της σφαίρας. Παρακάτω απεικονίζονται τα τρία πρώτα s τροχιακά για το άτομο του υδρογόνου με δύο τρόπους:

α) Πυκνότητα ηλεκτρονιακού νέφους και

β) Οριακές καμπύλες. Ανάλογη εμφάνιση έχουν τα s τροχιακά των υπολοίπων ατόμων.

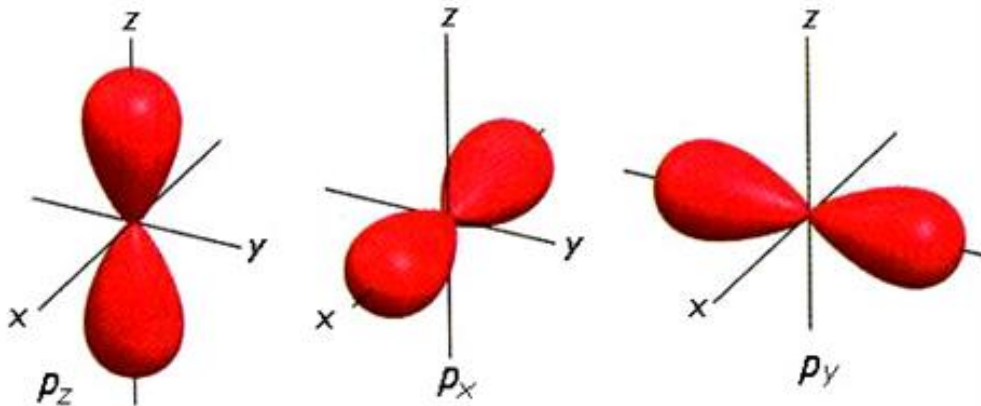


Απεικόνιση p τροχιακών ($\ell = 1, m_\ell = -1, 0, 1$)

Τα p τροχιακά, επειδή έχουν $\ell = 1$, δεν εμφανίζουν σφαιρική συμμετρία όπως τα s τροχιακά. Αυτό σημαίνει ότι η πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο σε μια ορισμένη απόσταση από τον πυρήνα εξαρτάται από την κατεύθυνση.

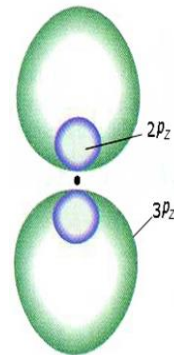
Κάθε στιβάδα, με εξαίρεση την πρώτη διαθέτει p υποστιβάδα και p τροχιακά.

Τα p τροχιακά απεικονίζονται γραφικά με το σχήμα του διπλού λοβού. Παρακάτω απεικονίζονται τα τρία p τροχιακά της υποστιβάδας $2p$. Ανάλογη εμφάνιση έχουν τα p τροχιακά και των υπολοίπων ατόμων.



Παρατηρήστε ότι υπάρχουν τρεις διαφορετικοί προσανατολισμοί, όσες και οι τιμές που μπορεί να πάρει ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός m_ℓ , για $\ell = 1$.

Όπως και στην περίπτωση των s τροχιακών, το μέγεθος του p τροχιακού καθορίζεται από την τιμή του κύριου κβαντικού αριθμού. Δηλαδή, όσο μεγαλύτερος είναι ο κύριος κβαντικός αριθμός τόσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος του p τροχιακού.

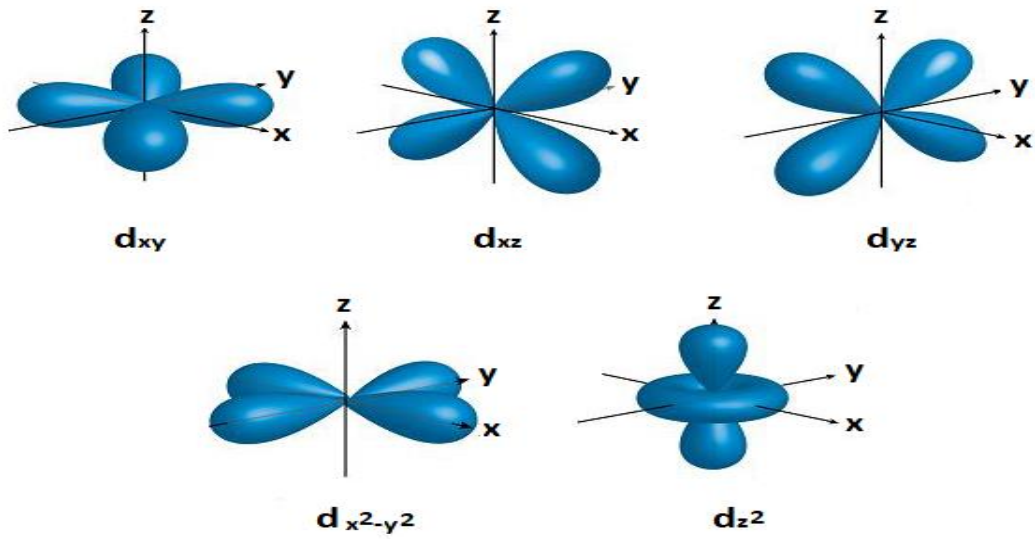


Απεικόνιση d τροχιακών ($\ell = 2, m_\ell = -2, -1, 0, 1, 2$).

Τα d τροχιακά έχουν σύνθετο σχήμα.

Κάθε στιβάδα, με εξαίρεση τις δύο πρώτες διαθέτει d υποστιβάδα και d τροχιακά. Παρακάτω απεικονίζονται τα πέντε d τροχιακά της υποστιβάδας $3d$. Ανάλογη εμφάνιση έχουν τα d τροχιακά και των υπολοίπων ατόμων.

Παρατηρήστε ότι υπάρχουν πέντε διαφορετικοί προσανατολισμοί, όσες και οι τιμές που μπορεί να πάρει ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός m_ℓ , για $\ell = 2$. Προφανώς, το μέγεθος του d τροχιακού καθορίζεται από την τιμή του κύριου κβαντικού αριθμού. Δηλαδή, όσο μεγαλύτερος είναι ο κύριος κβαντικός αριθμός τόσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος του d τροχιακού.



Ημερομηνία τροποποίησης: 1/4/2019

Επιμέλεια: Πάγκαλος Σπύρος - Χαρίτος Κωνσταντίνος

Επιστημονικός έλεγχος: Αποστολόπουλος Κωνσταντίνος - Γιαλούρης Παρασκευάς

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο: ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΑΤΟΜΩΝ & ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ

ΕΝΟΤΗΤΑ 6.2: ΑΡΧΕΣ ΔΟΜΗΣΗΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΩΝ ΑΤΟΜΩΝ

ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Με βάση ποιες αρχές και κανόνες πραγματοποιείται η ηλεκτρονιακή δόμηση των πολυηλεκτρονιακών ατόμων; Πώς η ηλεκτρονιακή δόμηση ενός ατόμου καθορίζει τη χημική του συμπεριφορά;

Η χημική συμπεριφορά των ατόμων είναι αποτέλεσμα του τρόπου με τον οποίο τοποθετούνται τα ηλεκτρόνια τους σε τροχιακά (ηλεκτρονιακή δόμηση).

Η συμπλήρωση των τροχιακών με ηλεκτρόνια στα πολυηλεκτρονιακά άτομα, φαίνεται περίπλοκη, όμως στηρίζεται σε τρεις απλές αρχές (κανόνες):

- α) Την απαγορευτική αρχή του Pauli.
- β) Την αρχή της ελάχιστης ενέργειας.
- γ) Τον κανόνα του Hund.

Όταν γράφουμε την ηλεκτρονιακή διαμόρφωση ενός ατόμου εκείνο που μας ενδιαφέρει περισσότερο είναι η διευθέτηση των εξωτερικών ηλεκτρονίων του ατόμου. Αυτά παίζουν κυρίαρχο ρόλο στην χημική συμπεριφορά του ατόμου, δεδομένου ότι μέσω αυτών σχηματίζει το άτομο χημικούς δεσμούς.

Παρατήρηση:

Στο σχολικό βιβλίο υπονοείται ότι τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας ταυτίζονται με τα ηλεκτρόνια σθένους.

Τυπικά τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας είναι αυτά που ανήκουν στη στιβάδα με το μεγαλύτερο n , ενώ ηλεκτρόνια σθένους είναι τα ηλεκτρόνια που ανήκουν σε υποστιβάδες πέρα από τη δομή του προηγούμενου ευγενούς αερίου. Για παράδειγμα, στο ασβέστιο ${}_{20}\text{Ca}:1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ ή ${}_{20}\text{Ca}:[\text{Ar}] 4s^2$ τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας ταυτίζονται με τα ηλεκτρόνια σθένους, ενώ στο τιτάνιο ${}_{22}\text{Ti}:1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ ή ${}_{22}\text{Ti}:[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$ τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας είναι τα $4s^2$ ενώ τα ηλεκτρόνια σθένους είναι τα $3d^2 4s^2$.

Υπενθυμίζεται ότι η ηλεκτρονιακή δομή των ευγενών αερίων ($ns^2 np^6$) παρουσιάζει μεγάλη σταθερότητα.

2. Τι ορίζει η απαγορευτική αρχή του Pauli και πώς η εφαρμογή της καθορίζει τον μέγιστο αριθμό ηλεκτρονίων σε κάθε στιβάδα και κάθε υποστιβάδα;

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).

Αποτέλεσμα αυτού είναι ότι κάθε τροχιακό χωράει μέχρι δύο ηλεκτρόνια, τα οποία πρέπει να έχουν αντιπαράλληλα spin, το ένα με τιμή $+1/2$ (\uparrow) και το άλλο με τιμή $-1/2$ (\downarrow).

Με βάση τους κβαντικούς αριθμούς και την απαγορευτική αρχή του Pauli καθορίζεται και ο μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων που μπορεί να πάρει κάθε τροχιακό, κάθε υποστιβάδα και κάθε στιβάδα.

Για $n=1$ έχουμε την 1^η στιβάδα ή στιβάδα Κ. Με $n=1$ υποχρεωτικά $\ell=0$, άρα η στιβάδα Κ διαθέτει μόνο μία υποστιβάδα την 1s. Επειδή ο m_ℓ παίρνει μόνο την τιμή 0, η 1s υποστιβάδα έχει μόνο ένα τροχιακό, το 1s, που μπορεί να χωρέσει μέχρι 2 ηλεκτρόνια. Επομένως, η στιβάδα Κ μπορεί να πάρει μέχρι 2 ηλεκτρόνια.

Η ηλεκτρονιακή διαμόρφωση της συμπληρωμένης στιβάδας Κ είναι $1s^2$ σε επίπεδο

υποστιβάδας και $\boxed{\uparrow\downarrow}$ σε επίπεδο τροχιακών.
1s

Για $n=2$ έχουμε την 2^η στιβάδα ή στιβάδα L. Με $n=2$ ο ℓ μπορεί να πάρει τις τιμές 0 και 1. Με $\ell=0$ έχουμε τη 2s υποστιβάδα. Με $\ell=1$ ο m_ℓ παίρνει τιμές -1, 0, 1, οπότε η υποστιβάδα 2p περιέχει τρία τροχιακά το 2p_y, το 2p_z και το 2p_x. Επομένως, η στιβάδα L μπορεί να πάρει μέχρι 8 ηλεκτρόνια.

Η ηλεκτρονιακή διαμόρφωση, της συμπληρωμένης στιβάδας L είναι $2s^2 2p^6$ σε

επίπεδο υποστιβάδας και $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ σε επίπεδο τροχιακών.
2s 2p

Για $n=3$ έχουμε την 3^η στιβάδα ή στιβάδα Μ. Με $n=3$ ο ℓ μπορεί να πάρει τις τιμές 0, 1 και 2. Με $\ell=0$ έχουμε την 3s υποστιβάδα. Με $\ell=1$ έχουμε την 3p υποστιβάδα. Με $\ell=2$ ο m_ℓ παίρνει τιμές -2, -1, 0, 1, 2, οπότε η υποστιβάδα 3d περιέχει πέντε τροχιακά. Συνεπώς, η στιβάδα Μ μπορεί να πάρει μέχρι 18 ηλεκτρόνια.

Η ηλεκτρονιακή διαμόρφωση της συμπληρωμένης στιβάδας Μ είναι $3s^2 3p^6 3d^{10}$ σε

επίπεδο υποστιβάδας και $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ σε επίπεδο
2s 2p 3d

τροχιακών.

κ.ο.κ.

Κάθε στιβάδα με κύριο κβαντικό αριθμό n μπορεί να δεχθεί μέχρι $2n^2$ ηλεκτρόνια, κάθε υποστιβάδα με δευτερεύοντα κβαντικό αριθμό ℓ περιέχει $(2\ell+1)$ τροχιακά και το μέγιστο $2(2\ell+1)$ ηλεκτρόνια.

3. Τι εκφράζει η αρχή της ελάχιστης ενέργειας και ποιοι παράγοντες καθορίζουν την ενέργεια της κάθε υποστιβάδας;

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

Σύμφωνα με όσα έχουμε μάθει η ενέργεια των υποστιβάδων εξαρτάται:

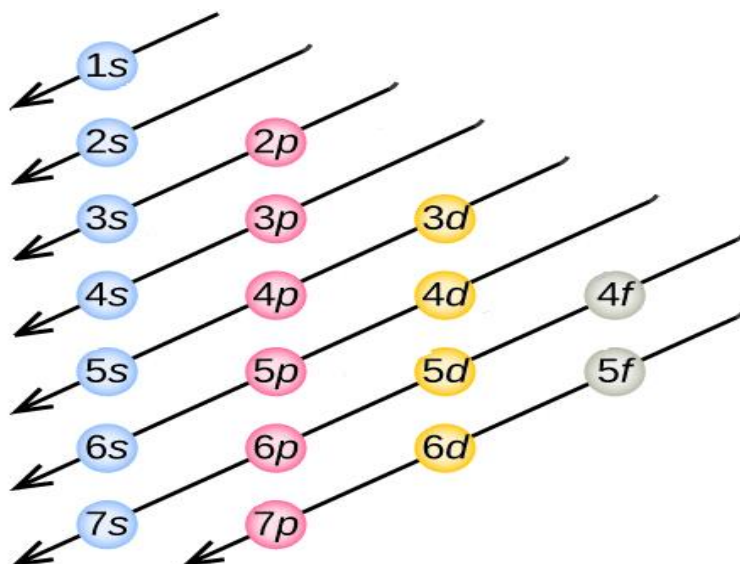
α) Από τις ελκτικές δυνάμεις πυρήνα - ηλεκτρονίου, οι οποίες καθορίζονται από τον κύριο κβαντικό αριθμό n .

β) Από τις απώσεις ηλεκτρονίου - ηλεκτρονίου, οι οποίες καθορίζονται από τον ℓ .

- Ως εκ τούτου, ανάμεσα σε δύο υποστιβάδες τη χαμηλότερη ενέργεια έχει εκείνη που έχει το μικρότερο άθροισμα των δύο πρώτων κβαντικών αριθμών ($n + \ell$).
- Στην περίπτωση που το άθροισμα ($n + \ell$) είναι το ίδιο για δύο υποστιβάδες, τότε μικρότερη ενέργεια έχει η υποστιβάδα με το μικρότερο n .

Με άλλα λόγια, μπορούμε να κατατάσσουμε ενεργειακά τις στιβάδες συγκρίνοντας τιμή του αθροίσματος $n+\ell$ που έχουν .

Για να διευκολυνθεί ακόμη περισσότερο η διαδικασία συμπλήρωσης των υποστιβάδων με ηλεκτρόνια, δίνεται το ακόλουθο μνημονικό διάγραμμα.



Στο διάγραμμα αυτό, η συμπλήρωση των τροχιακών ακολουθεί μια - μια, με τη σειρά τις διαγώνιες, από πάνω προς τα κάτω, κατά τη φορά που δείχνουν τα βέλη. Με αυτόν τον τρόπο μπορούμε να δομήσουμε ηλεκτρονιακά, οποιοδήποτε πολυηλεκτρονικό άτομο στη θεμελιώδη του κατάσταση.

4. Πως εφαρμόζεται η αρχή της ελάχιστης ενέργειας στην ηλεκτρονιακή δόμηση διαφόρων ατόμων;

α) Ας εξετάσουμε το ${}_{19}\text{K}$. Πρώτα τοποθετούνται δύο ηλεκτρόνια στην υποστιβάδα 1s, και γράφουμε $1s^2$, μετά τοποθετούμε δύο ηλεκτρόνια στην υποστιβάδα 2s και γράφουμε $1s^2 2s^2$, ακολουθούν έξι ηλεκτρόνια στην υποστιβάδα 2p οπότε γράφουμε $1s^2 2s^2 2p^6$, δύο ηλεκτρόνια στην υποστιβάδα 3s, έξι στην υποστιβάδα 3p και το τελευταίο ηλεκτρόνιο πάει στην υποστιβάδα 4s. Έτσι, η ηλεκτρονιακή δομή του καλίου είναι: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

β) Με ανάλογο τρόπο, κατανέμονται τα 25 ηλεκτρόνια στο άτομο του Μαγγανίου, οπότε έχουμε ${}_{25}\text{Mn}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$. Επισημαίνεται ότι στα στοιχεία με δομή $4s^2 3d^x$, μόλις τοποθετηθεί ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια στην 3d υποστιβάδα η ενέργεια της μειώνεται και γίνεται μικρότερη της 4s υποστιβάδας. Επομένως, είναι σωστότερο η υποστιβάδα $3d^x$ να γράφεται πριν από την υποστιβάδα $4s^2$. Τελικά, στο μαγγάνιο γράφουμε ${}_{25}\text{Mn}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$.

Για τον ίδιο λόγο, όταν ιοντίζονται τα στοιχεία αυτά πρώτα απομακρύνονται τα ηλεκτρόνια της ns υποστιβάδας. Ανάλογα, ισχύουν και για τις υποστιβάδες 4d και 5s.

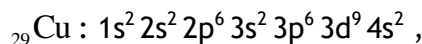
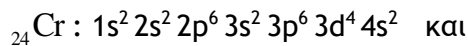
γ) Για να βρούμε την ηλεκτρονιακή δομή του ιόντος ${}_{26}\text{Fe}^{2+}$ γράφουμε πρώτα την ηλεκτρονιακή δομή του ατόμου: ${}_{26}\text{Fe}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$.

Το ιόν ${}_{26}\text{Fe}^{2+}$ προκύπτει αν από την τελική δομή του ${}_{26}\text{Fe}$ αφαιρέσουμε τα δύο τελευταία ηλεκτρόνια, άρα ${}_{26}\text{Fe}^{2+}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$.

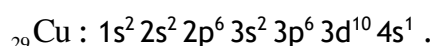
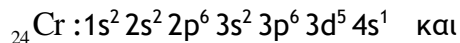
5. Υπάρχουν εξαιρέσεις στους παραπάνω δύο κανόνες ηλεκτρονιακής δόμησης;

Ναι, υπάρχουν κάποιες εξαιρέσεις. Οι σημαντικότερες από αυτές είναι του ${}_{24}\text{Cr}$ και του ${}_{29}\text{Cu}$.

Σύμφωνα με όσα έχουν λεχθεί αναμένονται οι ηλεκτρονιακές δομές:

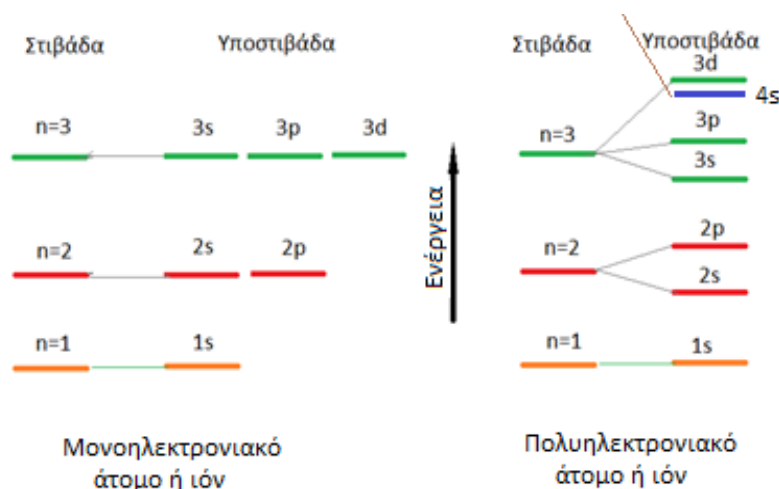


Διαπιστώθηκε όμως ότι οι σωστές ηλεκτρονιακές διαμορφώσεις είναι:



Η διαφοροποίηση αυτή συνδέεται με το γεγονός ότι τόσο η δομή d^5 , όσο και η δομή d^{10} παρουσιάζουν αυξημένη σταθερότητα, οπότε ευνοείται η μεταφορά του ενός ηλεκτρονίου από την υποστιβάδα $4s$ στην υποστιβάδα $3d$.

Επιπλέον, στα μονοηλεκτρονιακά άτομα (H) ή ιόντα ($\text{He}^+, \text{Li}^{2+}$) δεν υπάρχει ο παράγοντας διηλεκτρονιακές απώσεις, άρα η ενέργειά τους καθορίζεται μόνο από τον κύριο κβαντικό αριθμό n . Κατά συνέπεια, οι υποστιβάδες της ίδιας στιβάδας έχουν όλες την ίδια ενέργεια. Για παράδειγμα, οι υποστιβάδες $2s$ και $2p$ έχουν ακριβώς την ίδια ενέργεια. Στο σχήμα που ακολουθεί βλέπουμε τη διαφοροποίηση αυτή ανάμεσα στα μονοηλεκτρονιακά άτομα ή ιόντα και στα πολυηλεκτρονιακά άτομα.



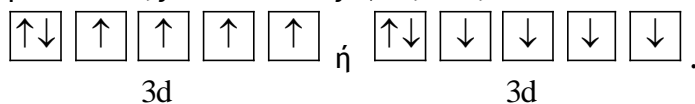
6. Τι αναφέρει ο κανόνας του Hund; Πώς τοποθετούνται τα ηλεκτρόνια στις μη συμπληρωμένες υποστιβάδες;

Σε πάρα πολλά άτομα με την ηλεκτρονιακή δόμηση τους διαπιστώνουμε ότι η τελευταία υποστιβάδα τους δεν συμπληρώνεται πλήρως. Συνεπώς γεννιέται ένα ερώτημα, πώς δηλαδή κατανομούνται τα ηλεκτρόνια στα διαθέσιμα τροχιακά της υποστιβάδας. Την απάντηση στο ερώτημα δίνει ο παρακάτω κανόνας του Hund ο οποίος αναφέρει ότι:

Τα ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν τροχιακά της ίδιας ενέργειας (της ίδιας υποστιβάδας) έχουν κατά προτίμηση παράλληλα spin.

Πιο αναλυτικά, τα ηλεκτρόνια τοποθετούνται με τρόπο που να καλύπτουν όσο το δυνατόν περισσότερα τροχιακά και να έχουν το μέγιστο δυνατό άθροισμα $spin$, κατ' απόλυτη τιμή.

Για παράδειγμα ο ${}_{26}\text{Fe}$ έχει 6 ηλεκτρόνια στην 3d υποστιβάδα του. Η d υποστιβάδα έχει πέντε τροχιακά και σε αυτά πρέπει να τοποθετούν 6 ηλεκτρόνια. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι τοποθέτησης, αλλά σύμφωνα με τον κανόνα του Hund θα βάλουμε πρώτα από ένα ηλεκτρόνιο σε κάθε τροχιακό με παράλληλα $spin$ και μετά να τοποθετήσουμε το έκτο ηλεκτρόνιο με αντιπαράλληλο $spin$ σε κάποιο από τα 5 τροχιακά της υποστιβάδας d, δηλαδή



Αντίστοιχα, για το ${}_{7}\text{N}$: $1s^2 2s^2 2p^3$ έχουμε: $\begin{matrix} \boxed{\uparrow} & \boxed{\uparrow} & \boxed{\uparrow} \\ 2p \end{matrix}$ ή $\begin{matrix} \boxed{\downarrow} & \boxed{\downarrow} & \boxed{\downarrow} \\ 2p \end{matrix}$, δηλαδή,

τα τρία υψηλότερης ενέργειας ηλεκτρόνια του αζώτου θα μπουν από ένα σε κάθε 2p τροχιακό, έχοντας παράλληλο $spin$.

Ημερομηνία τροποποίησης: 5/4/2019

Επιμέλεια: Πάγκαλος Σπύρος - Χαρίτος Κωνσταντίνος

Επιστημονικός έλεγχος: Αποστολόπουλος Κωνσταντίνος - Γιαλούρης Παρασκευάς

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο: ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΑΤΟΜΩΝ & ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ

ΕΝΟΤΗΤΑ 6.3: ΔΟΜΗ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΥ ΠΙΝΑΚΑ (ΤΟΜΕΙΣ s,p,d,f) -ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ

ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Τι είναι ο περιοδικός πίνακας και ο περιοδικός νόμος; Ποια η σημασία τους;

Η γνώση του περιοδικού πίνακα είναι απαραίτητη σ' εκείνον που θέλει να μάθει εύκολα και μεθοδικά τη βασική Χημεία. Ο Περιοδικός Πίνακας είναι απόρροια του γεγονότος ότι τα χημικά στοιχεία εκδηλώνουν γενικές τάσεις και συγκροτούν ομάδες με παρόμοιες ιδιότητες.

Η δομή του σύγχρονου περιοδικού πίνακα στηρίζεται στο νόμο περιοδικότητας του Moseley σύμφωνα με τον οποίο:

η χημική συμπεριφορά των στοιχείων είναι περιοδική συνάρτηση του ατομικού τους αριθμού.

Πρακτικά αυτό σημαίνει ότι 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 στον πίνακα που ακολουθεί με τα χλωρίδια της 2ης και 3ης περιόδου.

2η 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	
3η περίοδος	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Μοριακός τύπος	NaCl	MgCl ₂	AlCl ₃	SiCl ₄	PCl ₃	SCl ₂	Cl ₂	
Φυσική κατάσταση (20 °C)	στερεό	στερεό	στερεό	υγρό	υγρό	υγρό	αέριο	
Σημείο Βρασμού (°C)	1465	1418	423	57	74	59	-35	

Κατά μήκος της 2^{ης} και της 3^{ης} περιόδου:

α) Η φυσική κατάσταση των χλωριδίων μεταβάλλεται προοδευτικά προς την αέρια κατάσταση.

β) Το σημείο βρασμού, με κάποιες μικρές διαφοροποιήσεις για τα στοιχεία Si, P και S, της 3^{ης} περιόδου, μειώνεται σταδιακά.

Προς τα κάτω σε μία ομάδα, παρατηρούμε μια επανάληψη των ιδιοτήτων, για παράδειγμα το Be και το Mg σχηματίζουν χλωρίδια με δύο άτομα χλωρίου, τα οποία είναι στερεά με υψηλό σημείο βρασμού κ.ο.κ.

Ως εκ τούτου, όταν γνωρίζουμε τις ιδιότητες ενός στοιχείου μπορούμε να κάνουμε προβλέψεις για τις ιδιότητες των υπολοίπων στοιχείων της ομάδας του.

2. Ποια είναι η χρησιμότητα του περιοδικού πίνακα όσον αφορά στην ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων;

Στον Περιοδικό Πίνακα συναντάμε τις εξής αριθμήσεις, όσον αφορά στις ομάδες:

- Νέα αρίθμηση: Γίνεται με αραβικούς αριθμούς από το 1 έως το 18.
- Παλαιά αρίθμηση. Γίνεται με λατινικούς αριθμούς και χωρίζει τον Περιοδικό Πίνακα σε δύο μεγάλες ομάδες. Τις κύριες που συμβολίζονται με IA, IIA, ... VIIIA και τις δευτερεύουσες που συμβολίζονται με IB, IIB, ... VIIB. Ο αριθμός της κύριας ομάδας δείχνει το πλήθος των ηλεκτρονίων της εξωτερικής στιβάδας του ατόμου του στοιχείου και αντίστροφα.

Εύκολα μπορεί κανείς να συσχετίσει την περιοδική κατάταξη των στοιχείων με τις αρχές ηλεκτρονιακής δόμησης (aufbau) των ατόμων τους, έχοντας υπόψη ότι:

- Ο αριθμός των στιβάδων που έχουν χρησιμοποιηθεί για την ηλεκτρονιακή δόμηση του ατόμου ενός στοιχείου καθορίζει τον αριθμό της περιόδου στην οποία ανήκει το στοιχείο.
- Ηλεκτρόνια σθένους είναι τα ηλεκτρόνια που ανήκουν σε υποστιβάδες πέρα από τη δομή του προηγούμενου ευγενούς αερίου
- Ο αριθμός των ηλεκτρονίων σθένους καθορίζει τον αριθμό της ομάδας (σύγχρονη αρίθμηση), στην οποία ανήκει το στοιχείο.

Ως εκ τούτου έχουμε:

- Όταν τα ηλεκτρόνια σθένους έχουν διαμόρφωση ns^1 ή ns^2 , το στοιχείο ανήκει στην 1^η και 2^η ομάδα αντίστοιχα. Εξαιρείται η περίπτωση του ευγενούς αερίου He που έχει δομή $1s^2$ και ανήκει στην 18^η ομάδα.
- Όταν τα ηλεκτρόνια σθένους ανήκουν σε $(n-1)d$ και ns υποστιβάδες, το στοιχείο ανήκει στην 3^η έως 12^η ομάδα. Το πλήθος των ηλεκτρονίων αυτών καθορίζει την ομάδα που ανήκει το στοιχείο.
- Όταν τα ηλεκτρόνια σθένους ανήκουν σε ns και np υποστιβάδες, το στοιχείο ανήκει στην 13^η έως 18^η ομάδα. Το πλήθος των ηλεκτρονίων αυτών αν του προσθέσουμε τον αριθμό 10 μας δίνει την ομάδα στην οποία ανήκει το στοιχείο.

Ας δούμε κάποια παραδείγματα.

α) Το μαγνήσιο ($_{12}\text{Mg}$) έχει ηλεκτρονιακή δομή $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$. Από αυτήν συμπεραίνουμε ότι το μαγνήσιο ανήκει στην 3η περίοδο, επειδή τα ηλεκτρόνια του είναι τοποθετημένα στις τρεις πρώτες στιβάδες, και στη 2^η κύρια ομάδα επειδή έχει 2 ηλεκτρόνια σθένους.

β) Ο σίδηρος ($_{26}\text{Fe}$) έχει ηλεκτρονιακή δομή $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$. Από αυτήν συμπεραίνουμε ότι ανήκει στην 4η περίοδο, επειδή τα ηλεκτρόνια του είναι τοποθετημένα στις τέσσερις πρώτες στιβάδες, και στην 8^η ομάδα επειδή έχει $6+2=8$ d και s ηλεκτρόνια σθένους.

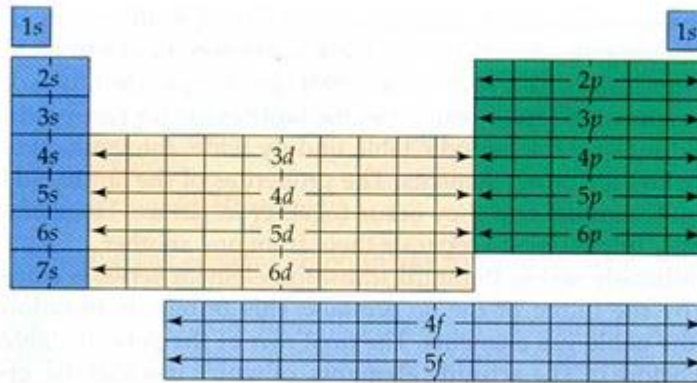
γ) Το στοιχείο που βρίσκεται στην 4^η περίοδο και στην 16 ομάδα θα έχει 6 ηλεκτρόνια στις υποστιβάδες 4s και 4p, δηλαδή ηλεκτρονιακή δομή ηλεκτρονίων σθένους $4s^2, 4p^4$. Επίσης, τα εσωτερικά του ηλεκτρόνια θα καταναμηθούν στις εσωτερικές στιβάδες σύμφωνα με όσα γνωρίζουμε.

δ) Το στοιχείο που βρίσκεται στην 5^η περίοδο και στην 10^η ομάδα θα έχει 10 ηλεκτρόνια στις υποστιβάδες 4d και 5s, δηλαδή ηλεκτρονιακή δομή ηλεκτρονίων σθένους $4d^8$ και $5s^2$. Προφανώς, τα εσωτερικά του ηλεκτρόνια θα καταναμηθούν στις εσωτερικές στιβάδες σύμφωνα με όσα γνωρίζουμε.

3. Τι είναι οι τομείς του περιοδικού πίνακα και πώς κατανέμουμε τα στοιχεία σε αυτούς;

Τομέας περιοδικού πίνακα είναι η περιοχή εκείνη του περιοδικού πίνακα που περιλαμβάνει τα στοιχεία τα άτομα των οποίων έχουν τα τελευταία τους ηλεκτρόνια (με τη μέγιστη ενέργεια, σύμφωνα με την αρχή ηλεκτρονιακής δόμησης aufbau) στον ίδιο τύπο υποστιβάδας. Ο περιοδικός πίνακας έχει τέσσερις τομείς. Τους s, p, d και f.

Παρακάτω δίνεται ένα σχεδιάγραμμα των τομέων του περιοδικού πίνακα.



Όπως φαίνεται ο περιοδικός πίνακας έχει τέσσερις τομείς, τους s, p, d και f. Για να βρούμε σε ποιον τομέα ανήκει ένα στοιχείο, κάνουμε την ηλεκτρονιακή του δομή και εντοπίζουμε την υποστιβάδα στην οποία τοποθετήσαμε το τελευταίο ηλεκτρόνιο.

Για παράδειγμα, το οξυγόνο έχει ηλεκτρονιακή κατανομή $1s^2 2s^2 2p^4$. Το τελευταίο ηλεκτρόνιο τοποθετήθηκε στην υποστιβάδα $2p$, άρα ανήκει στον p τομέα.

Αντίστοιχα, ο σίδηρος έχει ηλεκτρονιακή κατανομή $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3d^6 4s^2$. Το τελευταίο ηλεκτρόνιο τοποθετήθηκε στην υποστιβάδα $3d$, επομένως ανήκει στον τομέα d. Προσέξτε ότι στην περίπτωση του σιδήρου αγνοήσαμε την ενεργειακή αναστροφή μεταξύ της $3d$ και της $4s$ υποστιβάδας και η κατάταξή του καθορίστηκε από το που τοποθετήθηκε το τελευταίο ηλεκτρόνιο, σύμφωνα με την αρχή ηλεκτρονιακής δόμησης aufbau.

Στη συνέχεια δίνεται μια διαγραμματική απεικόνιση του περιοδικού πίνακα με βάση τους τομείς του.

Τομέας s		Πλήρωση υποστιβάδας 1s										Τομέας p						18	
1	2											13	14	15	16	17	VIIIA		
IA	IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	2		
1	H																He		
2	Li Be	Τομέας d										B	C	N	O	F	Ne		
	Πλήρωση 2s											Πλήρωση υποστιβάδας 2p							
3	Na Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	5	6	7	8	9	10		
	Πλήρωση 3s	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII				IB	IIB	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
		Πλήρωση υποστιβάδας 3d										Πλήρωση υποστιβάδας 3p							
4	K Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
	Πλήρωση 4s	Πλήρωση υποστιβάδας 3d										Πλήρωση υποστιβάδας 4p							
5	Rb Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
	Πλήρωση 5s	Πλήρωση υποστιβάδας 4d										Πλήρωση υποστιβάδας 5p							
6	Cs Ba	*La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
	Πλήρωση 6s	Πλήρης πλήρωση υποστιβάδας 5d										Πλήρωση υποστιβάδας 6p							
7	Fr Ra	**Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub	Uut							
	Πλήρωση 7s	Πλήρης 6d																	
		Τομέας f																	
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
	*Σειρά Λανθανίου	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				
	**Σειρά Ακτινίου	Πλήρωση υποστιβάδας 5f																	
		90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103				

4. Ποια είναι τα βασικά χαρακτηριστικά του τομέα s του περιοδικού πίνακα;

Επειδή η υποστιβάδα s έχει το πολύ δύο ηλεκτρόνια, ο τομέας s έχει δύο κύριες ομάδες. Δηλαδή, την ομάδα των αλκαλίων και την ομάδα των αλκαλικών γαιών. Οι ομάδες αυτές μπορούν να ονομαστούν με τρεις διαφορετικούς, αλλά ισοδύναμους τρόπους.

α) Με βάση την παλαιά αρίθμηση ως ομάδες IA και IIA.

β) με βάση τη νέα αρίθμηση ως ομάδες 1 και 2.

γ) Με βάση τον τομέα ως ομάδες s^1 και s^2 .

Σε αυτόν τον τομέα συμπεριλαμβάνεται το υδρογόνο, αν και είναι αμέταλλο, καθώς και το Ήλιο, αν και είναι ευγενές αέριο.

5. Ποια είναι τα βασικά χαρακτηριστικά του τομέα p του περιοδικού πίνακα;

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 οξυγόνου, των αλογόνων και των ευγενών αερίων και μπορούν να ονομαστούν:

κλασική αρίθμηση	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
νέα αρίθμηση	13	14	15	16	17	18
τομείς	p^1	p^2	p^3	p^4	p^5	p^6

Προσέξτε ότι η νέα αρίθμηση για τις ομάδες του p τομέα αρχίζει από το δεκατρία, επειδή παρεμβάλλονται οι δέκα ομάδες του τομέα d. Ένας πρακτικός τρόπος για να αναγνωρίζουμε την ομάδα που ανήκει ένα στοιχείο του τομέα p σύμφωνα με τη νέα αρίθμηση είναι να προσθέτουμε στον αριθμό των s και p ηλεκτρονίων της εξωτερικής στιβάδας τον αριθμό 10.

6. Ποια είναι τα βασικά χαρακτηριστικά του τομέα d του περιοδικού πίνακα;

Η υποστιβάδα d χωράει 10 ηλεκτρόνια γι' αυτό και ο τομέας d έχει 10 ομάδες (δευτερεύουσες ομάδες). Εδώ είναι καλύτερο να προτιμήσουμε την ονομασία με βάση τον τομέα ή με βάση τη νέα αρίθμηση.

τομείς	d ¹	d ²	d ³	d ⁴	d ⁵	d ⁶	d ⁷	d ⁸	d ⁹	d ¹⁰
νέα αρίθμηση	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

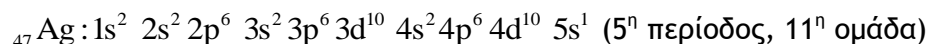
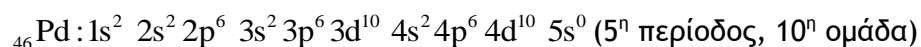
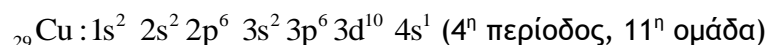
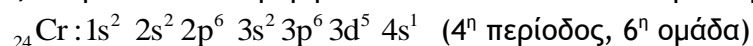
Προσέξτε ότι η νέα αρίθμηση για τις ομάδες του d τομέα αρχίζει από το τρία, επειδή παρεμβάλλονται οι δύο ομάδες του τομέα s.

Ένας πρακτικός τρόπος για να αναγνωρίζουμε την ομάδα που ανήκει ένα στοιχείο του τομέα d σύμφωνα με τη νέα αρίθμηση είναι να προσθέτουμε τον αριθμό των s και d ηλεκτρονίων των δύο τελευταίων στιβάδων.

Ο τομέας d περιλαμβάνει στοιχεία των οποίων το τελευταίο ηλεκτρόνιο, κατά την ηλεκτρονιακή δόμηση των ατόμων τους, τοποθετείται σε υποστιβάδα d. Τα στοιχεία αυτού του τομέα λέγονται στοιχεία μετάπτωσης.

Παρατήρηση

Στα στοιχεία της ομάδας d παρατηρούνται κάποιες εξαιρέσεις από τους κανόνες ηλεκτρονιακής δόμησης aufbau, κυρίως λόγω της αυξημένης σταθερότητας των ηλεκτρονιακών διαμορφώσεων d⁵ και d¹⁰. Για παράδειγμα,



Επισημαίνεται ότι οι διαφοροποιήσεις αυτές δεν αλλάζουν τη θέση του στοιχείου στον περιοδικό πίνακα.

7. Ποια είναι τα βασικά χαρακτηριστικά του τομέα f του περιοδικού πίνακα;

Επειδή η υποστιβάδα f χωράει 14 ηλεκτρόνια, ο τομέας f περιλαμβάνει 14 ομάδες. Στον τομέα αυτό ανήκουν οι λανθανίδες, οι οποίες βρίσκονται στην 6η περίοδο και περιλαμβάνουν στοιχεία με ατομικούς αριθμούς 57-70 και οι ακτινίδες, οι οποίες βρίσκονται στην 7η περίοδο και περιλαμβάνουν στοιχεία με ατομικούς αριθμούς 89 -102.

8. Ποια είναι τα στοιχεία μετάπτωσης, ποιες οι κοινές τους ιδιότητες και σε τι οφείλονται;

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

Τα στοιχεία μετάπτωσης, που παρουσιάζουν μεγαλύτερο ενδιαφέρον, βρίσκονται στην 4^η, 5^η και 6^η περίοδο.

Στα στοιχεία της 4^{ης} περιόδου γίνεται πλήρωση της 3d υποστιβάδας, ενώ η υποστιβάδα 4s είναι ήδη συμπληρωμένη γιατί έχει μικρότερη ενέργεια. Ομοίως, για τα στοιχεία της 5^{ης} περιόδου πληρώνεται η 4d υποστιβάδα και για τα στοιχεία της 6^{ης} περιόδου πληρώνεται η 5d υποστιβάδα.

Τα στοιχεία μετάπτωσης, αν και ανήκουν σε διαφορετικές ομάδες, έχουν πολλές κοινές ιδιότητες όπως:

1. Έχουν μεταλλικό χαρακτήρα.
2. Έχουν πολλούς αριθμούς οξειδωσης.
3. Είναι παραμαγνητικά, δηλαδή έλκονται από το μαγνητικό πεδίο επειδή περιέχουν μονήρη ηλεκτρόνια με εξαίρεση τα στοιχεία της ομάδας d^{10} .
4. Σχηματίζουν σύμπλοκα ιόντα.
5. Σχηματίζουν έγχρωμες ενώσεις.
6. Έχουν την ικανότητα να καταλύουν αντιδράσεις.

Οι κοινές τους ιδιότητες συνδέονται με το γεγονός ότι έχουν ηλεκτρόνια στην υποστιβάδα $(n-1)d$, η οποία είναι εσωτερική, ενώ η εξωτερική στιβάδα ns σε όλα σχεδόν τα στοιχεία μετάπτωσης έχει δύο ηλεκτρόνια.

Από τα στοιχεία μεταπτώσεως, προσοχή πρέπει να δοθεί στην ηλεκτρονιακή δόμηση του χρωμίου και του χαλκού.

Στο χρώμιο έχουμε με ηλεκτρονιακή δομή ${}_{24}\text{Cr}:1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$. Η υποστιβάδα $4s$ έχει ένα και όχι δύο ηλεκτρόνια επειδή η ημισυμπληρωμένη υποστιβάδα $3d$ ($3d^5$) οδηγεί σε ενεργειακά σταθερότερη δομή το άτομο του χρωμίου.

Στο χαλκό έχουμε με ηλεκτρονιακή δομή ${}_{29}\text{Cu}:1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$. Ομοίως, η υποστιβάδα $4s$ έχει ένα και όχι δύο ηλεκτρόνια επειδή η συμπληρωμένη υποστιβάδα $3d$ ($3d^{10}$) οδηγεί σε ενεργειακά σταθερότερη δομή το άτομο του χαλκού.

Ημερομηνία τροποποίησης: 8/4/2019

Επιμέλεια: Πάγκαλος Σπύρος - Χαρίτος Κωνσταντίνος

Επιστημονικός έλεγχος: Αποστολόπουλος Κωνσταντίνος - Γιαλούρης Παρασκευάς

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο: ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΑΤΟΜΩΝ & ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ

ΕΝΟΤΗΤΑ 6.4: ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΟΡΙΣΜΕΝΩΝ ΠΕΡΙΟΔΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Ποιες είναι οι σημαντικότερες ιδιότητες ενός ατόμου που καθορίζουν τη φυσική και χημική συμπεριφορά του; Από τι εξαρτώνται;

Όπως έχουμε δει σε προηγούμενες τάξεις τα άτομα δεν έχουν μακροσκοπικές ιδιότητες όπως χρώμα, σκληρότητα, ευθραυστότητα κ.ά.

Έχουν όμως άλλες ιδιότητες που καθορίζουν τη φυσική και χημική συμπεριφορά τους. Οι σημαντικότερες από τις ιδιότητες αυτές είναι η ατομική ακτίνα, η ενέργεια ιοντισμού και η ηλεκτρονιοσυγγένια.

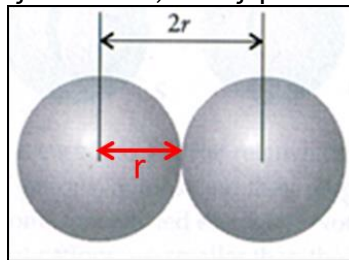
Από αυτές, στο πλαίσιο της Γ' Λυκείου θα εξετάσουμε τις δύο πρώτες.

Επισημαίνεται ότι οι χημικές ιδιότητες οποιουδήποτε ατόμου καθορίζονται από τα χαρακτηριστικά της ηλεκτρονιακής τους δομής και, κυρίως, από τα χαρακτηριστικά τα ηλεκτρονίων σθένους, δηλαδή των εξωτερικών ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στο σχηματισμό χημικών δεσμών.

2. Τι ορίζουμε ως ατομική ακτίνα; Από τι επηρεάζεται και πώς μεταβάλλεται μέσα στον περιοδικό πίνακα;

Για την ακτίνα του ατόμου υπάρχουν αρκετοί ορισμοί.

Σύμφωνα με το σχολικό βιβλίο, η ατομική ακτίνα ορίζεται ως το μισό της απόστασης μεταξύ των πυρήνων δύο γειτονικών ατόμων, όπως αυτά διατάσσονται στο κρυσταλλικό πλέγμα ενός στοιχείου, όπως φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα.



Άλλοι θεωρούν ότι ο παραπάνω ορισμός αφορά στην μεταλλική ακτίνα και ότι έχουμε και την ομοιοπολική ακτίνα, η οποία είναι το μισό της απόστασης μεταξύ δύο ατόμων του ίδιου στοιχείου, ενωμένων με απλό ομοιοπολικό δεσμό.

Ανεξάρτητα από τον ορισμό η ατομική ακτίνα ενός ατόμου επηρεάζεται από δύο κυρίως παράγοντες:

α) Το **δραστικό πυρηνικό φορτίο του ατόμου** που κατά προσέγγιση είναι το φορτίο του πυρήνα μειωμένο κατά το φορτίο των ηλεκτρονίων των εσωτερικών στιβάδων.

Για τις κύριες ομάδες, σε μια περίοδο καθώς κινούμαστε προς τα δεξιά αυξάνεται ο ατομικός αριθμός, χωρίς να αυξάνεται το πλήθος των στιβάδων. Αυτό σημαίνει ότι αυξάνεται το **δραστικό πυρηνικό φορτίο**, επομένως μειώνεται η ατομική ακτίνα.

Στα στοιχεία μεταπτώσεως παρατηρούνται κάποιες αποκλίσεις από αυτόν το γενικό κανόνα.

β) Το πλήθος των στιβάδων του ατόμου. Συγκεκριμένα, καθώς προχωράμε προς τα κάτω στον περιοδικό πίνακα, προστίθενται στιβάδες στο άτομο και άρα μεγαλώνει η μέση απόσταση των ηλεκτρονίων της εξωτερικής στιβάδας από τον πυρήνα, χωρίς να αλλάζει το δραστικό πυρηνικό φορτίο. Συνεπώς η ατομική ακτίνα αυξάνεται.

Τα προηγούμενα συνοψίζονται στο ακόλουθο σχήμα.

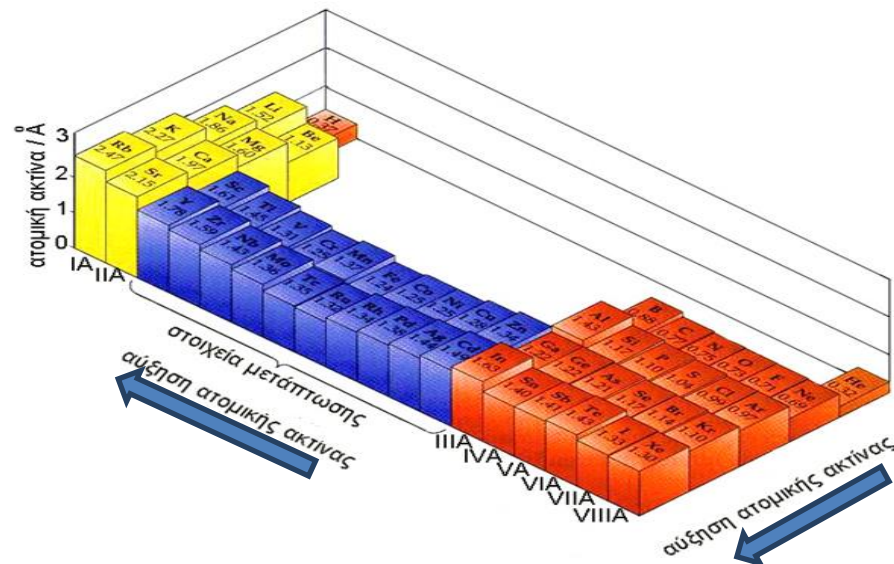


Συνοψίζοντας:

Κατά μήκος μιας περιόδου η ατομική ακτίνα αυξάνεται από δεξιά προς τα αριστερά. Σε μία ομάδα η ατομική ακτίνα αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω.

Παρατήρηση

Στα στοιχεία μεταπτώσεως, καθώς προχωράμε προς τα δεξιά σε μια περίοδο, τα επιπλέον ηλεκτρόνια που προστίθενται, συμπληρώνουν την εσωτερική στιβάδα d , και γι' αυτό το λόγο επηρεάζουν ελάχιστα την ατομική ακτίνα. Έτσι, σε αυτά τα στοιχεία η αύξηση του ατομικού αριθμού συνοδεύεται από μικρή ελάττωση της ατομικής ακτίνας. Ένα παράδειγμα της μεταβολής της ατομικής ακτίνας μέσα στον Περιοδικό Πίνακα μπορούμε να δούμε στο ακόλουθο διάγραμμα με τις ατομικές ακτίνες των χημικών στοιχείων:

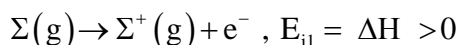


Το λίθιο έχει ατομική ακτίνα $1,53 \text{ \AA}$, το βόριο που βρίσκεται στην ίδια περίοδο αλλά πιο δεξιά, έχει μικρότερη ατομική ακτίνα, και συγκεκριμένα $0,88 \text{ \AA}$. Αντίθετα το κάλιο που βρίσκεται στην ίδια ομάδα με το λίθιο αλλά πιο κάτω, έχει μεγαλύτερη ατομική ακτίνα, και συγκεκριμένα $2,27 \text{ \AA}$.

3. Τι ορίζουμε ως ενέργεια πρώτου ιοντισμού; Από τι επηρεάζεται και πώς μεταβάλλεται μέσα στον περιοδικό πίνακα;

Ως ενέργεια πρώτου ιοντισμού (E_{11}) ενός ατόμου ορίζεται η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για την πλήρη απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από ελεύθερο άτομο, που βρίσκεται στη θεμελιώδη του κατάσταση και σε αέρια φάση.

Η διεργασία του ιοντισμού είναι ενδόθερμη, επειδή για να απομακρύνουμε ένα ηλεκτρόνιο από ένα άτομο στη θεμελιώδη κατάστασή του απαιτείται η προσφορά ενέργειας. Έτσι, για ένα στοιχείο Σ, η εξίσωση που αποδίδει τον πρώτο ιοντισμό του είναι



Η ενέργεια πρώτου ιοντισμού επηρεάζεται από τρεις κυρίως παράγοντες:

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

β) 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 πρώτου ιοντισμού αυξάνεται.

γ) Τα ενδιάμεσα ηλεκτρόνια

Τα ενδιάμεσα ηλεκτρόνια (μεταξύ πυρήνα και ηλεκτρονίων εξωτερικής στιβάδας), απωθούν το τελευταίο ηλεκτρόνιο. Άρα όσο αυξάνεται ο αριθμός τους, τόσο μειώνεται η έλξη πυρήνα - τελευταίου ηλεκτρονίου, με αποτέλεσμα η ενέργεια πρώτου ιοντισμού να μειώνεται.

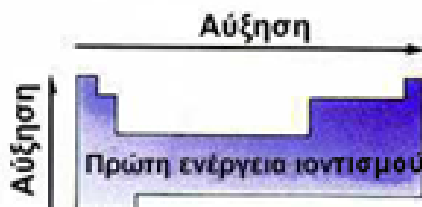
Επισημαίνεται ότι οι δύο τελευταίοι παράγοντες ουσιαστικά αντιπροσωπεύουν την επίδραση του δραστικού πυρηνικού φορτίου στην ενέργεια πρώτου ιοντισμού ενός ατόμου.

Ο συνδυασμός και των τριών παραγόντων οδηγεί σε μία συγκεκριμένη τάση μεταβολής της ενέργειας ιοντισμού μέσα στον Περιοδικό Πίνακα η οποία αποδίδεται από τις φράσεις:

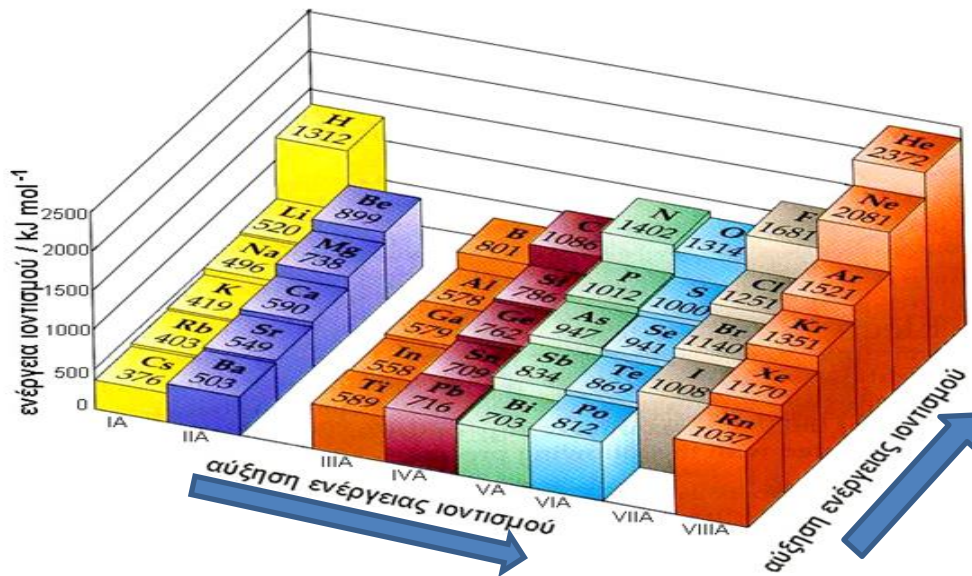
Κατά μήκος μιας περιόδου η ενέργεια πρώτου ιοντισμού αυξάνεται από τα αριστερά προς τα δεξιά.

Σε μια ομάδα του περιοδικού πίνακα, καθώς προχωρούμε από κάτω προς τα πάνω, η ενέργεια πρώτου ιοντισμού αυξάνεται.

Τα προηγούμενα συνοψίζονται στο ακόλουθο σχήμα.



Ένα παράδειγμα της μεταβολής της ατομικής ακτίνας μέσα στον Περιοδικό Πίνακα μπορούμε να δούμε στο ακόλουθο διάγραμμα με τις ατομικές ακτίνες των χημικών στοιχείων:



Ας δούμε ένα παράδειγμα της μεταβολής της ενέργειας πρώτου ιοντισμού στον Περιοδικό Πίνακα. Το λίθιο έχει ενέργεια πρώτου ιοντισμού 520 kJ/mol, το βόριο που βρίσκεται στην ίδια περίοδο αλλά πιο δεξιά, έχει μεγαλύτερη ενέργεια πρώτου ιοντισμού και συγκεκριμένα 801 kJ/mol. Αντίθετα το κάλιο που βρίσκεται στην ίδια ομάδα με το λίθιο αλλά πιο κάτω, έχει μικρότερη ενέργεια πρώτου ιοντισμού, και συγκεκριμένα 419 kJ/mol

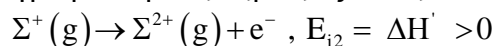
Παρατήρηση:

Η μεταβολή της ενέργειας ιοντισμού εμφανίζει μια ανωμαλία στα στοιχεία της 15^{ης} ομάδας λόγω της ενεργειακής σταθερότητας που έχει η ημισυμπληρωμένη εξωτερική υποστιβάδας τους (p^3).

4. Τι είναι οι ενέργειες δεύτερου, τρίτου κ.ο.κ ιοντισμού;

Μετά την απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από ένα άτομο μπορούμε να συνεχίσουμε να απομακρύνουμε ηλεκτρόνια προσφέροντας την απαραίτητη ενέργεια που απαιτείται κάθε φορά.

Έτσι όπως ορίσαμε την ενέργεια πρώτου ιοντισμού- με τον ίδιο τρόπο μπορούν να οριστούν και οι υπόλοιπες ενέργειες ιοντισμού οι οποίες είναι όσες και τα ηλεκτρόνια που έχει το άτομο. Για παράδειγμα, η ενέργεια δεύτερου ιοντισμού E_{12} , είναι η ελάχιστη ενέργεια για την απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από το ιόν Σ^+ . Ο δεύτερος ιοντισμός περιγράφεται με τη χημική εξίσωση.



Παρατήρηση:

Η ενέργεια δεύτερου ιοντισμού έχει μεγαλύτερη τιμή από την ενέργεια πρώτου ιοντισμού, καθώς πιο εύκολα φεύγει το ηλεκτρόνιο από το ουδέτερο άτομο απ' ό,τι από το κατιόν με φορτίο +1 (το κατιόν έχει μικρότερο μέγεθος και ο πυρήνας ασκεί

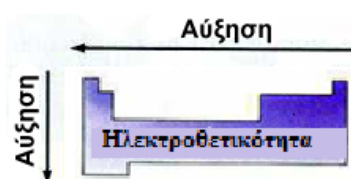
μεγαλύτερη έλξη στα εξωτερικά ηλεκτρόνια, με αποτέλεσμα να απομακρύνονται πιο δύσκολα).

Με την ίδια λογική η ενέργεια δεύτερου ιοντισμού έχει μικρότερη τιμή από την ενέργεια τρίτου ιοντισμού κ.ο.κ.

5. Τι είναι η ηλεκτροθετικότητα και πώς μεταβάλλεται μέσα στον περιοδικό πίνακα;

Η τάση που έχει ένα στοιχείο να αποβάλλει ηλεκτρόνια χαρακτηρίζεται ως ηλεκτροθετικότητα. Η ηλεκτροθετικότητα αυξάνεται όσο **μειώνεται** η ενέργεια πρώτου ιοντισμού ενός ατόμου επειδή χάνει πιο εύκολα το εξωτερικό του ηλεκτρόνιο.

Μια σχηματική απόδοση της μεταβολής της ηλεκτροθετικότητας μέσα στον περιοδικό πίνακα δίνεται παρακάτω:



Δηλαδή,

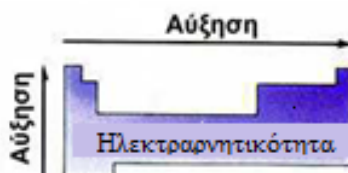
Η ηλεκτροθετικότητα, (όπως και η ατομική ακτίνα), αυξάνεται από δεξιά προς τα αριστερά σε μία περίοδο και από πάνω προς τα κάτω σε μία ομάδα του περιοδικού πίνακα.

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. Αντίθετα τα αμέταλλα έχουν σχετικά υψηλές τιμές ενέργειας ιοντισμού με αποτέλεσμα πολύ δύσκολα να αποβάλλουν ηλεκτρόνια.

6. Τι είναι η ηλεκτραρνητικότητα και πώς μεταβάλλεται μέσα στον περιοδικό πίνακα;

Η τάση ενός στοιχείου να έλκει τα ηλεκτρόνια σε έναν ομοιοπολικό δεσμό, ονομάζεται ηλεκτραρνητικότητα και ακολουθεί εντελώς αντίθετη τάση με την ηλεκτροθετικότητα στον περιοδικό πίνακα.

Μια σχηματική απόδοση της μεταβολής της ηλεκτραρνητικότητας στον περιοδικό πίνακα δίνεται παρακάτω:



Δηλαδή:

Η ηλεκτραρνητικότητα (όπως και η ενέργεια πρώτου ιοντισμού), αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά σε μία περίοδο και από κάτω προς τα πάνω σε μία ομάδα του περιοδικού πίνακα.

Γενικά τα αμέταλλα έχουν μεγάλη τάση να έλκουν τα ηλεκτρόνια και γι' αυτό έχουν μεγάλες τιμές ηλεκτραρνητικότητας, ενώ τα μέταλλα έχουν μικρή τάση και γι' αυτό έχουν μικρές τιμές ηλεκτραρνητικότητας.

Ημερομηνία τροποποίησης: 11/4/2019

Επιμέλεια: Πάγκαλος Σπύρος - Χαρίτος Κωνσταντίνος

Επιστημονικός έλεγχος: Αποστολόπουλος Κωνσταντίνος - Γιαλούρης Παρασκευάς