Κονδύλης Παναγιώτης

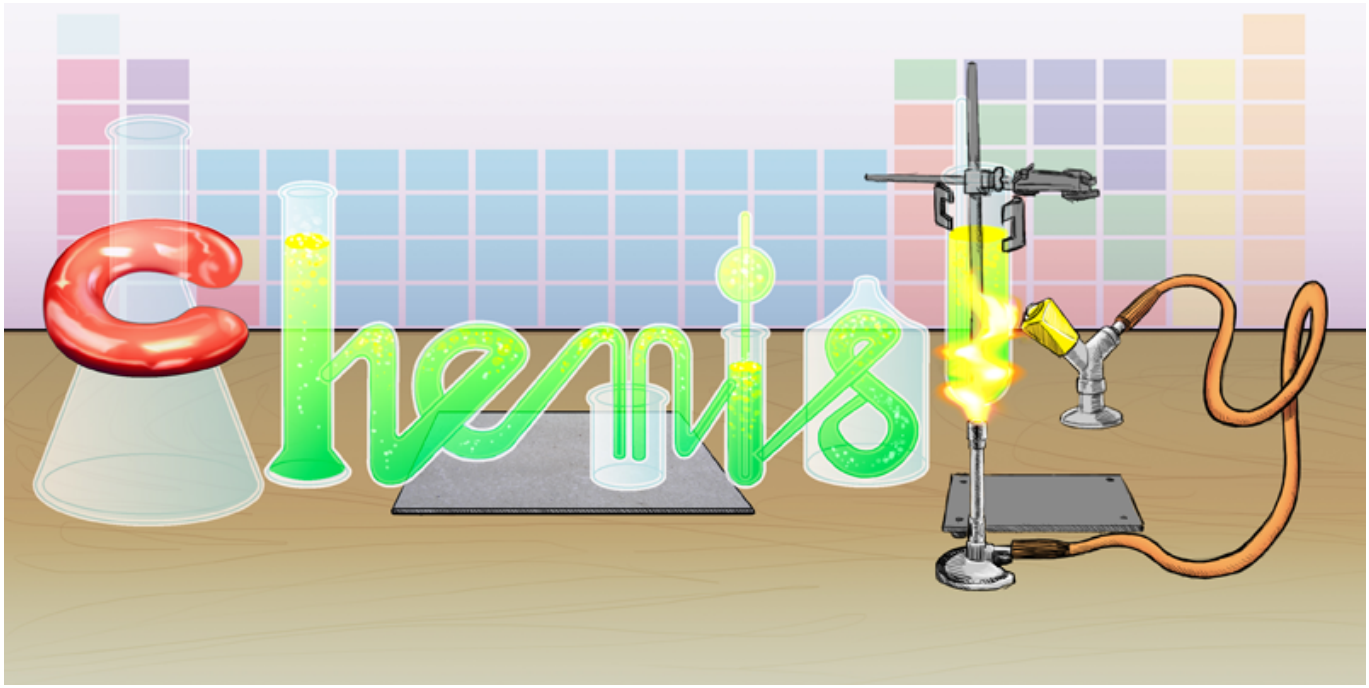
Λατζώνης Πολυνίκης

ΧΗΜΕΙΑ

Γ΄ ΛΥΚΕΙΟΥ

Τεύχος Γ1

2023 - 2024



1. Κβαντικοί αριθμοί και τροχιακά
2. Διαμοριακές δυνάμεις - Ώσμωση
3. Θερμοχημεία
4. Χημική κινητική
5. Χημική ισορροπία

Κονδύλης Παναγιώτης Λατζώνης Πολυνίκης

Χ Η Μ Ε Ι Α

Γ΄ ΛΥΚΕΙΟΥ

Τεύχος Γ1



Χημεία Γ΄ Λυκείου

Τεύχος Γ1

Παναγιώτης Γ. Κονδύλης, Ph.D.
6945-891908
pkondylis@hotmail.com

Πολυνίκης Δ. Λατζώνης
6944-735073
polyneices@gmail.com

Ιούνιος 2023

http://chemistrytopics.xyz/

ΑΝΤΙ ΠΡΟΛΟΓΟΥ

«Παίζοντας» σωστά με τη Χημεία...

Ίσως να σας αρέσει η μουσική ή ίσως ένα συναρπαστικό άθλημα, όπως το ποδόσφαιρο ή η ιστιοσανίδα. Δε μπορείτε, όμως, ποτέ να μάθετε πιάνο πηγαίνοντας στο Μέγαρο μουσικής για ν' ακούσετε ένα κονσέρτο, ούτε μπορείτε να μάθετε να παίζετε ποδόσφαιρο βλέποντας τηλεόραση...

Με παρόμοιο τρόπο δεν μπορείτε να μάθετε Χημεία βλέποντας απλά κάποιον άλλον (π.χ. τον καθηγητή σας, στον πίνακα) να «κάνει» Χημεία. Ούτε διαβάζοντας αποσπασματικά ένα βιβλίο ή τις σημειώσεις σας. Όλα αυτά δεν είναι αρκετά, αν δεν μπορείτε να «κάνετε» Χημεία μόνοι σας.

Αυτό, όμως, απαιτεί εξάσκηση σε συνεχή βάση και βέβαια ότι χρειάζεται να γίνεται σε συνεχή βάση απαιτεί αυτοπειθαρχία μέχρις ότου να γίνει συνήθεια.

Μπορεί κανείς εύκολα να πελαγώσει αν δεν βρίσκει τις γενικές αρχές σε κάθε ένα κεφάλαιο. Μαθαίνοντας κανείς τα γενικά χαρακτηριστικά και κανόνες σε κάθε θέμα, το πώς δηλαδή αυτό «δουλεύει» σε γενικές γραμμές, τον απελευθερώνει από την απομνημόνευση καθεμίας ερώτησης θεωρίας, καθεμίας εφαρμογής ξεχωριστά. Δένει όλες τις ιδέες μαζί και δεν «χάνεται» στις επιμέρους λεπτομέρειες.

Πολλοί μαθητές παλεύουν με τη Χημεία γιατί δε στέκονται στο πως συνδέονται τα διάφορα επιμέρους θέματα ενός κεφαλαίου το ένα με το άλλο, με το πώς οι ιδέες συνδέονται και κάθε μία άσκηση, κάθε ένα πρόβλημα το βλέπουν σαν μοναδικό. Παρατηρείστε για παράδειγμα πώς όλα τα άτομα έχουν ορισμένες βασικές αρχές στην ηλεκτρονιακή τους δόμηση ή πώς όλα τα οξέα και οι βάσεις συμπεριφέρονται ανάλογα στα υδατικά τους διαλύματα.

Μετά τη θεωρία και τις ερωτήσεις μαθαίνουμε να λύνουμε ασκήσεις και προβλήματα. «Μα πώς θα μπορέσω να το κάνω αυτό;» μπορεί να αναφωνήσει κάποιος, που ποτέ του δεν έχει καταλάβει τις ασκήσεις και τα προβλήματα της Χημείας. Η απάντηση είναι απλή: Δουλεύοντας τα παραδείγματα των ερωτήσεων, των ασκήσεων και των προβλημάτων! Θα υπάρχουν στα πλαίσια αυτού του βιβλίου αρκετά για να μην πλήξετε.

Μπορείτε, λοιπόν, να ακολουθήσετε το εξής μονοπάτι εργασίας: Διαβάστε ένα τμήμα ύλης (θεωρία), διαβάστε προσεκτικά τα παραδείγματα και στη συνέχεια πολεμήστε τις ασκήσεις και τα προβλήματα προς λύση (δεν είναι άλυτα, μπορούν να λυθούν από όλους τους προσεκτικούς αναγνώστες), που έχουν σχέση με το αντικείμενο που διαβάσατε. Οι ασκήσεις και τα προβλήματα θα σας βοηθήσουν να καταλάβετε, αν φτάσατε με επιτυχία στον προορισμό σας, μετά από κάθε κεφάλαιο.

Και μην ξεχνάτε ότι στη μάχη αυτή της γνώσης το βιβλίο είναι ο οδηγός, αλλά ο καθηγητής σας είναι ο μεγάλος σας σύμμαχος. Ζητείστε τη βοήθειά του, αν «κολλήσετε» σε ένα πρόβλημα ή μία άσκηση και δεν θυμάστε κάποια άλλη παρόμοια λυμένη. Γενικά, δεν είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικό να χάσει κανείς δυσανάλογα πολύ χρόνο σε μία άσκηση, αν δεν «βγαίνει». Εκτός, αν δεν το βλέπει κανείς σαν υποχρέωση, αλλά 'just for having fun'... Γιατί:

Η Χημεία μπορεί να γίνει διασκέδαση, ένα χόμπι. Αν το καταλάβετε αυτό, θα είναι το καλύτερο μάθημα από όλα.

Οι συγγραφείς

Στον Γιώργο, στον Δημήτρη, στον Παναγιώτη ...

... και στους μαθητές μας, που η περιέργεια και ο ενθουσιασμός τους μας δίνουν ιδέες
και οι ερωτήσεις τους συχνά μας διδάσκουν τη διδακτική της Χημείας ...

ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΕΣ ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ, ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΟΝ ΤΟΜΟ Γ1

Σε κάθε ένα κεφάλαιο να κάνετε όλες τις ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής και τις ερωτήσεις του τύπου Σωστό - Λάθος. Είναι αυτές που θα σας βοηθήσουν να κατανοήσετε καλά την αντίστοιχη θεωρία. Μπορείτε να κάνετε κατά προτεραιότητα τις παρακάτω ερωτήσεις, ασκήσεις και προβλήματα (ανά κεφάλαιο).

Κεφάλαιο 1: **1.1-1.7**, 1.12, 1.17, 1.18, 1.21, **1.22-1.40**, 1.48, 1.51

Κεφάλαιο 2: **2.1-2.30**, 2.44, 2.52, 2.53, 2.54, 2.59

Κεφάλαιο 3: **3.1-3.12**, 3.14, 3.16, 3.22, 3.33, 3.36, 3.37

Κεφάλαιο 4: **4.1-4.20**, 4.22, 4.27, 4.32, 4.43-4.46

Κεφάλαιο 5: **5.1-5.16**, 5.18, 5.23, 5.26, 5.29-5.32

Κεφάλαιο 6: **6.1-6.22**, 6.25, 6.31, 6.33, 6.34, 6.36, 6.37, 6.38, 6.42

Κεφάλαιο 7: **7.1-7.29**, 7.31, 7.33, 7.34, 7.38, 7.39, 7.42, 7.46

Κεφάλαιο 8: **8.1-8.15**, 8,17, 8.19, 8.23, 8.28, 8.29, 8.32-8.34, 8.36-8.40

Κεφάλαιο 9: **9.1-9.22**, 9.25, 9.29, 9.32, 9.33, 9.35, 9.36, 9.38, 9.40, 9.42, 9.44, 9.46, 9.49, 9.50, 9.52, 9.53, 9.55, 9.57, 9.59, 9.61, 9.62, 9.63

Κεφάλαιο 10: **10.1-10.13**, 10.14, 10.15-10.18, 10.20, 10.22, 10.23-10.24, 10.26, 10.28-10.29, 10.31, 10.32, 10.34, 10.37

Κεφάλαιο 11: **11.1-11.25**, 11.27, 11.29, 11.30, 11.32, 11.35, 11.36-11.40

Κεφάλαιο 12: **12.1-12.16**, 12.18-12.22, 12.29, 12.31, 12.32, 12.34, 12.36, 12.37, 12.39, 12.41, 12.43

Κεφάλαιο 13: **13.1-13.15**, 13.17, 13.18, 13.19-13.21, 13.23, 13.25-13.28, 13.30-13.32, 13.35

Κεφάλαιο 14: **14.1-14.21**, 14.24-24.26, 14.27-14.33, 14.36, 14.37

Κεφάλαιο 15: **15.1-15.12**, 15.14, 15.16-15.18-15.34, 15.39, 15.41, 15.44-15.48, 15.52-15.56, 15.58-15.76, 15.77, 15.78, 15.80

Περιεχόμενα

1 Κβαντικοί αριθμοί και τροχιακά

1. Ποιες θεωρίες εξηγούν τη φύση του φωτός; 3
2. Συνεχή και γραμμικά φάσματα εκπομπής 4
3. Πλανητικά μοντέλα - Το ατομικό πρότυπο του Bohr 5
4. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της θεωρίας του Bohr 6
5. Η κυματική θεωρία της ύλης του de Broglie 7
6. Αρχή αβεβαιότητας (απροσδιοριστίας) του Heisenberg 8
7. Η θεωρία του Schrödinger για το άτομο του υδρογόνου 9
8. Ο κύριος κβαντικός αριθμός (n) 10
9. Ο αζιμουθιακός (δευτερεύων) κβαντικός αριθμός (l) 10
10. Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός (m_l) 11
11. Στιβάδες, υποστιβάδες και τροχιακά 11
12. Οι δυνατές καταστάσεις για το άτομο του Η 12
13. Ο κβαντικός αριθμός του spin (m_s) 13
14. Γραφικές παραστάσεις τροχιακών - Ηλεκτρονιακά νέφη 13
15. Σχήματα των s και p τροχιακών 15

Παραδείγματα ερωτήσεων και ασκήσεων 15
Ερωτήσεις και Ασκήσεις 20
Χημεία και τέρατα 24
Φυλλάδιο εργασίας 1 25

2 Αρχές δόμησης πολυηλεκτρονιακών ατόμων

1. Οι ενέργειες των υποστιβάδων στα πολυηλεκτρονιακά άτομα 27
2. Σύγκριση των ενεργειών των διαφόρων υποστιβάδων 27
3. Οι αρχές δόμησης στα πολυηλεκτρονιακά άτομα (aufbau) 28
4. Η απαγορευτική αρχή του Pauli 28
5. Αρχή ελάχιστης ενέργειας 29
6. Ο κανόνας του Hund 30
7. Η διαδικασία της ηλεκτρονιακής δόμησης 31

8. Ηλεκτρονιακές δομές των κατιόντων και των ανιόντων 31
9. Ενέργειες των υποστιβάδων ενός ατόμου 32
10. Αποκλίσεις από τη σειρά πλήρωσης των υποστιβάδων 32
11. Θεμελιώδεις, διεγερμένες και αδύνατες καταστάσεις 33

Παραδείγματα ερωτήσεων και ασκήσεων 33
Ερωτήσεις και Ασκήσεις 37
Χημεία και τέρατα 42
Φυλλάδιο εργασίας 2 43

3 Δομή του Περιοδικού Πίνακα

1. Ανάλυση του σύγχρονου Περιοδικού Πίνακα (Π.Π.) 45
2. Ηλεκτρονιακές δομές και Π.Π. 46
3. Οι τομείς του περιοδικού πίνακα 47
4. Σειρά πλήρωσης των υποστιβάδων στον Π.Π. 48
5. Οι χημικές ιδιότητες των στοιχείων με βάση τον Π.Π. 49
6. Τα οξείδια της 3ης περιόδου 50
7. Τα χλωρίδια της 3ης περιόδου του Π.Π. 51
8. Τα στοιχεία μετάπτωσης 51

Παραδείγματα ερωτήσεων και ασκήσεων 52
Ερωτήσεις και Ασκήσεις 55
Χημεία και τέρατα 58
Φυλλάδιο εργασίας 3 59

4 Μεταβολή ορισμένων περιοδικών ιδιοτήτων

1. Τι είναι το δραστικό πυρηνικό φορτίο (Z_{eff}); 61
2. Πώς μεταβάλλεται η ατομική ακτίνα στον Π.Π.; 61
3. Πώς επηρεάζονται οι ακτίνες των ιόντων των στοιχείων; 63
4. Τι είναι η ενέργεια ιοντισμού; 63
5. Πως μεταβάλλεται η ενέργεια ιοντισμού στον Π.Π. 65
6. Πώς αποσπώνται ηλεκτρόνια από τα στοιχεία μετάπτωσης; 66
7. Πως μεταβάλλεται η ηλεκτραρνητικότητα στον Π.Π. 66
8. Πώς μεταβάλλονται οι ιδιότητες των στοιχείων με βάση τον Π.Π.; 67
9. Αιτιολογήσεις 67

Παραδείγματα ερωτήσεων και ασκήσεων 68
Ερωτήσεις και Ασκήσεις 71
Χημεία και τέρατα 75
Φυλλάδιο εργασίας 4 76
Διαγώνισμα 1: Ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων και περιοδικός πίνακας 79

5 Εισαγωγή στην οργανική χημεία

1. Χαρακτηριστικές ομάδες και ομόλογες σειρές 83
2. Ρίζες αλκύλια (ή αλκυλόριζες) 83
3. Ομόλογες σειρές των υδρογονανθράκων 84
4. Κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες - Κορεσμένοι μονοαιθέρες 85
5. Καρβονυλικές ενώσεις 85
6. Κορεσμένα μονοκαρβοξυλικά (ή λιπαρά) οξέα 86
7. Εστέρες 86
8. Αλκυλαλογονίδια 86
9. Αμίνες 86
10. Πίνακας: Κυριότερες άκυκλες ομόλογες σειρές 87
11. Άλλες ομόλογες σειρές 87
12. Κύρια ανθρακική αλυσίδα 88
13. Ονοματολογία οργανικών ενώσεων χωρίς διακλαδώσεις 88
14. Ονοματολογία οργανικών ενώσεων με διακλαδώσεις 89
15. Ονομασίες με βάση τα αλκύλια 89
16. Υδροξυνιτρίλια και υδροξυοξέα 90
17. Μερικές εμπειρικές ονομασίες 90
18. Βενζόλιο και ρίζα φαινύλιο 90
19. Συντακτική ισομέρεια 91

Ερωτήσεις και Ασκήσεις 93
Χημεία και τέρατα 95
Φύλλα εργασίας 96

6 Δομή οργανικών ενώσεων

1. Η θεωρία δεσμού σθένους 99
2. Η θεωρία των μοριακών τροχιακών 100
3. Δεσμοί σ (σίγμα) 100
4. Δεσμοί π (πι) 101
5. Εύρεση του αριθμού των σ και π δεσμών 101
6. Υβριδισμός 102
7. Η γεωμετρία του απλού δεσμού C−C (sp^3 υβριδισμός) 103
8. Η γεωμετρία του διπλού δεσμού C=C (sp^2 υβριδισμός) 103
9. Η γεωμετρία του τριπλού δεσμού C≡C (sp υβριδισμός) 104

Παραδείγματα ερωτήσεων και ασκήσεων 105
Ερωτήσεις και Ασκήσεις 112
Φυλλάδιο εργασίας 6 116
Διαγώνισμα 2: Ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων - Υβριδισμός 119

7 Διαμοριακές δυνάμεις

1. Οι χημικοί δεσμοί 125
2. Δίπολα μόρια - Διπολική ροπή 126
3. Διαμοριακές δυνάμεις 127
4. Δυνάμεις διπόλου - διπόλου 128
5. Δυνάμεις διασποράς ή δυνάμεις London 129
6. Δεσμός υδρογόνου 129
7. Σύγκριση της ισχύος των διαφόρων δεσμών 134
8. Επίδραση των διαμοριακών δυνάμεων στις ιδιότητες της ύλης 134
9. Δεσμοί ιόντος - διπόλου μορίου 135
10. Συμπληρωματικό θέμα: Δυνάμεις διπόλου - στιγμιαίου διπόλου (δυνάμεις Debye). ... 135

Παραδείγματα ερωτήσεων 136
Ερωτήσεις και Ασκήσεις 138
Χημεία και τέρατα 140
Φυλλάδιο εργασίας 7 141

8 Ώσμωση και ωσμωτική πίεση

1. Εισαγωγή 147
2. Περιγραφή του φαινομένου της ώσμωσης 148
3. Ωσμωτική πίεση 148
4. Από τι εξαρτάται η ωσμωτική πίεση διαλύματος - Νόμος van't Hoff 150
5. Εφαρμογές της ώσμωσης 150
6. Μεθοδολογία προβλημάτων στην ωσμωτική πίεση 151

Παραδείγματα ασκήσεων και προβλημάτων 152
Ερωτήσεις - Ασκήσεις - Προβλήματα 157
Χημεία και τέρατα 161
Φυλλάδιο εργασίας 8 162
Διαγώνισμα 3: Διαμοριακές δυνάμεις - Ώσμωση 165

9 Θερμοχημεία

1. Εξώθερμες και ενδόθερμες αντιδράσεις 171
2. Ενθαλπία αντίδρασης (ΔΗ) 172
3. Από τι εξαρτάται η ενθαλπία μιας αντίδρασης (ΔΗ); 174
4. Πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού μιας ένωσης 175
5. Πρότυπη ενθαλπία καύσης 176
6. Πρότυπη ενθαλπία εξουδετέρωσης 177
7. Νόμοι της Θερμοχημείας 179

Παραδείγματα ασκήσεων και προβλημάτων 182
Ερωτήσεις και Προβλήματα 188
Χημεία και τέρατα 194
Φυλλάδιο εργασίας 9 195
Διαγώνισμα 4: Θερμοχημεία 197

10 Χημική κινητική (1) - Ορισμός ταχύτητας αντίδρασης

1. Τι είναι η χημική κινητική 203
2. Θεωρία των συγκρούσεων 203
3. Θεωρία της μεταβατικής κατάστασης 204
4. Ορισμός της ταχύτητας αντίδρασης 205
5. Καμπύλες αντίδρασης 207
6. Γραφικός υπολογισμός της μέσης και της στιγμιαίας ταχύτητας 209

Παραδείγματα ασκήσεων 210
Ερωτήσεις και Ασκήσεις 217
Χημεία και τέρατα 222
Φυλλάδιο εργασίας 10 223

11 Παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα αντίδρασης - Καταλύτες

1. Παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα αντίδρασης 227
2. Καταλύτες 229
3. Πως ερμηνεύεται η δράση των καταλυτών 230
4. Ένζυμα ή βιοκαταλύτες 232

Παραδείγματα ασκήσεων 232
Ερωτήσεις και Ασκήσεις 237
Χημεία και τέρατα 243
Φυλλάδιο εργασίας 11 244

12 Χημική κινητική - Νόμος ταχύτητας

1. Απλές και πολύπλοκες αντιδράσεις - Μηχανισμός αντίδρασης 247
2. Νόμος ταχύτητας αντίδρασης 248
3. Μεθοδολογία ασκήσεων: Μέθοδος των αρχικών ταχυτήτων 250
4. Μεθοδολογία ασκήσεων: Ταχύτητα αντίδρασης, διαγράμματα 251

Λυμένες ερωτήσεις και ασκήσεις 252
Ερωτήσεις και Ασκήσεις 257
Χημεία και τέρατα 262
Φυλλάδιο εργασίας 12 263

Διαγώνισμα 5: Χημική κινητική 265
Διαγώνισμα 6: Διαμοριακές δυνάμεις - Ώσμωση - Θερμοχημεία - Χημική κινητική 269

13 Χημική ισορροπία - Απόδοση αντίδρασης

1. Μονόδρομες ή ποσοτικές αντιδράσεις 275
2. Αμφίδρομες αντιδράσεις - Χημική ισορροπία 275
3. Βασικά χαρακτηριστικά μιας χημικής ισορροπίας 277
4. Απόδοση μιας χημικής αντίδρασης 279

Παραδείγματα ασκήσεων 281
Ερωτήσεις και Ασκήσεις 285
Χημεία και τέρατα 289
Φυλλάδιο εργασίας 13 290

14 Χημική ισορροπία - Αρχή Le Chatelier

1. Εισαγωγή 293
2. Παράγοντες που επηρεάζουν τη θέση μιας χημικής ισορροπίας 294
3. Η συγκέντρωση ως παράγοντας της χημικής ισορροπίας 294
4. Η πίεση ως παράγοντας της χημικής ισορροπίας 295
5. Η θερμοκρασία ως παράγοντας της χημικής ισορροπίας 297
6. Εισαγωγή αδρανούς αερίου σε μία χημική ισορροπία 298
7. Επίδραση καταλύτη στη θέση μιας χημικής ισορροπίας 298
8. Αρχή Le Chatelier και διαγράμματα συγκεντρώσεων και ταχυτήτων 299
9. Μετατόπιση μιας χημικής ισορροπίας με αραίωση του διαλύματος 300

Παραδείγματα ασκήσεων 301
Ερωτήσεις και Ασκήσεις 305
Χημεία και τέρατα 310
Φυλλάδιο εργασίας 14 311

15 Χημική ισορροπία - Σταθερά χημικής ισορροπίας

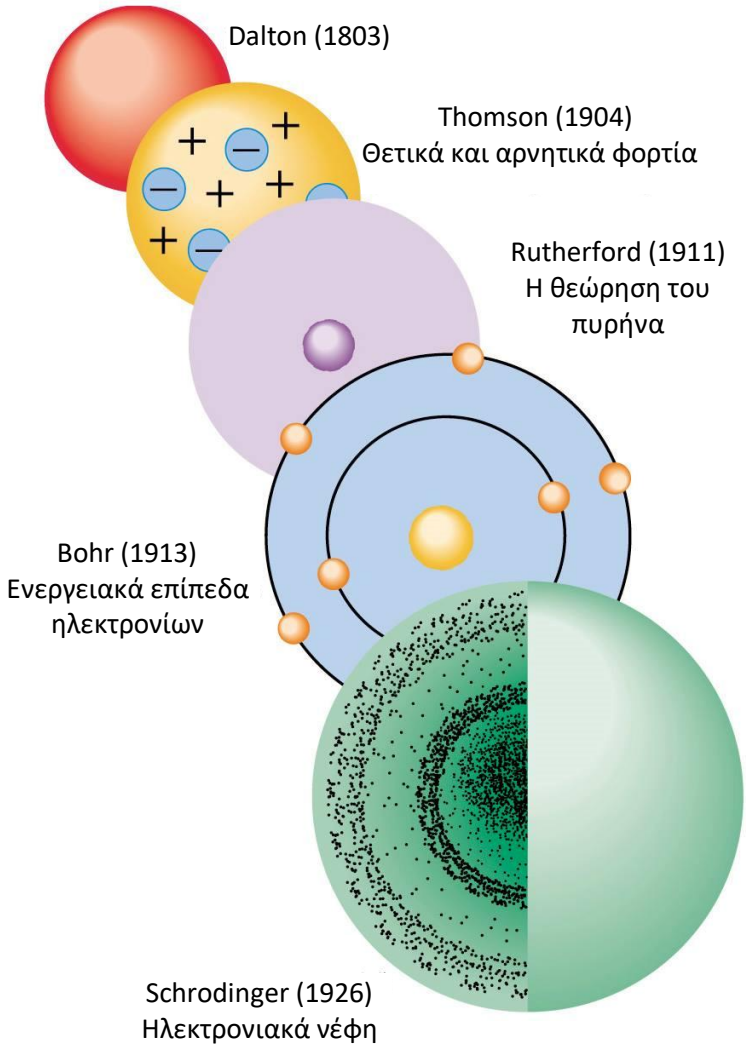
1. Νόμος χημικής ισορροπίας 315
2. Κινητική απόδειξη του νόμου της χημικής ισορροπίας 316
3. Παραδείγματα του νόμου Χ.Ι. - Μονάδες της K_c 317
4. Επίδραση ενός καταλύτη στη σταθερά μιας χημικής ισορροπίας 318
5. Μεθοδολογία: Υπολογισμοί με βάση τη σταθερά K_c 318
6. Μεθοδολογία: Μετατόπιση της θέσης της Χ.Ι. 319
7. Προς ποια κατεύθυνση εξελίσσεται αντίδραση; 320
8. Μεθοδολογία (1): Προβλήματα Χ.Ι. με βάση την Αρχή Le Chatelier 321

9. Μεθοδολογία (2): Μεταβολή της απόδοσης με την προσθήκη επιπλέον ποσότητας αντιδρώντος 322
10. Μεθοδολογία (3): Ισορροπία κατανομής μιας διαλυμένης ουσίας σε μίγμα δύο μη αναμιγνυόμενων διαλυτών 322

Παραδείγματα ασκήσεων και γενικών προβλημάτων 323
Ερωτήσεις και Ασκήσεις 334
Χημεία και τέρατα 342
Φυλλάδιο εργασίας 15 343
Διαγώνισμα 7: Χημική ισορροπία 349
Διαγώνισμα 8: Ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων και περιοδικός πίνακας - Διαμοριακές δυνάμεις - Ώσμωση - Θερμοχημεία - Χημική κινητική - Χημική ισορροπία 353
Διαγώνισμα 9: Ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων και περιοδικός πίνακας - Διαμοριακές δυνάμεις - Ώσμωση - Θερμοχημεία - Χημική κινητική - Χημική ισορροπία 357

Απαντήσεις 361

Ηλεκτρονιακή Δομή των Ατόμων και Περιοδικός Πίνακας



«Τα άτομα ή τα στοιχειώδη σωματίδια δεν είναι πραγματικά. Σχηματίζουν περισσότερο έναν κόσμο δυνατοτήτων ή πιθανοτήτων παρά έναν κόσμο πραγματικό ή γεγονότων».
– Werner Heisenberg (ελεύθερη μετάφραση)

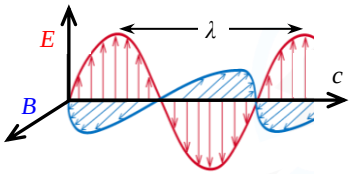
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Ατομικό πρότυπο του Bohr Κβαντικοί Αριθμοί και Τροχιακά

ΘΕΜΑΤΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

ΜΕΡΟΣ Α: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. Ποιες θεωρίες εξηγούν τη φύση του φωτός;



Η θεωρία της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (Maxwell, 1865), δέχεται ότι το φως διαδίδεται ως ένα ηλεκτρικό και ένα μαγνητικό κύμα οι εντάσεις των οποίων μεταβάλλονται χρονικά με τη μορφή ημιτονοειδών συναρτήσεων σε επίπεδα κάθετα μεταξύ τους. Η θεωρία ερμηνεύει πολλές ιδιότητες της ακτινοβολίας, δεν εξηγεί όμως την επίδραση του φωτός πάνω στην ύλη π.χ. το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο.

Η κυματική θεωρία του φωτός. Σύμφωνα με την κυματική θεωρία, το φως είναι ηλεκτρομαγνητικό κύμα που διαδίδεται από μία πηγή στο χώρο με σταθερή ταχύτητα ($c \approx 3 \cdot 10^8$ m·s^{-1}, στο κενό) μεταφέροντας ενέργεια. Τα διάφορα είδη της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (ακτίνες γ, ακτίνες Χ, υπεριώδης, ορατή, υπέρυθρη, μικροκύματα, ραδιοκύματα) διαφοροποιούνται με βάση το μήκος κύματος (λ) και τη συχνότητά τους (ν ή f). Τα μεγέθη αυτά συνδέονται με το θεμελιώδη νόμο της κυματικής:

$$c = \lambda \cdot \nu$$

Η κβαντική θεωρία του φωτός. Αν και πολλά από τα φαινόμενα του φωτός μπορούσαν να εξηγηθούν με βάση την κυματική θεωρία, υπήρχαν και άλλα φαινόμενα που δεν μπορούσαν να εξηγηθούν με βάση τη θεωρία αυτή. Το 1900 ο Γερμανός Max Planck πρότεινε ότι η φωτεινή ενέργεια που ακτινοβολείται από ένα θερμαινόμενο σώμα δεν εκπέμπεται κατά συνεχή ροή αλλά με τη μορφή αυτοτελών ποσοτήτων (κβάντων φωτός) η ενέργεια των οποίων είναι ανάλογη με τη συχνότητα (ν) του εκπεμπόμενου φωτός. Η ενέργεια ενός τέτοιου κβάντου δίνεται από τη σχέση:

$$E = h \cdot \nu$$

όπου $h = 6{,}63 \cdot 10^{-34}$ J·s η σταθερά του Planck και ν (ή f) η συχνότητα της ακτινοβολίας σε s^{-1} (Hz). Το 1905 ο Einstein γενίκευσε την υπόθεση του Planck θεωρώντας ότι η ακτινοβολία μιας συγκεκριμένης συχνότητας (ν) διαδίδεται με τη μορφή φωτονίων που το καθένα έχει συγκεκριμένη ενέργεια $E = h \cdot \nu$ και ταχύτητα ίση με την ταχύτητα του φωτός. Έτσι, για το φως η ενέργεια είναι ανάλογη της συχνότητας.

Ο όρος φωτόνιο δόθηκε από τον Gilbert Lewis στο Πανεπιστήμιο Berkeley το 1926, αρκετά αργότερα από την αρχική υπόθεση του Planck.

Επομένως, σύμφωνα με την κβαντική θεωρία του φωτός:

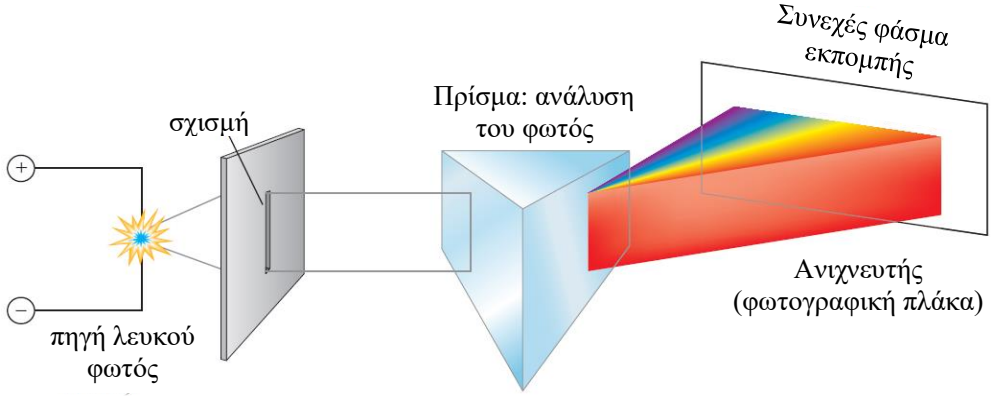
«Η ακτινοβολία εκπέμπεται ή απορροφάται όχι κατά τρόπο συνεχή, αλλά κατά «πακέτα» ενέργειας (κβάντα ή φωτόνια), κατά ορισμένες δηλαδή τιμές».

Κάθε φωτόνιο συμπεριφέρεται ως σωματίδιο, δηλαδή παρουσιάζει μάζα και ορμή. Έτσι, το φως έχει διπλή φύση, κυματική και σωματιδιακή, χωρίς η μία να αναιρεί την άλλη.

Με τον τρόπο αυτό η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία περιγράφεται ως ροή μικροσκοπικών σωματιδίων (φωτονίων) καθένα από τα οποία κινείται με την ταχύτητα του φωτός, μεταφέροντας ένα πακέτο ενέργειας (κβάντο) ανάλογο με τη συχνότητά του.

2. Συνεχή και γραμμικά φάσματα εκπομπής

Το σύνολο των ακτινοβολιών που εκπέμπει μία φωτεινή πηγή ονομάζεται φάσμα εκπομπής της πηγής αυτής. Τα φάσματα εκπομπής διακρίνονται σε συνεχή και γραμμικά. Σε **συνεχές φάσμα εκπομπής** αντιστοιχεί για παράδειγμα το λευκό φως που παράγεται από ένα κοινό λαμπτήρα πυράκτωσης και χαρακτηρίζεται από μια συνεχή ταινία στην οποία εμφανίζονται όλα τα επιμέρους μήκη κύματος.

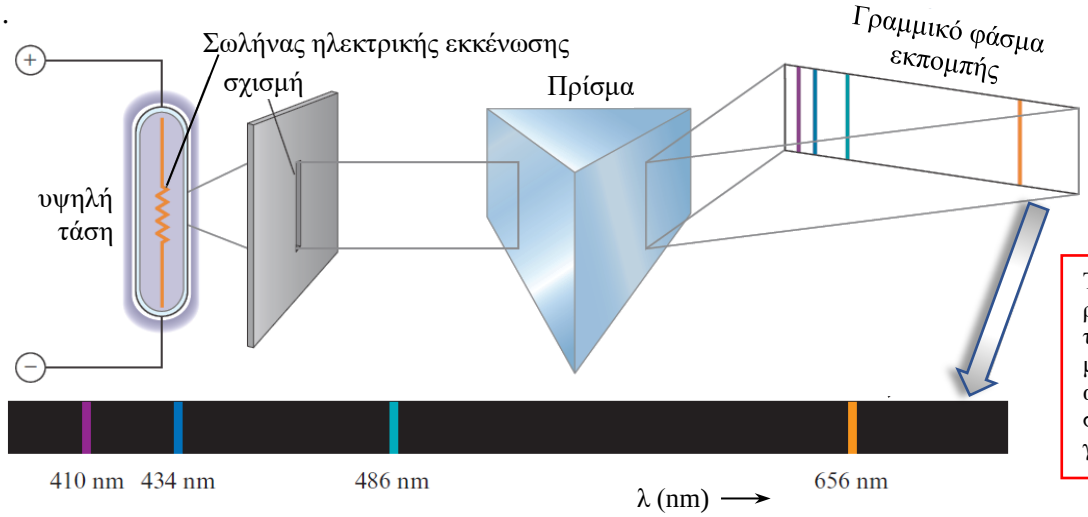


Στο συνεχές φάσμα εκπομπής (που παράγει π.χ. μία κοινή ηλεκτρική λάμπα πυράκτωσης) παράγεται μία ταινία (περιοχή) με όλα τα ενδιάμεσα μήκη κύματος.

Σχήμα 1. *(Συνεχές) Φάσμα εκπομπής λευκού φωτός (λ ≈ 400 – 700 nm).*

Ένα αέριο σε χαμηλή πίεση, όταν διεγερθεί (π.χ. με ηλεκτρική εκκένωση) εκπέμπει ακτινοβολία (φως). Με την ανάλυση της ακτινοβολίας αυτής προκύπτει μια σειρά από φασματικές γραμμές καθεμία από τις οποίες αντιστοιχεί σε διακριτό (συγκεκριμένο) μήκος κύματος. Το σύνολο των φασματικών αυτών γραμμών ονομάζεται **γραμμικό φάσμα εκπομπής** του αερίου. Το πιο απλό φάσμα παράγεται από τα άτομα υδρογόνου, στο οποίο εμφανίζονται κάποιες συχνότητες στην περιοχή του ορατού φως αλλά και άλλες που αντιστοιχούν σε μη ορατή ακτινοβολία (υπεριώδη, υπέρυθρη κτλ.).

.



Τα στοιχεία με τη μορφή αερίου όπως ο υδράργυρος και το νέον δίνουν επίσης γραμμικά φάσματα εκπομπής, που αποτελούνται από διακριτές συχνότητες χαρακτηριστικές για κάθε στοιχείο.

Σχήμα 2. *Οι γραμμές του φάσματος εκπομπής του ατόμου του υδρογόνου που αντιστοιχούν στην ορατή ακτινοβολία (από 400 - 700 nm, περίπου) αποτυπωμένες σχηματικά σε φωτογραφική πλάκα. Το σύνολο των ακτινοβολιών του ορατού φάσματος λέγεται σειρά Balmer και αποτελεί μόνο ένα μικρό μέρος του φάσματος εκπομπής του ατόμου του υδρογόνου.*



Το ατομικό πρότυπο του Bohr αποτελεί συνδυασμό δύο διαφορετικών τρόπων σκέψης, της κλασικής φυσικής και της κβαντικής θεωρίας του Planck. Παρά το γεγονός ότι η παραδοχή του για τις κυκλικές τροχιές αποδείχτηκε λανθασμένη, οι σκέψεις του Bohr εξακολουθούν να έχουν μεγάλη αξία, καθώς αποτελούν την απαρχή για την ανάπτυξη των σύγχρονων αντιλήψεων περί του ατόμου. Για την προσφορά του τιμήθηκε το 1922 με το βραβείο Nobel Φυσικής, ενώ προς τιμή του ονομάστηκε το στοιχείο $_{107}$Ns του Περιοδικού Πίνακα.

Η σταθερά $2{,}18\cdot10^{-18}$ συμπεριλαμβάνει τις τιμές της μάζας του ηλεκτρονίου, του φορτίου του ηλεκτρονίου, της διηλεκτρικής σταθεράς (ε_0) και της σταθεράς του Planck.

Κβάντωση και διακριτότητα. Ένα φυσικό μέγεθος Μ λέμε ότι είναι κβαντωμένο όταν παίρνει τιμές που είναι όλες τους ακέραια πολλαπλάσια μιας στοιχειώδους ποσότητας μ (Μ = Ν·μ). Όταν πάλι λέμε ότι ένα φυσικό μέγεθος παίρνει διακριτές τιμές εννοούμε ότι οι τιμές αυτές δεν είναι συνεχείς, αλλά αποτελούν μέλη μιας ακολουθίας. Π.χ. το φορτίο $q = N\cdot e$ είναι κβαντωμένο ενώ η ενέργεια του ηλεκτρονίου στο άτομο του υδρογόνου παίρνει διακριτές τιμές:

$$E_n = -\frac{E_1}{n^2}$$

Το νόμισμα του ευρώ είναι κβαντισμένο, με κβάντο το ένα λεπτό. Υπάρχει το μονόλεπτο, το δίλεπτο αλλά δεν υπάρχει το 1,5λεπτο!

3. Πλανητικά μοντέλα - Το ατομικό πρότυπο του Bohr για το άτομο του υδρογόνου

Το πρώτο σημαντικό ατομικό πρότυπο που σχετίζεται με τις σημερινές αντιλήψεις μας προτάθηκε από τον Rutherford το 1911. Σύμφωνα με το πρότυπο αυτό, όλη σχεδόν η μάζα του ατόμου και πάντως όλο το θετικό φορτίο είναι στον πυρήνα, ενώ τα ηλεκτρόνια περιστρέφονται γύρω του καταλαμβάνοντας τον υπόλοιπο χώρο του ατόμου (πλανητικό μοντέλο). Όμως, το ατομικό αυτό πρότυπο δεν εξηγεί τα γραμμικά φάσματα εκπομπής των ατόμων ούτε και τη σταθερότητά τους.

Ο Niels Bohr ήταν φοιτητής του Rutherford και είχε μελετήσει τα φάσματα εκπομπής των αερίων, που προκύπτουν με τη διέγερση των ατόμων τους με ηλεκτρική ή θερμική ενέργεια. Έτσι, το 1913 προσπάθησε να εξηγήσει τα φάσματα εκπομπής των ατόμων, υιοθετώντας την υπόθεση των Planck - Einstein περί της κβαντικής φύσης του φωτός. Θεώρησε δύο συνθήκες, τη μηχανική και την οπτική.

1η συνθήκη (μηχανική συνθήκη): *Τα ηλεκτρόνια κινούνται γύρω από τον πυρήνα σε ορισμένες μόνο επιτρεπόμενες κυκλικές τροχιές. Κάθε μία από τις τροχιές αυτές έχει καθορισμένη ενέργεια, με άλλα λόγια η ενέργεια του ηλεκτρονίου είναι κβαντισμένη.*

Οι διακριτές τιμές ενέργειας που μπορεί να πάρει το ηλεκτρόνιο του ατόμου του υδρογόνου αποδεικνύεται ότι δίνονται από τη σχέση:

$$E_n = -\frac{2{,}18\cdot10^{-18}}{n^2}$$

Ο ακέραιος αριθμός n = 1, 2, 3 κτλ. λέγεται **(κύριος) κβαντικός αριθμός** και αντιστοιχεί στις διάφορες επιτρεπόμενες κυκλικές τροχιές του ηλεκτρονίου. Για n = 1 αντιστοιχεί η πλησιέστερη τροχιά στον πυρήνα, που συμβολίζεται με το γράμμα Κ και διαθέτει τη χαμηλότερη ενέργεια (θεμελιώδης ή βασική κατάσταση του ηλεκτρονίου). Οι επόμενες τροχιές (στιβάδες ή φλοιοί) χαρακτηρίζονται με n = 2, 3, 4, 5 κτλ. και συμβολίζονται, αντίστοιχα, με L, M, N, O κτλ. Στις τροχιές αυτές το ηλεκτρόνιο του ατόμου του υδρογόνου διαθέτει όλο και μεγαλύτερη ενέργεια, λέμε δε ότι βρίσκεται σε διεγερμένη κατάσταση.

Η ενέργεια του ηλεκτρονίου είναι αρνητική, καθώς έλκεται από τον πυρήνα και επομένως απαιτείται ενέργεια για την απόσπασή του. Με την αύξηση της τιμής του n, η ενέργεια γίνεται λιγότερο αρνητική και επομένως αυξάνεται. Θεωρητικά, για $n \to \infty$ η ενέργεια του ηλεκτρονίου παίρνει την τιμή 0, που είναι η μέγιστη δυνατή και αντιστοιχεί στην απελευθέρωσή από την έλξη του πυρήνα. Το φαινόμενο χαρακτηρίζεται ως ιοντισμός και έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό του ιόντος H^+.

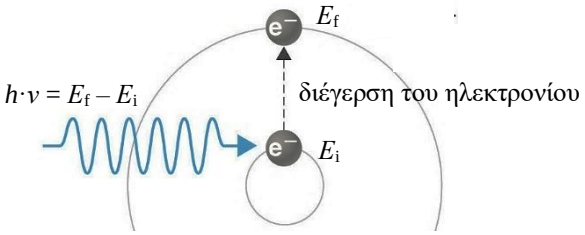
2η συνθήκη (οπτική συνθήκη): *Το ηλεκτρόνιο ενός ατόμου εκπέμπει ενέργεια υπό μορφή ακτινοβολίας, μόνον όταν μεταπηδήσει από τροχιά μεγαλύτερης ενέργειας E_i σε τροχιά μικρότερης ενέργειας E_f.*

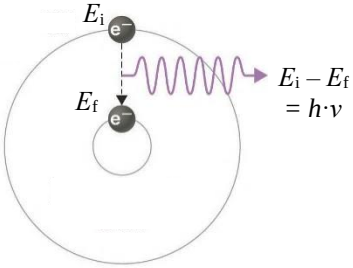
Το ηλεκτρόνιο σε μία συγκεκριμένη στιβάδα έχει σταθερή ενέργεια . Όταν απορροφήσει ενέργεια μεταπηδά σε στιβάδα υψηλότερης ενέργειας. Σχεδόν ακαριαία επιστρέφει στη θεμελιώδη κατάσταση είτε απευθείας είτε μέσω ενδιάμεσων στιβάδων. Για παράδειγμα, το ηλεκτρόνιο που βρέθηκε στη στιβάδα Ν (n = 4) μπορεί να μεταπέσει στη στιβάδα L (n = 2) εκπέμποντας φωτόνιο και μετά στην Κ (n = 1) εκπέμποντας άλλο ένα φωτόνιο.

Η διαφορά ενέργειας $\Delta E = |E_i - E_f|$ ($E_i > E_f$) μεταξύ των δύο ενεργειακών στιβάδων εκπέμπεται με τη μορφή ενός φωτονίου. Από τις σχέσεις $\Delta E = h \cdot \nu$ και $c = \lambda \cdot \nu$, προκύπτει:

$$E_i - E_f = \frac{h \cdot c}{\lambda},$$

όπου λ το μήκος κύματος και h η σταθερά του Planck. Αντίθετα, η μετάβαση ενός ηλεκτρονίου από στιβάδα μικρότερης ενέργειας σε στιβάδα μεγαλύτερης ενέργειας απαιτεί απορρόφηση ενέργειας, $\Delta E = h \cdot \nu$, όπου $\Delta E = |E_i - E_f|$ (στην περίπτωση αυτή $E_f > E_i$):





Το ατομικό πρότυπο του Bohr βοήθησε στη μετάβαση από την κλασσική θεώρηση στην κβαντομηχανική.

Εφαρμογή 1

Να υπολογιστεί το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που προκύπτει κατά τη μετάπτωση του ηλεκτρονίου του ατόμου του υδρογόνου από τη στιβάδα Μ στη στιβάδα L.
Δίνονται: $c = 3 \cdot 10^8\ m \cdot s^{-1}$, και $h = 6{,}63 \cdot 10^{-34}\ J \cdot s$.

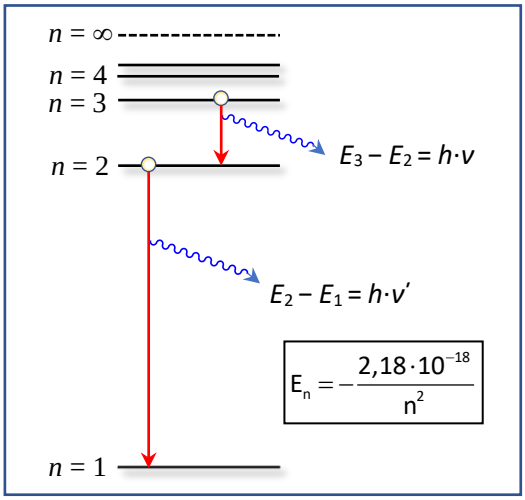
Υπολογίζουμε τη διαφορά ενέργειας ($\Delta E = E_3 - E_2$) που αντιστοιχεί στη μετάπτωση από τη στιβάδα Μ ($n = 3$) στη στιβάδα L ($n = 2$) ως εξής:

$$\Delta E = E_3 - E_2 = -\frac{2{,}18 \cdot 10^{-18}}{3^2} + \frac{2{,}18 \cdot 10^{-18}}{2^2} = \frac{5}{36} \cdot 2{,}18 \cdot 10^{-18}\ (J)$$

Αυτή η διαφορά ενέργειας αντιστοιχεί στην ενέργεια του φωτονίου και επομένως ισχύει:

$$\Delta E = \frac{5}{36} \cdot 2{,}18 \cdot 10^{-18} = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

$$\lambda = \frac{6{,}63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{\frac{5}{36} \cdot 2{,}18 \cdot 10^{-18}} \approx 656 \cdot 10^{-9}\ m = 656\ nm$$

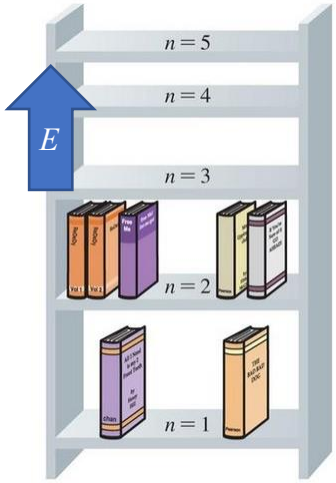


Σχήμα 3. *Όταν το ηλεκτρόνιο του ατόμου του Η μεταπηδήσει από εξωτερική στιβάδα σε άλλη πλησιέστερη στον πυρήνα (π.χ. από την Μ στην L ή από την L στην Κ) χάνει ενέργεια και η διαφορά ενέργειας εκπέμπεται με τη μορφή ενός φωτονίου συγκεκριμένου μήκους κύματος. Όσο μεγαλύτερη η διαφορά ενέργειας ΔΕ μεταξύ των δύο στιβάδων, τόσο μεγαλύτερη η συχνότητα (μικρότερο μήκος κύματος) του φωτονίου που εκπέμπεται ($\nu' > \nu$).*

4. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της θεωρίας του Bohr

Το ατομικό πρότυπο του Bohr αποτελεί ένα απλό πρότυπο για το άτομο του υδρογόνου και ερμηνεύει με επιτυχία τα φάσματα εκπομπής όχι μόνο του ατόμου του υδρογόνου, αλλά και όλων των λεγόμενων υδρογονοειδών ιόντων (π.χ. $_2He^+$, $_3Li^{2+}$ κτλ.), δηλαδή των κατιόντων που διαθέτουν ένα μόνο ηλεκτρόνιο. Τα φάσματα αυτά είναι όλα γραμμικά, αποτελούνται δηλαδή από συγκεκριμένες φασματικές γραμμές, και όχι συνεχή.

Το μοντέλο Bohr δεν προέβλεψε το φάσμα εκπομπής του ατόμου του υδρογόνου, το αντίστροφο συνέβη. Το φάσμα εκπομπής του ατόμου του υδρογόνου βοήθησε τον Bohr να προτείνει το ατομικό του πρότυπο.



Κάθε φασματική γραμμή αντιστοιχεί σε συγκεκριμένη ενέργεια, μήκος κύματος (λ) και συχνότητα (ν) και προκύπτει από μία συγκεκριμένη μετάπτωση του ηλεκτρονίου από εξωτερική τροχιά μεγαλύτερης ενέργειας σε εσωτερική τροχιά μικρότερης ενέργειας.

Παρά τη σημαντική του επιτυχία στην εξήγηση του φάσματος εκπομπής του ατόμου του υδρογόνου, το ατομικό πρότυπο του Bohr δεν μπορεί να εξηγήσει τα γραμμικά φάσματα εκπομπής των πολυηλεκτρονιακών ατόμων ούτε και το σχηματισμό των χημικών δεσμών που επιχείρησε. Έτσι, σταδιακά, το μοντέλο αυτό εγκαταλείφθηκε. Πάντως, αποτέλεσε την αφετηρία για το νέο μοντέλο του ατόμου που στηρίζεται σε έναν επαναστατικό κλάδο της φυσικής, την κβαντομηχανική.

5. Η κυματική θεωρία της ύλης του de Broglie

Είδαμε στην κβαντική θεωρία ότι η ακτινοβολία παρουσιάζει και σωματιδιακές ιδιότητες, αποτελείται δηλαδή από φωτόνια. Το 1924 ο Γάλλος Louis de Broglie θεώρησε και το αντίστροφο, δηλαδή ότι τα μικροσκοπικά κινούμενα σωματίδια εμφανίζουν και κυματική συμπεριφορά (υλικά κύματα). Διατύπωσε την αρχή:



Ο Louis de Broglie (προφέρεται Λουί ντε Μπρέιγ) περιέγραψε τα υλικά κύματα με μαθηματικούς όρους, η θεωρία του όμως αποδείχθηκε και πειραματικά το 1927 με τη βοήθεια δέσμης ηλεκτρονίων που διαθλάται και περιθλάται, όπως ακριβώς η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία.

Το φωτόνιο, όπως και κάθε κινούμενο μικροσκοπικό σωματίδιο (π.χ. ηλεκτρόνιο, πρωτόνιο) παρουσιάζει διττή φύση, σωματίδιου (κβάντου) και ηλεκτρομαγνητικού κύματος.

Σύμφωνα με τον de Broglie, το μήκος κύματος (λ) ενός σωματιδίου μάζας m και ταχύτητας υ συνδέεται με την ορμή του $p = m \cdot \upsilon$ και τη σταθερά του Planck σύμφωνα με τη σχέση:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m \cdot \upsilon}$$

Η ύλη, λοιπόν, εμφανίζει και κυματική συμπεριφορά. Για παράδειγμα, μία δέσμη ηλεκτρονίων μπορεί να εμφανίσει περίθλαση, μία ιδιότητα που εμφανίζει και μία δέσμη φωτός ή ένα υδάτινο κύμα. Στον κόσμο «των αισθήσεων» όμως αυτό το μήκος κύματος είναι πολύ μικρό για να παρατηρηθεί. Έτσι, για να εκδηλωθεί ο κυματικός χαρακτήρας ενός σωματιδίου θα πρέπει αυτό να έχει <u>πολύ μικρή μάζα</u> ώστε να αντιστοιχεί σε μετρήσιμο μήκος κύματος. Με άλλα λόγια, τα υλικά κύματα είναι ανιχνεύσιμα μόνο στην περίπτωση υποατομικών σωματιδίων ή ελαφρών σχετικά πυρήνων ή ατόμων.

Οι δύο «όψεις» ενός σωματιδίου, υλική και κυματική, αλληλοσυμπληρώνονται αλλά δεν γίνονται αντιληπτές ταυτόχρονα στο ίδιο πείραμα.

Η θεωρία αυτή έθεσε τις βάσεις της κβαντομηχανικής ή κυματομηχανικής και επιβεβαιώθηκε το 1927 πειραματικά από άλλους ερευνητές. Η διαπίστωση αυτή οδήγησε στην ανακάλυψη του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου.

Εφαρμογή 2

Βολίδα μάζας 10 mg κινείται με ταχύτητα 100 $m \cdot s^{-1}$. Το μήκος κύματος του κατά de Broglie που σχετίζεται με τη βολίδα αυτή θα είναι:
Α) $\lambda = 6{,}63 \cdot 10^{-34}$ m Β) $\lambda = 6{,}63 \cdot 10^{-31}$ m Γ) $\lambda = 6{,}63 \cdot 10^{-34}$ nm Δ) $\lambda = 6{,}63 \cdot 10^{34}$ m
Δίνεται η σταθερά του Planck: $h = 6{,}63 \cdot 10^{-34}$ J·s.

Επιλογή Β. Σύμφωνα με τη σχέση της κυματικής θεωρίας της ύλης του de Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot \upsilon} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34}}{10^{-5} \cdot 100} = 6,63 \cdot 10^{-31}\ m$$

Σημείωση. Το μήκος κύματος αυτό είναι αμελητέο και δεν μπορεί να μετρηθεί.

6. Αρχή της αβεβαιότητας (ή της απροσδιοριστίας) του Heisenberg

Σύγχρονος του de Broglie ήταν και ο Γερμανός φυσικός Werner Heisenberg, ο οποίος το 1927 θεώρησε ότι είναι αδύνατο να γνωρίζουμε ταυτόχρονα τη θέση και την ταχύτητα ενός σωματιδίου, όπως π.χ. του ηλεκτρονίου. Στην πραγματικότητα, για τον εντοπισμό του ηλεκτρονίου πρέπει να μπορούμε να αλληλεπιδράσουμε με αυτό, π.χ. με ένα φωτόνιο. Όμως, τη στιγμή της σύγκρουσης το ηλεκτρόνιο απορροφά την ενέργεια του φωτονίου με αποτέλεσμα να αλλάζει θέση. Έτσι, η θέση του ηλεκτρονίου δεν μπορεί πια να προσδιοριστεί με ακρίβεια.


Heisenberg

Είναι αδύνατο να προσδιορίσουμε με ακρίβεια συγχρόνως τη θέση και την ορμή ($p = m \cdot \upsilon$) ενός μικρού σωματιδίου π.χ. ηλεκτρονίου (αρχή αβεβαιότητας ή απροσδιοριστίας του Heisenberg).

Η μαθηματική διατύπωση της αρχής της αβεβαιότητας είναι: $\Delta x \cdot \Delta p \geq h/4\pi$, όπου Δx η αβεβαιότητα στη θέση και Δp η αβεβαιότητα στην ορμή ενός σωματιδίου που κινείται στον άξονα x.

Αυτό σημαίνει ότι αν ξέρουμε πως κινείται ένα σωματίδιο (γνωρίζοντας την ορμή του) δεν μπορούμε να γνωρίζουμε που ακριβώς είναι, ενώ αντίστροφα αν γνωρίζουμε τη θέση του δεν γνωρίζουμε ακριβώς από πού έχει έλθει ή που ακριβώς πάει. Η ανικανότητα να ορίσουμε ταυτόχρονα τη θέση και την ορμή ενός ηλεκτρονίου σημαίνει από φυσικής άποψης ότι δεν είμαστε σε θέση να γνωρίζουμε την τροχιά που ακολουθεί το ηλεκτρόνιο και άρα δεν μπορεί να γίνεται λόγος για συγκεκριμένες τροχιές, όπως προβλέπει το ατομικό πρότυπο του Bohr. Με άλλα λόγια, στο μικρόκοσμο η έννοια της τροχιάς ενός σωματιδίου χάνει πια τη σημασία της όπως την ξέρουμε στην κλασική φυσική.

Η αδυναμία μέτρησης με ακρίβεια και ταυτόχρονα της θέσης και της ορμής ενός σωματιδίου δεν οφείλεται στην διαδικασία μέτρησής τους, αλλά στην ίδια τη φύση τους.

Εφόσον, λοιπόν, δεν μπορούμε να προσδιορίσουμε επακριβώς την τροχιά ενός ηλεκτρονίου, θα πρέπει να μας ενδιαφέρει μόνο η πιθανότητα παρουσίας του σε στοιχειώδη περιοχή του χώρου (ΔV) και όχι ο ταυτόχρονος προσδιορισμός της θέσης και της ορμής του, όπως για παράδειγμα στο ατομικό πρότυπο του Bohr.



Το «κρύο» ανέκδοτο της ημέρας! By Bill Amend

Αν και ο Einstein ασχολήθηκε αρχικά με την κβαντική θεωρία, ποτέ δεν δέχτηκε την αρχή της αβεβαιότητας του Heinsenberg. Κάποτε είπε: «Ο Θεός δεν παίζει ζάρια με το σύμπαν». Ο δε Bohr φέρεται ότι είπε: «Albert, σταμάτα να λες στο Θεό τι να κάνει!».

.....

.....

.....

.....

ΜΕΡΟΣ Β: ΚΒΑΝΤΙΚΟΙ ΑΡΙΘΜΟΙ ΚΑΙ ΤΡΟΧΙΑΚΑ

7. Το κβαντομηχανικό πρότυπο για το άτομο του υδρογόνου

Το 1925 νέα δεδομένα τόσο πειραματικά όσο και θεωρητικά έκαναν επιτακτική την ανάγκη για ένα νέο ατομικό μοντέλο. Με αφετηρία την κβαντική θεωρία του Planck αλλά και την υλοκυματική θεωρία του de Broglie και την αρχή της απροσδιοριστίας του Heisenberg, ο Schrödinger και άλλοι επιστήμονες της εποχής πρότειναν το κβαντομηχανικό μοντέλο του ατόμου ισχύει μέχρι την εποχή μας.


Schrödinger

Το ατομικό πρότυπο του Bohr «κατέρρευσε» μετά την αποδοχή της αρχής της απροσδιοριστίας (ή αβεβαιότητας) του Heisenberg. Το γεγονός αυτό μαζί με τη διατύπωση της κυματικής θεωρίας της ύλης του de Broglie οδήγησε τον Αυστριακό φυσικό Erwin Schrödinger να επινοήσει το 1926 μία «μυθική» εξίσωση που περιγράφει το ηλεκτρόνιο ως (στάσιμο) κύμα με σωματιδιακές ιδιότητες, συνδυάζοντας όλες τις επιμέρους υποθέσεις που είχαν γίνει για την ερμηνεία της συμπεριφοράς του μικρόκοσμου.

Η υπόθεση αυτή διατυπωμένη σε μια πολύπλοκη μαθηματική έκφραση αποτελεί την περίφημη κυματική εξίσωση του Schrödinger, που άνοιξε το δρόμο της κβαντομηχανικής (ή κυματομηχανικής).

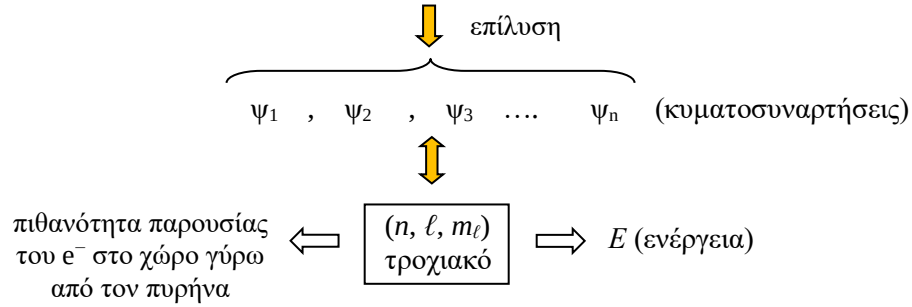
Η εξίσωση του Schrödinger δεν προκύπτει από βασικές αρχές της φυσικής, αλλά αποτελεί αξίωμα για την κβαντομηχανική. Οι τρεις κβαντικοί αριθμοί δεν εισάγονται αυθαίρετα αλλά προκύπτουν κατά τη διαδικασία επίλυσης της εξίσωσης ως συνέπεια των απαιτήσεων που πρέπει να πληρούν οι κυματοσυναρτήσεις.

Η πλήρης λύση της εξίσωσης του Schrödinger για το άτομο του υδρογόνου οδηγεί σε ένα σύνολο κυματοσυναρτήσεων (ψ), που κάθε μία αντιστοιχεί στην ενέργεια του ηλεκτρονίου, E_n, καθώς και στην πιθανότητα εύρεσής του στο χώρο γύρω από τον πυρήνα. Στο κβαντομηχανικό μοντέλο για το άτομο αντί για την έννοια της τροχιάς εισάγεται η έννοια του <u>ατομικού τροχιακού</u> που απαιτεί για την περιγραφή του τρεις ακέραιους κβαντικούς αριθμούς n, ℓ, m_ℓ. Οι κβαντικοί αυτοί αριθμοί προκύπτουν κατά τη διαδικασία επίλυσης της εξίσωσης του Schrödinger και καθορίζουν μια συγκεκριμένη κατάσταση του ηλεκτρονίου.

Κάθε μία από τις συναρτήσεις - λύσεις (ψ) της εξίσωσης του Schrödinger αντιστοιχεί σε μία τριάδα κβαντικών αριθμών (n, ℓ, m_ℓ), που με τη σειρά της αντιστοιχεί σε ένα τρισδιάστατο χώρο ορισμένου σχήματος και προσανατολισμού, στον οποίο μπορεί να βρεθεί το ηλεκτρόνιο. Ένας τέτοιος χώρος ονομάζεται ατομικό τροχιακό. Κάθε ατομικό τροχιακό έχει χαρακτηριστική ενέργεια και σχήμα και αντιστοιχεί στην πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου σε κάθε στοιχειώδες τμήμα του χώρου (ΔV) γύρω από τον πυρήνα.

Τα ατομικά τροχιακά είναι κυματοσυναρτήσεις των θέσεων του ηλεκτρονίου και υπάρχουν δυνητικά, δηλαδή ακόμα και όταν δεν καταλαμβάνονται με ηλεκτρόνια.

<u>Κυματική εξίσωση Schrödinger για το άτομο του υδρογόνου</u>



Πρέπει να σημειωθεί ότι στα άλλα άτομα, τα λεγόμενα πολυηλεκτρονιακά, δεν μπορεί να προκύψει η ακριβής επίλυση της εξίσωσης του Schrödinger. Στις περιπτώσεις αυτές η επίλυση της εξίσωσης του Schrödinger γίνεται *μόνο* προσεγγιστικά με τη χρήση πολύπλοκων μαθηματικών μεθόδων.

Η ακριβής επίλυση της εξίσωσης του Schrödinger είναι δυνατή μόνο για το άτομο του Η και οδηγεί σε ένα συγκεκριμένο σύνολο τιμών ενέργειας, που είναι το <u>ίδιο</u> με αυτό που προβλέπει η θεωρία του Bohr. Δηλαδή, για το άτομο του υδρογόνου και η θεωρία του Schrödinger κατέληξε στη σχέση:

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

8. Ο κύριος κβαντικός αριθμός (*n*)

Ο κύριος κβαντικός αριθμός (*n*) προκύπτει άμεσα από την επίλυση της εξίσωσης Schrödinger για το άτομο του υδρογόνου. Μόνο όταν ο *n* παίρνει τις ακέραιες τιμές,

$n = 1, 2, 3, 4 \ldots,$

οι λαμβανόμενες μαθηματικές εκφράσεις αποτελούν λύσεις της εξίσωσης Schrödinger.

Σε κάθε τιμή του *n* αντιστοιχεί ένα σύνολο n^2 ατομικών τροχιακών (καταστάσεων). Για $n = 1$ έχουμε μόνο ένα τροχιακό, για $n = 2$ έχουμε συνολικά $2^2 = 4$ τροχιακά, ενώ για $n = 3$ έχουμε συνολικά $3^2 = 9$ τροχιακά κτλ. Τα σύνολα των τροχιακών που αντιστοιχούν στον ίδιο κύριο κβαντικό αριθμό *n* αντιστοιχούν σε στιβάδες ή φλοιούς (για λόγους αναλογίας με τη θεωρία του Bohr) και συμβολίζονται με τα γράμματα K, L, M κτλ.

κύριος κβαντικός αριθμός (*n*)	1	2	3	4	…
στιβάδα	K	L	M	N	…

Ο κύριος κβαντικός αριθμός (*n*) καθορίζει την ενέργεια του ηλεκτρονίου και είναι ενδεικτικός της μέσης απόστασης του ηλεκτρονίου από τον πυρήνα.

Ο κύριος κβαντικός αριθμός ταυτίζεται με τον αριθμό *n* που εισήγαγε αυθαίρετα ο Bohr στο ατομικό του πρότυπο. Στο ατομικό πρότυπο του Bohr ο αριθμός αυτός αναφέρεται σε μια καθορισμένη απόσταση από τον πυρήνα (ακτίνα της κυκλικής τροχιάς). Σύμφωνα με την κβαντομηχανική ο *n* είναι απλά ενδεικτικός της μέσης απόστασης από τον πυρήνα αφού το ηλεκτρόνιο μπορεί να βρίσκεται, με διαφορετική πιθανότητα, σε οποιαδήποτε απόσταση από αυτόν.

9. Ο αζιμουθιακός (δευτερεύων) κβαντικός αριθμός (*ℓ*)

Ο δευτερεύων ή αζιμουθιακός κβαντικός αριθμός (*ℓ*) προκύπτει, όπως και ο κύριος κβαντικός αριθμός, άμεσα από την επίλυση της εξίσωσης του Schrödinger, οι λύσεις της οποίας έχουν νόημα, για δεδομένη τιμή του *n*, μόνο όταν ο αριθμός αυτός παίρνει τις τιμές:

$\ell = 0, 1, 2, 3, \ldots, (n - 1)$

Έτσι, για τις διάφορες τιμές του *n* έχουμε τις τιμές για τον *ℓ* που εμφανίζονται στο διπλανό πίνακα.

n	***ℓ***
1	0
2	0, 1
3	0, 1, 2
4	0, 1, 2, 3
…	……
n	0, 1, 2, 3, …, $(n - 1)$

Ο δευτερεύοντας ή αζιμουθιακός κβαντικός αριθμός καθορίζει το σχήμα των τροχιακών, καθώς τροχιακά με διαφορετικές τιμές του *ℓ* έχουν διαφορετικά σχήματα στο χώρο. Με βάση τις τιμές του *ℓ* καθορίζεται ένα υποσύνολο τροχιακών που λέμε ότι αποτελούν τις υποστιβάδες μιας δεδομένης ενεργειακής στιβάδας. Τα τροχιακά αυτά, αλλά και οι αντίστοιχες υποστιβάδες καθορίζονται με τα γράμματα s, p, d, f, g κτλ.

ℓ	0	1	2	3	4	…
τροχιακά	s	p	d	f	g	…
υποστιβάδες	s	p	d	f	g	…

Οι συμβολισμοί των τροχιακών s, p, d, f σχετίζονται με τα αρχικά λέξεων που σχετίζονται με τις φασματικές γραμμές: **s**harp, **p**rincipal, **d**iffuse, **f**undamental.

Παραδείγματα

- Για $n = 1$ προκύπτει μόνο $\ell = 0$. Επομένως, η πρώτη στιβάδα (K) περιέχει μόνο μία υποστιβάδα που χαρακτηρίζεται σαν 1s (1 για τον κύριο κβαντικό αριθμό και s για τον δευτερεύοντα). Τον ίδιο συμβολισμό, 1s, χρησιμοποιούμε και για το μοναδικό τροχιακό που αντιστοιχεί στην υποστιβάδα αυτή αλλά και στη στιβάδα K.
- Για $n = 2$ (στιβάδα L) ο δευτερεύων κβαντικός αριθμός μπορεί να πάρει τις τιμές $\ell = 0$ ή 1, οπότε προκύπτουν δύο υποστιβάδες, η 2s και η 2p.
- Για $n = 3$ (στιβάδα M) ο δευτερεύων κβαντικός αριθμός μπορεί να πάρει τις τιμές $\ell = 0, 1, 2$, οπότε προκύπτουν τρεις υποστιβάδες, η 3s, η 3p και η 3d.

Η ερώτηση της ημέρας: Από ποιες υποστιβάδες αποτελείται η στιβάδα N ($n = 4$);

10. Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός (m_ℓ)

Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός συμβολίζεται με m_ℓ και προκύπτει άμεσα από την επίλυση της εξίσωσης του Schrödinger. Διαφοροποιεί τα τροχιακά της ίδιας υποστιβάδας καθώς σε κάθε τιμή του m_ℓ αντιστοιχεί ένα τροχιακό. Καθορίζει τους δυνατούς προσανατολισμούς των τροχιακών στο χώρο ενώ αποδεικνύεται ότι μπορεί να πάρει τις τιμές:

$$-\ell, \ldots\ldots, -2, -1, 0, +1, +2, \ldots\ldots\ldots, +\ell$$

δηλαδή συνολικά $(2\ell + 1)$ διαφορετικές τιμές.

Τα πέντε d τροχιακά συμβολίζονται ως εξής:
$d_{z^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}$
αλλά οι συμβολισμοί αυτοί είναι έξω από τα πλαίσια του βιβλίου αυτού.

p τροχιακά			
m_ℓ	1	0	−1
συμβολισμός τροχιακών	p_x	p_z	p_y

Εφαρμογή 3

Ένα τροχιακό ενός ατόμου υδρογόνου έχει συμβολισμό $2p_x$. Σε σχέση με τους κβαντικούς αριθμούς, τι πληροφορίες μας δίνει ο συμβολισμός αυτός;

κύριος κβαντικός αριθμός (n = 2) → $2p_y$ ← μαγνητικός κβαντικός αριθμός (m_ℓ = −1)

δευτερεύοντας κβαντικός αριθμός (ℓ = 1) ↑ $2p_y$

11. Στιβάδες, υποστιβάδες και τροχιακά

Τελικά, με βάση την κβαντομηχανική οι δυνατές καταστάσεις του ηλεκτρονίου στο άτομο του υδρογόνου διακρίνονται σε στιβάδες, υποστιβάδες και τροχιακά. Κάθε (ενεργειακή) στιβάδα καθορίζεται μόνο από τον κύριο κβαντικό αριθμό (n) και διακρίνεται σε υποστιβάδες που καθεμία χαρακτηρίζεται από τη διαφορετική τιμή για τον δευτερεύοντα κβαντικό αριθμό (ℓ). Κάθε υποστιβάδα αποτελείται από τροχιακά καθένα από τα οποία διαθέτει διαφορετική τιμή για το μαγνητικό κβαντικό αριθμό (m_ℓ). Έτσι, π.χ.:

- Για $n = 1$ ισχύει $\ell = 0$, $m_\ell = 0$ και επομένως αντιστοιχεί μόνο ένα τροχιακό με τριάδα κβαντικών αριθμών (1,0,0). Το τροχιακό αυτό συμβολίζεται ως 1s.
- Για $n = 2$ προκύπτει $\ell = 0$ ή 1. Για $\ell = 0$ (υποστιβάδα *s*), $m_\ell = 0$. Για $\ell = 1$, $m_\ell = -1, 0, 1$. Οι δυνατές επομένως τριάδες είναι: (2,0,0), (2,1,1), (2,1,0) και (2,1,−1). Η πρώτη τριάδα αντιστοιχεί στο τροχιακό 2s, ενώ οι τρεις επόμενες τριάδες στα τροχιακά $2p_x$, $2p_z$, $2p_y$. Με άλλα λόγια, η στιβάδα L ($n = 2$) περιέχει μία υποστιβάδα τύπου s (1 τροχιακό) και μία υποστιβάδα τύπου p (3 τροχιακά). Επομένως, για $n = 2$, το πλήθος των τροχιακών είναι 4 ($2^2 = 4$).
- Για $n = 3$ προκύπτει $\ell = 0$ ή 1 ή 2. Για $\ell = 0$, (υποστιβάδα s) $m_\ell = 0$. Για $\ell = 1$ (υποστιβάδα p), $m_\ell = 1, 0, -1$. Τέλος, για $\ell = 2$ (υποστιβάδα d), $m_\ell = -2, -1, 0, 1, 2$. Προκύπτει έτσι ένα τροχιακό 3s που αντιστοιχεί στην τριάδα (3,0,0), τρία τροχιακά 3p με τριάδες (3,1,−1), (3,1,0), (3,1,1) καθώς και πέντε τροχιακά 3d με τριάδες (3,2,−2), (3,2,−1), (3,2,0), (3,2,1), (3,2,2). Ο συνολικός αριθμός των τροχιακών για $n = 3$ είναι 9 ($3^2 = 9$).

n	ℓ	Χαρακτηρισμός υποστιβάδας	m_ℓ	Αριθμός τροχιακών στην υποστιβάδα	
1	0	1s	0	1	
2	0	2s	0	1	**4**
	1	2p	−1, 0, 1	3	
3	0	3s	0	1	**9**
	1	3p	−1, 0, 1	3	
	2	3d	−2, −1, 0, 1, 2	5	
4	0	4s	0	1	**16**
	1	4p	−1, 0, 1	3	
	2	4d	−2, −1, 0, 1 ,2	5	
	3	4f	−3, −2, −1, 0, 1, 2, 3	7	

Με βάση τα προηγούμενα προκύπτουν οι κανόνες που ακολουθούν:

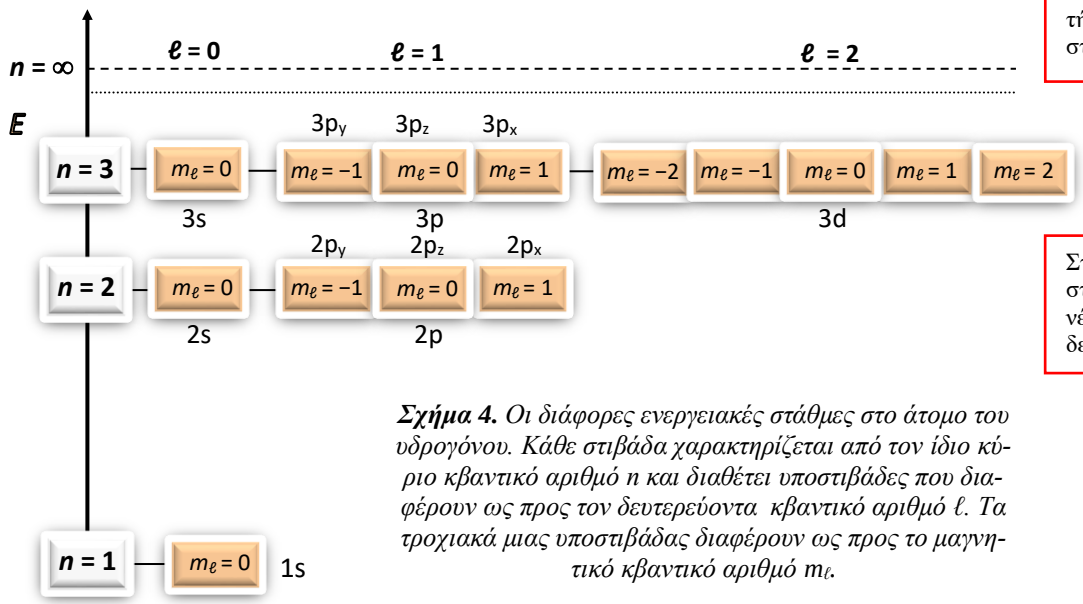
Ο συνολικός αριθμός τροχιακών σε μία υποστιβάδα είναι $2\ell + 1$. Έτσι, π.χ. μία p υποστιβάδα έχει $\ell = 1$ και αποτελείται από $2\ell + 1 = 3$ τροχιακά, καθώς οι δυνατές τιμές για τον m_ℓ είναι τρεις: −1, 0, 1.

Ο συνολικός αριθμός των τροχιακών σε μία στιβάδα είναι n^2. Π.χ. η στιβάδα Ν με $n = 4$ διαθέτει συνολικά $4^2 = 16$ τροχιακά, ένα τροχιακό στην υποστιβάδα 4s, τρία τροχιακά στην 4p, πέντε στην 4d και επτά τροχιακά στην 4f.

Στιβάδα είναι ένα σύνολο τροχιακών με την ίδια τιμή του κύριου κβαντικού αριθμού ενώ **υποστιβάδα** μιας στιβάδας είναι ένα σύνολο τροχιακών με την ίδια τιμή και του δευτερεύοντα κβαντικού αριθμού.

12. Οι δυνατές καταστάσεις για το άτομο του υδρογόνου

Στο σχήμα που ακολουθεί αναπαριστάνει όλα τα τροχιακά για το άτομο του υδρογόνου μέχρι $n = 3$ (κάθε «κουτάκι» παριστάνει ένα τροχιακό).



Σχήμα 4. *Οι διάφορες ενεργειακές στάθμες στο άτομο του υδρογόνου. Κάθε στιβάδα χαρακτηρίζεται από τον ίδιο κύριο κβαντικό αριθμό n και διαθέτει υποστιβάδες που διαφέρουν ως προς τον δευτερεύοντα κβαντικό αριθμό ℓ. Τα τροχιακά μιας υποστιβάδας διαφέρουν ως προς το μαγνητικό κβαντικό αριθμό m_ℓ.*

Για κάθε κύριο κβαντικό αριθμό $n > 1$ αντιστοιχούν περισσότερες από μία κυματοσυναρτήσεις. Π.χ. για $n = 2$ υπάρχουν οι κυματοσυναρτήσεις ψ_{2s}, ψ_{2px}, ψ_{2py} και ψ_{2pz}. Στις τέσσερις αυτές κυματοσυναρτήσεις του ατόμου του Η αντιστοιχεί η ίδια ενέργεια E_2.

Στο άτομο του υδρογόνου και στα υδρογονοειδή ιόντα οι ενέργειες των υποστιβάδων μιας δεδομένης στιβάδας είναι ίσες!

Στο άτομο του υδρογόνου τα τροχιακά της ίδιας στιβάδας έχουν την ίδια ενέργεια. Κάθε στιβάδα διαιρείται σε αριθμό υποστιβάδων ίσο με τον κύριο κβαντικό αριθμό (n). Έτσι, η στιβάδα K (n = 1) διαθέτει μόνο την 1s, η στιβάδα L (n = 2) αποτελείται από δύο υποστιβάδες, την 2s και την 2p, η στιβάδα M (n = 3) αποτελείται από τρεις υποστιβάδες, την 3s την 3p και την 3d κτλ. Κάθε υποστιβάδα αποτελείται από τροχιακά. Κάθε υποστιβάδα s αποτελείται από ένα τροχιακό, κάθε υποστιβάδα p από τρία τροχιακά, κάθε υποστιβάδα d από πέντε τροχιακά, ενώ κάθε f υποστιβάδα από επτά τροχιακά.

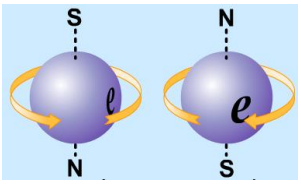
Στη θεμελιώδη κατάσταση το ηλεκτρόνιο του ατόμου του Η καταλαμβάνει το τροχιακό 1s, λαμβάνοντας όμως την απαιτούμενη ενέργεια μπορεί να βρεθεί σε οποιοδήποτε τροχιακό μιας άλλης στιβάδας, π.χ. στο τροχιακό 2p (διεγερμένη κατάσταση).

13. Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός του spin (m_s)

Το 1924 ο Αυστριακός φυσικός Wolfgang Pauli για την ερμηνεία λεπτομερειών στα φάσματα εκπομπής εισήγαγε έναν τέταρτο κβαντικό αριθμό, τον μαγνητικό κβαντικό αριθμό του spin (m_s) που έχει ως μοναδικές δυνατές τιμές −½ και +½. Ένα χρόνο αργότερα, οι Goudsmit και Uhlenbeck με βάση πειραματικές μελέτες επιβεβαίωσαν τον Pauli θεωρώντας ότι το ηλεκτρόνιο έχει μια εσωτερική στροφορμή, τη στροφορμή spin ή ιδιοπεριστροφή, που είναι χαρακτηριστική κβαντική ιδιότητα του ηλεκτρονίου, ανεξάρτητα από τις τιμές των άλλων κβαντικών αριθμών n, ℓ και m_ℓ. Η φυσική σημασία των δύο τιμών του m_s (−½ , +½) είναι ότι η ιδιοπεριστροφή του ηλεκτρονίου παράγει γύρω του ένα μαγνητικό πεδίο που μπορεί να είναι παράλληλο (m_s = +1/2) ή αντιπαράλληλο (m_s = −1/2) με τη διεύθυνση ενός εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου.

Αν και «μας αρέσει» να λέμε ότι το spin οφείλεται σε περιστροφή περί τον άξονά του και θεωρούμε ως μηχανικό ανάλογο μια σφαίρα που αυτοπεριστρέφεται, αυτό δεν είναι σωστό. Το spin είναι καθαρά κβαντική ιδιότητα που δεν απαντάται στην κλασική Φυσική και πάντως δεν αντιστοιχεί σε αυτοπεριστροφή. Απαντάται σε υποατομικά σωματίδια και είναι μια χαρακτηριστική ιδιότητα της ύλης, όπως η μάζα και το φορτίο.

Κάθε ηλεκτρόνιο και ανεξάρτητα από το τροχιακό στο οποίο βρίσκεται μπορεί να έχει m_s = +1/2 ή m_s = −1/2. Οι ενέργειες των διαφορετικών αυτών καταστάσεων διαφοροποιούνται με την εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Έτσι, ένα ηλεκτρόνιο αποκλίνει της πορείας του όταν περνάει από μαγνητικό πεδίο.



m_s = +1/2 m_s = –1/2

Σχήμα 5. *Μηχανικό ανάλογο του spin του ηλεκτρονίου. Οι δύο κατευθύνσεις περιστροφής αντιστοιχούν σε δύο τιμές του μαγνητικού κβαντικού αριθμού spin, +1/2 και −1/2 (η φορά αυτοπεριστροφής σύμφωνα με τη φορά των δεικτών του ρολογιού αντιστοιχεί σε m_s = −1/2).*

Η καλύτερη εξήγηση που έχει ειπωθεί για το spin: Είναι μία μπάλα που αυτοπεριστρέφεται με τη διαφορά ότι δεν είναι μπάλα και δεν αυτοπεριστρέφεται!

14. Γραφικές παραστάσεις τροχιακών – Ηλεκτρονιακά νέφη

Οι κυματοσυναρτήσεις είναι συναρτήσεις θέσης του ηλεκτρονίου στο άτομο, π.χ. είναι της μορφής ψ(x, y, z), όπου x, y, z είναι οι συντεταγμένες της θέσης του ηλεκτρονίου στο χώρο γύρω από τον πυρήνα. Αν και οι κυματοσυναρτήσεις δεν έχουν ιδιότητες πιθανοτήτων, το τετράγωνό τους (ψ^2) μας δίνει την πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο σε στοιχειώδη περιοχή του χώρου γύρω από τον πυρήνα (συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας). Έτσι $\psi^2 = 0$ σημαίνει απαγορευτική θέση για το ηλεκτρόνιο της δεδομένης ενεργειακής κατάστασης, ενώ όταν $\psi^2 \neq 0$ σημαίνει ότι υπάρχει μία συγκεκριμένη περιοχή του χώρου γύρω από τον πυρήνα που μπορεί να καταληφθεί από το ηλεκτρόνιο.

Με τις αντιλήψεις της κβαντομηχανικής δεν θεωρούμε κίνηση του ηλεκτρονίου σε μια ορισμένη τροχιά, αλλά την πιθανότητα να βρίσκεται σε μια ορισμένη θέση στο χώρο γύρω από τον πυρήνα.

Εφαρμογή 4

Για το άτομο του υδρογόνου η τιμή της κυματοσυνάρτησης ψ στις θέσεις Α και Β έχει τιμές $\psi_1 = 10^{-4}$ και $\psi_2 = -10^{-3}$, αντίστοιχα. Σε ποια από τις δύο θέσεις Α ή Β το ηλεκτρόνιο παρουσιάζει μεγαλύτερη πιθανότητα παρουσίας;

$\psi^2(A) = (10^{-4})^2 = 10^{-8}$, $\psi^2(B) = (-10^{-3})^2 = 10^{-6}$

Ισχύει: $\psi^2(A) < \psi^2(B)$ και επομένως η πιθανότητα παρουσίας στη θέση Β είναι μεγαλύτερη από την πιθανότητα παρουσίας στη θέση Α.

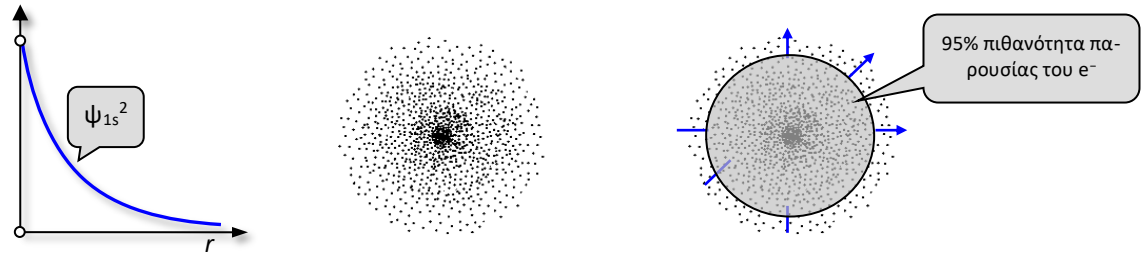
Το ψ^2 εκφράζει την πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο σε στοιχειώδη περιοχή (ΔV) του χώρου γύρω από τον πυρήνα, ενώ το $-e\psi^2$, ($-e$ το φορτίο του ηλεκτρονίου) εκφράζει την κατανομή ή την πυκνότητα του ηλεκτρονιακού νέφους στο χώρο γύρω από τον πυρήνα.

Με βάση υπολογισμούς πιθανότητας για διάφορα σημεία γύρω από τον πυρήνα προκύπτουν εικόνες – που αναπαριστούν τα τροχιακά – πολύ πιο εύκολα από μαθηματικές συναρτήσεις.

Έτσι, π.χ. το τροχιακό 1s μπορεί να αναπαρασταθεί: **α)** με τη μορφή της γραφικής παράστασης της ψ^2_{1s}, που αντιστοιχεί στην πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου σε στοιχειώδη όγκο ΔV σε απόσταση r από τον πυρήνα, **β)** με τη μορφή ηλεκτρονιακού νέφους, όπου πυκνότερες κουκκίδες αντιστοιχούν σε μεγαλύτερη πιθανότητα παρουσίας του ηλεκτρονίου γύρω από τον πυρήνα, **γ)** ως σφαιρική επιφάνεια που περικλείει π.χ. το 90-95% της πιθανότητας εύρεσης του ηλεκτρονίου στο τροχιακό αυτό.

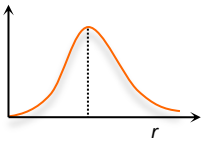
Στην κβαντομηχανική η έννοια της τροχιάς του ηλεκτρονίου αντικαθίσταται από το ηλεκτρονιακό νέφος. Περιοχές του ηλεκτρονιακού νέφους με μεγάλη πυκνότητα κουκκίδων εμφανίζουν μεγαλύτερη πιθανότητα παρουσίας του ηλεκτρονίου από άλλες με μικρότερη πυκνότητα.

Μεγάλη ηλεκτρονιακή πυκνότητα σε μία περιοχή του χώρου όγκου ΔV σημαίνει ότι το ηλεκτρόνιο βρίσκεται για περισσότερο χρόνο στην περιοχή αυτή σε σχέση με άλλη περιοχή με μικρότερη ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Αν το ηλεκτρόνιο του ατόμου του υδρογόνου πάρει ενέργεια και μεταπηδήσει σε μία υψηλότερη ενεργειακή στάθμη, θα περνά το μεγαλύτερο μέρος του χρόνου του όλο και μακρύτερα από τον πυρήνα, σχηματίζοντας ηλεκτρονιακό νέφος μεγαλύτερου μεγέθους και ίσως διαφορετικού σχήματος. Οι τρόποι αυτοί αναπαράστασης για το τροχιακό 1s φαίνονται στο σχήμα που ακολουθεί.



Σχήμα 6. *Τρόποι αναπαράστασης του τροχιακού 1s του ατόμου του Η. α) Με τη μορφή του γραφήματος της $-e\psi^2_{1s} = f(r)$, όπου r η απόσταση από τον πυρήνα (και $-e$ το φορτίο του ηλεκτρονίου) που εκφράζει την κατανομή ή την πυκνότητα του ηλεκτρονιακού νέφους στο χώρο γύρω από τον πυρήνα, β) Με τη μορφή ηλεκτρονιακού νέφους και γ) ως σφαιρική επιφάνεια, που περικλείει π.χ. το 95% της πιθανότητας της παρουσίας του ηλεκτρονίου.*

Η πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου σε στοιχειώδη σφαιρικό φλοιό πάχους Δr σε απόσταση r από τον πυρήνα προκύπτει από το διάγραμμα:



Η πιθανότητα αυτή παρουσιάζει μέγιστο στο a_o, που αντιστοιχεί στην ακτίνα της θεμελιώδους τροχιάς του προτύπου του Bohr, ενώ για $r = 0$ η πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου σε στοιχειώδη σφαιρικό φλοιό πάχους Δr είναι 0. Για μεγάλες τιμές του r η συνάρτηση τείνει επίσης στο 0.

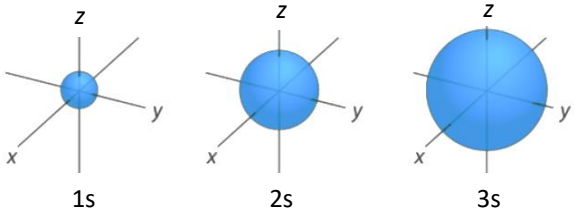
Συμπεράσματα

- Για το τροχιακό 1s η πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου είναι μέγιστη κοντά στον πυρήνα και τείνει στο μηδέν σε μεγάλες αποστάσεις γύρω από αυτόν (πρακτικά, η πιθανότητα εύρεσης μηδενίζεται από κάποια απόσταση και μετά).
- Το τροχιακό 1s παρουσιάζει σφαιρική συμμετρία με αυθαίρετη ακτίνα r που περικλείει συγκεκριμένη πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου π.χ. 95%. Το ακριβές μέγεθος του τροχιακού είναι αδύνατον να σχεδιαστεί, αφού η πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου μηδενίζεται θεωρητικά μόνο σε άπειρη απόσταση από τον πυρήνα. Το ηλεκτρονιακό νέφος είναι πυκνότερο κοντά στον πυρήνα, όπου το ψ^2 είναι μέγιστο. Έτσι, η πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου σε δοσμένο στοιχειώδες τμήμα του χώρου για το τροχιακό 1s είναι μέγιστη κοντά στον πυρήνα.

15. Σχήματα των s και p τροχιακών

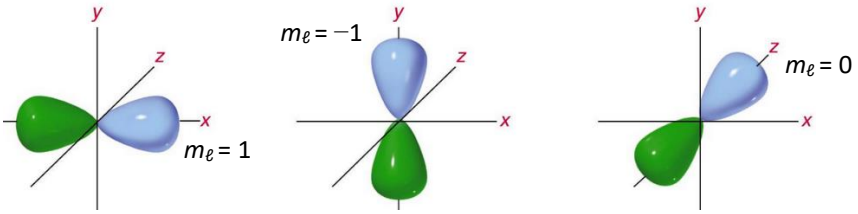
Ο κύριος κβαντικός αριθμός καθορίζει και το μέγεθος του τροχιακού.

Αναφέραμε ήδη ότι στα s ατομικά τροχιακά ισχύει $\ell = 0$ και άρα $m_\ell = 0$. Τα τροχιακά αυτά παρουσιάζουν σφαιρική συμμετρία και παριστάνονται με σφαίρες που στο εσωτερικό τους υπάρχει σημαντικό μέρος (π.χ. το 95%) της πιθανότητας παρουσίας του ηλεκτρονίου γύρω από τον πυρήνα. Γενικά, το μέγεθος των σφαιρών που παριστάνουν τα s τροχιακά εξαρτάται από τον κύριο κβαντικό αριθμό *n*. Όσο αυξάνει η τιμή του *n* αυξάνεται και το μέγεθος της σφαίρας, όπως φαίνεται και στο σχήμα που ακολουθεί.



Σχήμα 7. *Το* 1s *τροχιακό του ατόμου του Η έχει ακτίνα περίπου 200 pm, ενώ το* 2s *και το* 3s *τροχιακό έχουν ακτίνες περίπου 500 pm και 1000 pm, αντίστοιχα.*

Τα τροχιακά τύπου p είναι αυτά για τα οποία ισχύει $\ell = 1$ και διακρίνονται σε p_x, p_y, p_z ($m_\ell = 1, -1, 0$, αντίστοιχα). Τα σχήματά τους είναι τα εξής:



Σχήμα 8. *Τα τροχιακά p_x, p_y, p_z διαφέρουν μόνο στον μαγνητικό κβαντικό αριθμό m_ℓ και δεν εμφανίζουν σφαιρική συμμετρία. Οι δύο λοβοί τους χωρίζονται από ένα κάθετο επίπεδο στο οποίο η πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου είναι ίση με το μηδέν.*

Με το σχήμα των d τροχιακών, αλλά και των f τροχιακών δεν θα ασχοληθούμε στα πλαίσια αυτού του βιβλίου.

Τα p τροχιακά έχουν το ίδιο σχήμα, διαφέρουν όμως ως προς το μέγεθός τους, που εξαρτάται από την τιμή του κβαντικού αριθμού *n*. Τα τροχιακά p_x, p_y, p_z διαφέρουν (για κάποια ορισμένη τιμή του *n*) μόνο ως προς τον προσανατολισμό τους στο χώρο.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΡΩΤΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΩΝ

1. Μία συσκευή laser παράγει $N = 3{,}37\cdot10^{24}$ φωτόνια με μήκος κύματος $\lambda = 337$ nm. Να υπολογιστεί η ενέργεια της ακτινοβολίας που παράχθηκε από τη συσκευή. Δίνονται οι σταθερές: $h = 6{,}6\cdot10^{-34}$ J·s, $c = 3\cdot10^{8}$ m·s^{-1}. 1 nm = 10^{-9} m.

ΛΥΣΗ

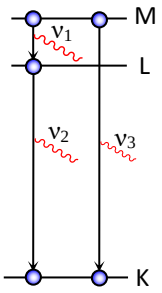
Η ενέργεια καθενός φωτονίου είναι $E_{\phi\omega\tau} = h\cdot\nu$, όπου h η σταθερά του Planck και ν η συχνότητα της ακτινοβολίας. Επομένως, η ενέργεια της ακτινοβολίας που αντιστοιχεί σε N τέτοια φωτόνια θα δίνεται από τη σχέση: $E_{\alpha\kappa\tau} = N\cdot E_{\phi\omega\tau} = N\cdot h\cdot\nu$. Η συχνότητα της ακτινοβολίας είναι $\nu = c/\lambda$ και άρα:

$$E_{\alpha\kappa\tau} = \frac{N\cdot h\cdot c}{\lambda} = \frac{3{,}37\cdot10^{24}\cdot6{,}6\cdot10^{-34}\cdot3\cdot10^{8}}{337\cdot10^{-9}} = 1{,}98\cdot10^{6}\ \text{J}$$

2. Το ηλεκτρόνιο ενός ατόμου υδρογόνου βρίσκεται στη στιβάδα Μ.

α) Ποιες μεταπτώσεις μπορούν να οδηγήσουν στην αποδιέγερση του ατόμου;

β) Να συγκρίνετε τις τιμές για όλα τα δυνατά μήκη κύματος των φωτονίων που μπορούν να παραχθούν από τις μεταπτώσεις αυτές.



Η κατάσταση που αντιστοιχεί στη στιβάδα Μ είναι υψηλής ενέργειας και επομένως ασταθής. Έτσι, το ηλεκτρόνιο σε διεγερμένες καταστάσεις μεταπίπτει σχεδόν ακαριαία στη θεμελιώδη κατάσταση (στιβάδα Κ) είτε απευθείας είτε μέσω λιγότερο διεγερμένων καταστάσεων.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Το ηλεκτρόνιο μπορεί είτε να μεταπέσει απευθείας στη στιβάδα Κ) είτε αρχικά στην L και στη συνέχεια στην Κ. Έτσι υπάρχει η δυνατότητα εκπομπής τριών φωτονίων με διαφορετικές συχνότητες που αντιστοιχούν στις μεταπτώσεις, Μ → L, L → Κ και Μ → Κ.

β) Οι ενέργειες που αντιστοιχούν στις στιβάδες Μ, L και Κ δίνονται από τις σχέσεις:

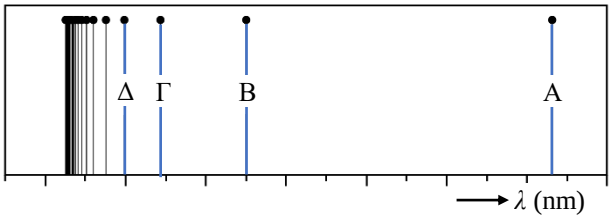
$$E_M = -\frac{2{,}18\cdot10^{-18}}{3^2}\ (J) \quad E_L = -\frac{2{,}18\cdot10^{-18}}{2^2}\ (J) \quad E_K = -\frac{2{,}18\cdot10^{-18}}{1^2}\ (J)$$

$$\Delta E_1 = E_M - E_L = h\cdot\nu_1,\ \Delta E_2 = E_L - E_K = h\cdot\nu_2,\ \Delta E_3 = E_M - E_K = h\cdot\nu_3$$

(όπου ν_1, ν_2, ν_3 οι συχνότητες των αντίστοιχων φωτονίων).

Για τις μεταπτώσεις αυτές, ισχύει η σχέση: $\Delta E_3 > \Delta E_2 > \Delta E_1$ και επομένως: $\nu_3 > \nu_2 > \nu_1$. Από τη σχέση της κυματικής, $c = \lambda\cdot\nu$, προκύπτει τελικά: $\lambda_3 < \lambda_2 < \lambda_1$.

3. Το 2011 το διαστημόπλοιο Voyager 1 εντόπισε για πρώτη φορά την ακτινοβολία Lyman-α στο γαλαξία μας. Η ακτινοβολία αυτή ανήκει στην υπεριώδη περιοχή του γραμμικού φάσματος εκπομπής του ατόμου του Η **και σχετίζεται με μεταπτώσεις από** $n \geq 2$ **σε** $n = 1$**. Πήρε το όνομά της από τον Αμερικανό Theodore Lyman που τις ανακάλυψε το 1906. Στο διπλανό σχήμα εμφανίζονται κάποιες φασματικές γραμμές της σειράς.**



α) Ποια ηλεκτρονιακή μετάπτωση αντιστοιχεί, i. στη γραμμή Α (με το μεγαλύτερο μήκος κύματος της σειράς) και ii. στην γραμμή Δ;

β) Να εξηγήσετε αν το μήκος κύματος της γραμμής Α είναι μεγαλύτερο, μικρότερο ή ίσο με το μήκος κύματος της μετάπτωσης από $n = 3$ **σε** $n = 2$**.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Η γραμμή Α διαθέτει το μεγαλύτερο μήκος κύματος από όλες τις μεταπτώσεις της σειράς Lyman και επομένως έχει τη μικρότερη συχνότητα καθώς και τη μικρότερη μεταβολή ενέργειας ΔE. Από τις μεταπτώσεις της σειράς, $n = 2 \rightarrow n = 1$, $n = 3 \rightarrow n = 1$, $n = 4 \rightarrow n = 1$ κτλ. αυτή με τη μικρότερη ΔE είναι η μετάπτωση από $n = 2$ σε $n = 1$. Η γραμμή Β αντιστοιχεί στη μετάπτωση από $n = 3$ σε $n = 1$, η γραμμή Γ στη μετάπτωση από $n = 4$ σε $n = 1$ και επομένως η γραμμή Δ αντιστοιχεί στη μετάπτωση από $n = 5$ σε $n = 1$.

β) Η διαφορά ενέργειας (ΔE) που αντιστοιχεί στη μετάπτωση από $n = 2$ σε $n = 1$ υπολογίζεται ως εξής:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = -\frac{2{,}18\cdot10^{-18}}{2^2} + \frac{2{,}18\cdot10^{-18}}{1^2} = \frac{3}{4}\cdot 2{,}18\cdot10^{-18}$$

Η $\Delta E'$ που αντιστοιχεί στη μετάπτωση από $n = 3$ σε $n = 2$ υπολογίζεται ως εξής:

$$\Delta E' = E_3 - E_2 = -\frac{2{,}18\cdot10^{-18}}{3^2} + \frac{2{,}18\cdot10^{-18}}{2^2} = \frac{5}{36}\cdot 2{,}18\cdot10^{-18}$$

Παρατηρούμε ότι: $\Delta E > \Delta E'$ οπότε από τη σχέση $\Delta E = h \cdot \nu$ προκύπτει ότι κατά τη μετάπτωση από $n = 2$ σε $n = 1$ προκύπτει φωτόνιο μεγαλύτερης συχνότητας και επομένως μικρότερου μήκους κύματος.

4. Ένα ηλεκτρόνιο έχει μήκος κύματος κατά de Broglie λ και κινητική ενέργεια K.
α) Αν η κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου γίνει $K/4$, ποιο θα είναι το μήκος κύματος κατά de Broglie; **Α)** 2λ **Β)** $\lambda/2$ **Γ)** $\lambda/4$ **Δ)** 4λ
β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ
α) Επιλογή Α.

β) Επειδή $p = m \cdot \upsilon$ θα ισχύει: $K = \frac{1}{2} \cdot m_e \cdot \upsilon^2 = \frac{m_e^2 \cdot \upsilon^2}{2m_e} = \frac{p^2}{2m_e}$, $p = \sqrt{2 \cdot m_e \cdot K}$ (1)

Μήκος κύματος κατά de Broglie: $\lambda = \frac{h}{p}$ (2)

Συνδυάζοντας τις παραπάνω σχέσεις, προκύπτει: $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot m_e \cdot K}}$ (3)

Κατ' αναλογία, όταν το ηλεκτρόνιο έχει κινητική ενέργεια $K/4$: $\lambda' = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot m_e \cdot (K/4)}}$ (4)

Με διαίρεση κατά μέλη των εξισώσεων (4) και (3), προκύπτει: $\lambda' = 2\lambda$.

5. Στον πίνακα που ακολουθεί, οι αριθμοί της στήλης (Ι) αποτελούν μία τετράδα τιμών των κβαντικών αριθμών του ηλεκτρονίου ενός ατόμου υδρογόνου σε διεγερμένη κατάσταση. Να αντιστοιχήσετε τον κάθε κβαντικό αριθμό της στήλης (ΙΙ) με μία από τις τιμές που μπορεί να πάρει (στήλη Ι), καθώς και με την πληροφορία που μας παρέχει και η οποία αναφέρεται στη στήλη (ΙΙΙ).

Ι	**ΙΙ**	**(ΙΙΙ)**
Α. -2	**1.** ℓ	**α. προσανατολισμός ατομικού τροχιακού**
Β. $-1/2$	**2.** m_ℓ	**β. σχήμα ατομικού τροχιακού**
Γ. 2	**3.** n	**γ. spin (ιδιοπεριστροφή) του ηλεκτρονίου**
Δ. 3	**4.** m_s	**δ. μέγεθος ατομικού τροχιακού**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ
Ο κύριος κβαντικός αριθμός n έχει την τιμή 3 (θετικός αριθμός μεγαλύτερος από τον αζιμουθιακό) και καθορίζει το μέγεθος του τροχιακού. Ο αζιμουθιακός κβαντικός αριθμός (ℓ) έχει την τιμή 2 (θετικές τιμές μικρότερες του κύριου κβαντικού αριθμού) και καθορίζει το σχήμα του τροχιακού. Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός (m_ℓ) έχει την τιμή -2 και καθορίζει τον προσανατολισμό του τροχιακού. Τέλος, ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός του spin (m_s) έχει τιμή $-1/2$ (δυνατές τιμές $+1/2$, $-1/2$) και καθορίζει την ιδιοπεριστροφή του ηλεκτρονίου.

6. Να χαρακτηριστούν οι προτάσεις που ακολουθούν ως σωστές (Σ) ή λανθασμένες (Λ). Στις λανθασμένες προτάσεις να αιτιολογήσετε τις απαντήσεις σας.

α) Το μήκος κύματος (λ) κατά de Broglie που αντιστοιχεί σε ένα κινούμενο ιόν εξαρτάται και από το φορτίο του.
β) Η ενέργεια της υποστιβάδας 1s **στο ιόν** $_2He^+$ **είναι ίση με την ενέργεια της υποστιβάδας** 1s **του ατόμου του** H**.**
γ) Αν ένα ατομικό τροχιακό έχει $m_\ell = 1$ **θα ανήκει σε** p **υποστιβάδα.**
δ) Για το χαρακτηρισμό ενός ατομικού τροχιακού απαιτείται η γνώση των κβαντικών αριθμών n**,** ℓ **και** m_ℓ**.**
ε) Για την πλήρη περιγραφή του ηλεκτρονίου του ατόμου του υδρογόνου απαιτούνται μόνο οι τρεις πρώτοι κβαντικοί αριθμοί.
στ) Το ηλεκτρόνιο του ατόμου του υδρογόνου καταλαμβάνει πάντα το τροχιακό 1s**.**
ζ) Όταν για ένα ατομικό τροχιακό ισχύει $m_\ell = 0$ **αυτό θα είναι τύπου** s**.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ
α) Λ. Το μήκος κύματος κατά de Broglie εξαρτάται από την από την ορμή του ($p = m \cdot \upsilon$) και όχι από το φορτίο του.

β) Λ. Η ενέργεια της υποστιβάδας 1s στο ιόν $_2He^+$ είναι μικρότερη (πιο αρνητική) από την ενέργεια της υποστιβάδας 1s του ατόμου του Η καθώς ο πυρήνας στο $_2He^+$ έχει φορτίο +2 και άρα απαιτείται μεγαλύτερη ενέργεια για την απομάκρυνσή του ηλεκτρονίου.

γ) Λ. Μπορεί να ανήκει σε οποιαδήποτε υποστιβάδα εκτός από υποστιβάδα s, στην οποία $m_\ell = 0$. Έτσι, π.χ. σε d υποστιβάδα $\ell = 2$ και επομένως $m_\ell = -2, -1, 0, \mathbf{1}, 2$.

δ) Σωστό.

ε) Λ. Χρειάζεται και ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός του spin (m_s).

στ) Λ. Το τροχιακό 1s χαρακτηρίζεται ως θεμελιώδης κατάσταση. Όμως, το ηλεκτρόνιο μπορεί να βρεθεί και σε διεγερμένες καταστάσεις μεγαλύτερης ενέργειας.
ζ) Λ. Η δυνατότητα για $m_\ell = 0$ ισχύει σε τροχιακά s, p, d, f κτλ.

7. Να θεωρήσετε την ενεργειακή στιβάδα N **στο άτομο του υδρογόνου.**
α) Ποια η τιμή του κύριου κβαντικού αριθμού n **και ποιες οι δυνατές τιμές του δευτερεύοντα κβαντικού αριθμού** ℓ**;**
β) Πως συμβολίζεται η υποστιβάδα της στιβάδας N **με** $\ell = 2$**; Πόσα τροχιακά διαθέτει η υποστιβάδα αυτή; Ποιες οι δυνατές τιμές του** m_ℓ **για την ίδια υποστιβάδα;**
γ) Πόσα από τα τροχιακά της στιβάδας N **χαρακτηρίζονται από** $m_\ell = 1$**;**

Ένα ατομικό τροχιακό χαρακτηρίζεται από 3 κβαντικούς αριθμούς (n, ℓ, m_ℓ), μία υποστιβάδα από 2 (n, ℓ), ενώ μία στιβάδα από έναν (n) !

ΑΠΑΝΤΗΣΗ
α) Η στιβάδα Ν χαρακτηρίζεται από $n = 4$, οπότε $\ell = 0, 1, 2, 3$.

β) Η υποστιβάδα με $\ell = 2$ χαρακτηρίζεται ως 4d και διαθέτει 5 τροχιακά, καθώς οι δυνατές τιμές του m_ℓ είναι: −2, −1, 0, 1 και 2.

γ) Τροχιακά με $m_\ell = 1$ διαθέτουν οι υποστιβάδες με $\ell > 0$, δηλαδή η υποστιβάδα 4p ($\ell = 1$, $m_\ell = -1, 0, \mathbf{1}$), η υποστιβάδα 4d ($\ell = 2$, $m_\ell = -2, -1, 0, \mathbf{1}, 2$) και η υποστιβάδα 4f ($\ell = 3$, $m_\ell = -3, -2, -1, 0, \mathbf{1}, 2, 3$). Επομένως, τα τροχιακά της στιβάδας Ν με $m_\ell = 1$ είναι τρία.

7. Πόσα ατομικά τροχιακά αντιστοιχούν:
α) Στις υποστιβάδες 2s**,** 5s**,** 3p**,** 3d **και** 4f**.**
β) Στις στιβάδες L **και** M**;**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Το πλήθος των τροχιακών μιας υποστιβάδας με δευτερεύοντα κβαντικό αριθμό ℓ καθορίζεται από τις δυνατές τιμές του m_ℓ που αντιστοιχούν στη σχέση $(2\ell + 1)$. Έτσι στην υποστιβάδα 2s αντιστοιχεί ένα μόνο τροχιακό ($\ell = 0$), στην υποστιβάδα 5s ($\ell = 0$) επίσης ένα τροχιακό, στην 3p ($\ell = 1$) τρία τροχιακά, στην 3d, ($\ell = 2$) πέντε τροχιακά και στην υποστιβάδα 4f ($\ell = 3$) επτά τροχιακά.

β) Το πλήθος των τροχιακών μιας στιβάδας δίνεται από τον αριθμό n^2, οπότε η στιβάδα L ($n = 2$) διαθέτει $2^2 = 4$ συνολικά τροχιακά, ενώ η στιβάδα M ($n = 3$) διαθέτει $3^2 = 9$ συνολικά τροχιακά (ένα στην υποστιβάδα 3*s*, τρία στην 3*p* και 5 στην 3*d*).

9. Για τα τροχιακά 2s **και** $2p_x$ **ενός ατόμου Η να αναφέρετε δύο ομοιότητες και δύο διαφορές.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Ομοιότητες: Τα τροχιακά 2s και $2p_x$ ενός ατόμου υδρογόνου έχουν την ίδια ενέργεια και την ίδια τιμή του κύριου κβαντικού αριθμού ($n = 2$).

Διαφορές: Τα τροχιακά 2s και $2p_x$ ενός ατόμου υδρογόνου έχουν διαφορετικό σχήμα και διαφορετική τιμή του δευτερεύοντα κβαντικού αριθμού: $\ell = 0$ και $\ell = 1$, αντίστοιχα.

10. Για το άτομο του υδρογόνου, να συγκρίνετε το πρότυπο του Rutherford, το πρότυπο του Bohr και την κβαντομηχανική περιγραφή κατά Schrödinger.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Το ατομικό πρότυπο του Rutherford είναι μία προκβαντική θεωρία που ανέφερε ότι τα ηλεκτρόνια εκτελούσαν κυκλικές κινήσεις γύρω από τον πυρήνα (πλανητικό μοντέλο), χωρίς όμως να μπορεί να εξηγήσει το γραμμικό φάσμα εκπομπής του ατόμου του Η.

Ο Bohr εισήγαγε την κβαντική θεωρία θεωρώντας τα ηλεκτρόνια ως σωματίδια που εκτελούν κυκλικές τροχιές γύρω από τον πυρήνα με καθορισμένες ενέργειες και ακτίνες (μηχανική συνθήκη) ενώ οι μεταπτώσεις τους από τροχιές μεγαλύτερης ενέργειας σε τροχιές μικρότερης ενέργειας είναι αυτές που παράγουν ακτινοβολίες με συγκεκριμένα μήκη κύματος (οπτική συνθήκη). Η κατάσταση του ηλεκτρονίου για το άτομο του Bohr περιγράφεται με τη θεώρηση του κύριου κβαντικού αριθμού (n).

Στην κβαντομηχανική το ηλεκτρόνιο περιγράφεται ως (στάσιμο) κύμα και παράλληλα ως σωματίδιο με τη θεώρηση και της δυναμικής του ενέργειας λόγω της αλληλεπίδρασής του με τον πυρήνα. Η έννοια της τροχιάς αντικαθίσταται με την έννοια της πιθανότητας παρουσίας στο χώρο γύρω από τον πυρήνα ενώ η κατάσταση του ηλεκτρονίου περιγράφεται με την έννοια του τροχιακού που απαιτεί τη θεώρηση τριών κβαντικών αριθμών (n, ℓ, m_ℓ). Οι δύο κβαντικές θεωρίες συμφωνούν ότι οι δυνατές ενεργειακές καταστάσεις του ατόμου του υδρογόνου δίνονται από τη σχέση:

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

Το γραμμικό φάσμα εκπομπής του ατόμου του Η εξηγείται και στις δύο περιπτώσεις με μεταπτώσεις από καταστάσεις υψηλότερης σε καταστάσεις χαμηλότερης ενέργειας, οπότε η διαφορά ενέργειας οδηγεί στην παραγωγή φωτονίου ορισμένης συχνότητας.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Σε όποιες από τις παρακάτω ασκήσεις και προβλήματα απαιτείται, να θεωρήσετε: $c = 3\cdot10^8\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, και $h = 6{,}63\cdot10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s}$.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. Η συχνότητα (ν) του φωτονίου που εκπέμπεται από ένα διεγερμένο άτομο Η κατά τη μετάπτωση από στιβάδα ενέργειας E_i σε στιβάδα ενέργειας E_f δίνεται από τη σχέση:

Α) $\nu = \dfrac{E_i - E_f}{\lambda}$ Β) $\nu = \dfrac{E_i - E_f}{h}$

Γ) $\nu = \dfrac{E_f - E_i}{h}$ Δ) $\nu = \dfrac{h}{E_i - E_f}$

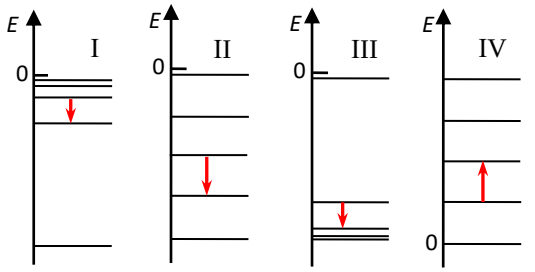
Όπου h η σταθερά του Planck και λ το μήκος κύματος.

1.2. Για ποιο από τα παρακάτω σωματίδια δεν μπορεί να εφαρμοστεί με επιτυχία η θεωρία του Bohr;

Α) Στο άτομο του Η Β) Στο ιόν $_3Li^+$

Γ) Στο ιόν $_2He^+$ Δ) Στο ιόν $_4Be^{3+}$

1.3. Ποιο από τα ακόλουθα ενεργειακά διαγράμματα αναπαριστά την μετάπτωση από τη στάθμη $n = 3$ προς τη $n = 2$ στο φάσμα εκπομπής του υδρογόνου;



Α) Το I Β) Το II Γ) Το III Δ) Το IV

1.4. Στο διάγραμμα που ακολουθεί εμφανίζεται τμήμα του γραμμικού φάσματος εκπομπής του ατόμου του υδρογόνου (σειρά Balmer).



Οι γραμμές στο παραπάνω διάγραμμα αντιστοιχούν στις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις από διεγερμένες καταστάσεις στην κατάσταση με $n = 2$. Ποια ηλεκτρονιακή μετάπτωση αντιστοιχεί, i. στην γραμμή Α (με το μεγαλύτερο μήκος κύματος της σειράς) και ii. στην γραμμή Δ;

Α) i. $n = 3 \rightarrow n = 2$ και ii. $n = 6 \rightarrow n = 2$

Β) i. $n = 1 \rightarrow n = 2$ και ii. $n = 4 \rightarrow n = 2$

Γ) i. $n = 3 \rightarrow n = 2$ και ii. $n = 5 \rightarrow n = 2$

Δ) i. $n = 4 \rightarrow n = 3$ και ii. $n = 7 \rightarrow n = 3$

1.5. Το μεγαλύτερο μήκος κύματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που εκπέμπεται από ένα άτομο Η παρατηρείται κατά τη μετάβαση του ηλεκτρονίου μεταξύ:

Α) $E_4 \rightarrow E_3$ Β) $E_7 \rightarrow E_1$ Γ) $E_7 \rightarrow E_6$ Δ) $E_3 \rightarrow E_4$

[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

1.6. Στο άτομο του Η κατά τη μετάπτωση Μ → Κ εκπέμπεται ακτινοβολία συχνότητας ν_1 και μήκους κύματος λ_1, για τη μετάπτωση Μ → L εκπέμπεται ακτινοβολία με ν_2 και λ_2, ενώ για την μετάπτωση L → Κ εκπέμπεται ακτινοβολία με ν_3 και λ_3. Ισχύει η σχέση:

Α) $\nu_1 = \nu_2 + \nu_3$ Β) $\nu_1 > \nu_2 + \nu_3$

Γ) $\lambda_3 = \lambda_1 + \lambda_2$ Δ) $\dfrac{1}{\lambda_3} = \dfrac{1}{\lambda_1} + \dfrac{1}{\lambda_2}$

1.7. Το γραμμικό φάσμα εκπομπής του ατόμου του υδρογόνου επιβεβαιώνει:

Α) την αρχή της αβεβαιότητας του Heisenberg

Β) το ότι οι ενέργειες των στιβάδων του ατόμου του υδρογόνου λαμβάνουν διακριτές τιμές

Γ) την κυματική θεωρία της ύλης του de Broglie

Δ) την κυματική φύση του φωτός

1.8. Ποιο είναι το βασικό συμπέρασμα της κυματικής θεωρίας της ύλης του de Broglie;

Α) Δεν μπορεί να προσδιοριστεί με ακρίβεια η θέση και η ορμή ενός σωματιδίου

Β) Τα κινούμενα σωματίδια εμφανίζουν και κυματική συμπεριφορά

Γ) Τα κινούμενα σωματίδια εμφανίζουν αποκλειστικά κυματική συμπεριφορά

Δ) Το φωτόνιο εμφανίζει κυματική συμπεριφορά

1.9. Ένα πρωτόνιο κινείται με τετραπλάσια ταχύτητα από ένα σωματίδιο α ($_2^4He^{2+}$). Αν για τη μάζα του σωματιδίου α (m_α) και τη μάζα του πρωτονίου (m_p) ισχύει η σχέση $m_\alpha = 4m_p$, ποια θα είναι η σχέση των αντιστοίχων μηκών κύματος λ_α και λ_p, σύμφωνα με την κυματική θεωρία της ύλης;

Α) $\lambda_\alpha = \lambda_p$ Β) $\lambda_p = 4\cdot\lambda_a$ Γ) $\lambda_\alpha = 4\cdot\lambda_p$ Δ) $\lambda_\alpha\cdot\lambda_p = 4$

1.10. Σύμφωνα με την αρχή της απροσδιοριστίας (αβεβαιότητας) του Heisenberg, όσο μεγαλύτερη είναι η ακρίβεια με την οποία γνωρίζουμε την ορμή (p) ενός σωματιδίου τόσο μικρότερη είναι η ακρίβεια με την οποία γνωρίζουμε:

Α) την κινητική ενέργεια (K) του σωματιδίου

Β) τη μάζα (m) του σωματιδίου

Γ) την ταχύτητα (υ) του σωματιδίου

Δ) τη θέση του σωματιδίου

1.11. Ποια από τις παρακάτω προτάσεις δεν είναι σωστή;

α) Σύμφωνα με το ατομικό πρότυπο του Bohr το ηλεκτρόνιο του ατόμου του υδρογόνου στη θεμελιώδη του κατάσταση εκτελεί κυκλική κίνηση ορισμένης ακτίνας και ενέργειας

β) Το ηλεκτρόνιο του ατόμου του υδρογόνου μπορεί να βρεθεί και στη στιβάδα L

γ) Το ηλεκτρόνιο του ατόμου του υδρογόνου στη θεμελιώδη του κατάσταση έχει $E = 0$

δ) Αν στο άτομο του υδρογόνου το ηλεκτρόνιο εκτελέσει τις μεταπτώσεις Μ → L και μετά L → Κ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας κατά την 1η μετάπτωση θα είναι μεγαλύτερο από το μήκος κύματος της 2ης μετάπτωσης

1.12. Να εξετάστε αν οι προτάσεις που ακολουθούν είναι σωστές ή όχι. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας στην περίπτωση των λανθασμένων προτάσεων.
α) Σύμφωνα με την κβαντική θεωρία, η ενέργεια μιας ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας δίνεται από τη σχέση: $E = h \cdot \nu$.
β) Το μήκος κύματος λ κατά de Broglie ενός κινούμενου ηλεκτρονίου αυξάνεται με την αύξηση της ταχύτητάς του.
γ) Στο άτομο του Η η ενέργεια του ηλεκτρονίου μεγαλώνει όσο μεγαλώνει η τιμή του κύριου κβαντικού αριθμού (n).
δ) Στο πρότυπο του Bohr για το άτομο του Η η ενέργεια της στιβάδας L είναι μικρότερη από την ενέργεια της K.
ε) Κατά τη μετάπτωση M → K του ηλεκτρονίου ενός ατόμου Η εκπέμπεται ακτινοβολία μικρότερου μήκους κύματος σε σχέση με τη μετάπτωση M → L.
στ) Αν ένα ηλεκτρόνιο και ένα πρωτόνιο έχουν το ίδιο μήκος κύματος κατά de Broglie θα έχουν και την ίδια ταχύτητα.

1.13. Κατά τη διέγερση ατόμου υδρογόνου το ηλεκτρόνιο μεταπηδά από την ενεργειακή στάθμη $n = 2$ στην ενεργειακή στάθμη $n = 3$. Να χαρακτηρίσετε τις προτάσεις που ακολουθούν ως σωστές ή λανθασμένες. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας στην περίπτωση λανθασμένων προτάσεων.
α) Η ενεργειακή στάθμη $n = 3$ αποτελεί την πρώτη διεγερμένη κατάσταση του ατόμου του υδρογόνου.
β) Χρειάζεται περισσότερη ενέργεια για να ιοντιστεί ένα άτομο υδρογόνου που βρίσκεται στη στάθμη $n = 3$ σε σχέση με ένα άτομο υδρογόνου που βρίσκεται στη στάθμη $n = 2$.
γ) Το ηλεκτρόνιο όταν βρίσκεται στη στάθμη $n = 3$ είναι κατά μέσο όρο πιο μακριά από τον πυρήνα σε σύγκριση με το ηλεκτρόνιο που βρίσκεται στη στάθμη $n = 2$.
δ) Η συχνότητα της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας κατά τη μετάπτωση ηλεκτρονίου από $n = 3$ σε $n = 2$ είναι η ίδια με τη συχνότητα της ακτινοβολίας που απορροφάται κατά τη μεταπήδηση ηλεκτρονίου από τη $n = 2$ στη $n = 3$.
ε) Η συχνότητα της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας κατά τη μετάπτωση ηλεκτρονίου από $n = 3$ σε $n = 2$ είναι μεγαλύτερη αυτής που εκπέμπεται κατά τη μετάπτωση ηλεκτρονίου από $n = 3$ στη $n = 1$. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

1.14. Κατά τις μεταπτώσεις M → K, N → M, M → L, L → K, N → K του ηλεκτρονίου στο άτομο του Η εκπέμπονται ακτινοβολίες με συχνότητες ν_1 = α, ν_2 = β, ν_3 = γ, ν_4 = δ, ν_5 = ε (σε Hz), αντίστοιχα και μήκη κύματος λ_1 = φ, λ_2 = χ, λ_3 = ψ, λ_4 = ω, λ_5 = z (σε nm), αντίστοιχα.
α) Να διατάξετε τα α, β, γ, δ και ε κατ' αύξουσα σειρά.
β) Να διατάξετε τα φ, χ, ψ, ω και z κατ' αύξουσα σειρά.

1.15. Το ηλεκτρόνιο ατόμου Η μεταπίπτει διαδοχικά από τη στιβάδα M στην L και μετά στην K, οπότε εκπέμπονται δύο φωτόνια με μήκη κύματος λ_1 και λ_2, αντίστοιχα.
α) Σε ποια από τις δύο μεταπτώσεις του ηλεκτρονίου εκπέμπεται φωτόνιο μεγαλύτερης συχνότητας;
β) Ποια η τιμή του λόγου λ_1/λ_2 των μηκών κύματος λ_1 και λ_2 των φωτονίων που παράγονται κατά την πρώτη και τη δεύτερη μετάπτωση;

1.16. Το ηλεκτρόνιο ενός ατόμου υδρογόνου (Η) βρίσκεται στη θεμελιώδη κατάσταση.
α) Ποια ελάχιστη ενέργεια απαιτείται ώστε το ηλεκτρόνιο να διαφύγει από την έλξη του πυρήνα;
β) Ποια η τιμή της αντίστοιχης ενέργειας για 1 mol Η;
γ) Αν το ηλεκτρόνιο ήταν στη στιβάδα L ποια η ελάχιστη ενέργεια που θα χρειαζόταν, ώστε το ηλεκτρόνιο να διαφύγει από την έλξη του πυρήνα;
Αριθμός Avogadro: $N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}$.

1.17. α) Ένα ηλεκτρόνιο (e) και ένα πρωτόνιο (p) έχουν μάζες αντίστοιχα m και $1836m$ και την ίδια κινητική ενέργεια (K). Να προσδιορίσετε τη σχέση των μηκών κύματος λ_e και λ_p, σύμφωνα με τη θεωρία του de Broglie.
β) Ένα πρωτόνιο και ένα ηλεκτρόνιο έχουν το ίδιο μήκος κύματος κατά de Broglie. Να εξηγήσετε ποιο σωματίδιο κινείται με μεγαλύτερη ταχύτητα.

1.18. Να εξηγήσετε την ισχύ των προτάσεων που ακολουθούν.
α) Η συχνότητα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας αποτελεί το μέτρο της ενέργειας των φωτονίων της.
β) Η αποδοχή της αρχής της αβεβαιότητας οδηγεί αυτομάτως στην κατάρριψη όλων των πλανητικών προτύπων, συμπεριλαμβανομένου και του ατομικού πρότυπου Bohr.
γ) Κατά την αποδιέγερση του ηλεκτρονίου διαφόρων ατόμων Η που βρίσκονται αρχικά στη στιβάδα M μπορούν να προκύψουν 3 φωτόνια με διαφορετικά μήκη κύματος.

1.19. Σε αστρονομικές παρατηρήσεις τα σήματα που λαμβάνονται από μακρινά άστρα είναι γενικά πολύ ασθενή. Ένας ανιχνευτής φωτονίων λαμβάνει ακτινοβολία 660 nm συνολικής ενέργειας $3 \cdot 10^{-18}$ J. Να υπολογίσετε τον αριθμό των φωτονίων που ελήφθησαν από τον ανιχνευτή.
Δίνονται οι σταθερές: $h = 6{,}6 \cdot 10^{-34}$ J·s, $c = 3 \cdot 10^8$ m·s^{-1}.

1.20. Το ηλεκτρόνιο ενός ατόμου υδρογόνου (Η) βρίσκεται στη θεμελιώδη κατάσταση. Το ηλεκτρόνιο απορροφά φωτόνιο κατάλληλης συχνότητας, οπότε η ενέργειά του έχει τιμή:

$$E = -\frac{2{,}18 \cdot 10^{-18}}{16} \text{ (J)}$$

Στη συνέχεια εκπέμπει φωτόνιο και η ενέργειά του γίνεται:

$$E' = -\frac{2{,}18 \cdot 10^{-18}}{4} \text{ (J)}$$

Από εκεί επιστρέφει πάλι στη θεμελιώδη κατάσταση.
α) Σε ποιες στιβάδες βρέθηκε το ηλεκτρόνιο;
β) Σε πόσες γραμμές του φάσματος εκπομπής του ατόμου του Η αντιστοιχούν οι παραπάνω μεταπτώσεις; Ποια ή ποιες από τις γραμμές αυτές αντιστοιχούν στην ορατή περιοχή (μεταπτώσεις από ανώτερες στιβάδες στη στιβάδα L).

1.21. Θεωρούμε ότι σε 1000 άτομα υδρογόνου και τα 1000 ηλεκτρόνιά τους βρίσκονται στη στιβάδα M. Κατά την αποδιέγερση των ατόμων αυτών εκπέμπονται συνολικά 1600 φωτόνια με τρία διαφορετικά μήκη κύματος λ_1, λ_2 και λ_3 ($\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3$). Να προσδιοριστεί ο αριθμός των φωτονίων με μήκος κύματος λ_1 καθώς και οι αριθμοί των φωτονίων με μήκη κύματος λ_2 και λ_3.

1.22. Δύο άτομα υδρογόνου που έχουν το κάθε ηλεκτρόνιό τους στην τρίτη στιβάδα, αποδιεγείρονται. Στο πρώτο άτομο, το ηλεκτρόνιο μεταβαίνει στην Κ στιβάδα εκπέμποντας ακτινοβολία συχνότητας ν_1. Στο δεύτερο άτομο το ηλεκτρόνιο μεταβαίνει αρχικά στην L στιβάδα, εκπέμποντας ακτινοβολία συχνότητας ν_2 και στη συνέχεια, μεταβαίνει στην Κ στιβάδα, εκπέμποντας ακτινοβολία συχνότητας ν_3.
α) Να βρεθεί η μαθηματική σχέση ισότητας μεταξύ των τριών συχνοτήτων.
β) Να υπολογιστεί ο λόγος ν_1/ν_3.
γ) Σε άλλα άτομα υδρογόνου, τα ηλεκτρόνιά του διεγείρονται στη Ν στιβάδα. Ποιος είναι ο μέγιστος δυνατός αριθμός συχνοτήτων που μπορούν να ανιχνευθούν κατά τη μετάπτωση των ηλεκτρονίων στη θεμελιώδη κατάσταση; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

1.23. Η χλωροφύλλη β είναι πολύπλοκο μόριο που λαμβάνει μέρος στη φωτοσύνθεση. Κατά τη διαδικασία αυτή ένα μόριο χλωροφύλλης β διεγείρεται με απορρόφηση φωτονίου μήκους κύματος λ_1 και μετά αποδιεγείρεται εκπέμποντας φωτόνιο μήκους κύματος λ_2 ($\lambda_1 < \lambda_2$). Να δείξετε ότι κατά τη διαδικασία απορρόφησης - εκπομπής 1 mol φωτονίων απαιτείται ενέργεια E, που δίνεται από τη σχέση:

$$E = N_A \cdot h \cdot c \cdot \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right)$$

όπου N_A ο αριθμός του Avogadro.

1.24. Στα υδρογονοειδή ιόντα η ενέργεια μιας στιβάδας με κύριο κβαντικό αριθμό n δίνεται από τη σχέση:

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

(όπου Z ο ατομικός αριθμός του υδρογονοειδούς ιόντος).
α) Να βρεθεί η μαθηματική σχέση ισότητας ανάμεσα στην ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για την πλήρη απόσπαση του ηλεκτρονίου του ατόμου $_1H$ από τη θεμελιώδη του κατάσταση και την αντίστοιχη ενέργεια για το ιόν $_4Be^{3+}$.
β) Να υπολογίσετε το λόγο των μηκών κύματος των φωτονίων που συνοδεύουν τις μεταπτώσεις του ηλεκτρονίου του $_2He^+$ και του $_4Be^{3+}$ από την Μ στην L (λ_1 και λ_2, αντίστοιχα).

1.25. Ένας φούρνος μικροκυμάτων εκπέμπει φωτόνια με μήκος κύματος λ = 13,26 cm τα οποία μπορούν να απορροφηθούν από τα μόρια του νερού ανεβάζοντας τη θερμοκρασία του. Ένα φλυτζάνι τσάι απαιτεί την απορρόφηση ενέργειας Q = 48 kJ για την αύξηση της θερμοκρασίας του από τους 25°C στους 85°C. Ποιος αριθμός φωτονίων του φούρνου μικροκυμάτων πρέπει να απορροφηθεί από το τσάι για τη θέρμανση αυτή;
Δίνεται η σταθερά του Planck, $h = 6{,}63 \cdot 10^{-34}$ J·s καθώς και η ταχύτητα του φωτός στο κενό, $c = 3 \cdot 10^8$ m/s.

1.26. Ένα ηλεκτρόνιο (e), ένα πρωτόνιο (p) και ένα σωματίδιο α ($_2^4He^{2+}$) έχουν την ίδια κινητική ενέργεια (K).
α) Ποιο από τα σωματίδια αυτά έχει το μικρότερο μήκος κύματος (λ) κατά de Broglie;
β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

ΚΒΑΝΤΙΚΟΙ ΑΡΙΘΜΟΙ ΚΑΙ ΤΡΟΧΙΑΚΑ

1.27. Τι πρωτοποριακό εισήγαγε ο Schrödinger στο ατομικό πρότυπο;
Α) Τις ηλεκτρονιακές στιβάδες
Β) Την πιθανότητα παρουσίας του ηλεκτρονίου
Γ) Την εκπομπή ή απορρόφηση φωτονίων
Δ) Το ότι η ενέργεια των ηλεκτρονίων είναι κβαντισμένη

1.28. Ποιος κβαντικός αριθμός συμβολίζεται με τα γράμματα s, p, d, f, αντί με αριθμούς;
Α) Ο κύριος κβαντικός αριθμός
Β) Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός
Γ) Ο δευτερεύοντας ή αζιμουθιακός κβαντικός αριθμός
Δ) Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός του spin

1.29. **i.** Για $n = 3$, ο αριθμός ℓ μπορεί να πάρει τις τιμές:
Α) 0, 1, 2, 3 Β) 0, 1, 2 Γ) 1, 2 Δ) 1, 2, 3
ii. Η υποστιβάδα με $n = 3$ και $\ell = 2$ είναι η:
Α) 3d Β) 3f Γ) $3p_x$ Δ) 3s

1.30. Ένα ατομικό τροχιακό με $n = 3$ και $m_\ell = 0$ θα έχει:
Α) $\ell = 0$, 1 ή 2 Β) $\ell = 1$ Γ) $\ell = 2$ Δ) $m_s = +1/2$

1.31. Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός m_ℓ παίρνει τις τιμές:
Α) 0, ±1, ±2, ….., $\pm\ell$ Β) 0, ±1, ±2,……, $\pm n$
Γ) 0, ±1, ±2, ……., $\pm(\ell - 1)$ Δ) 0, ±1, ±2, ……., $\pm(n - 1)$

1.32. Με τον όρο «ηλεκτρονιακό νέφος» εννοούμε:
Α) ένα χώρο στον οποίο μπορεί να βρεθούν ηλεκτρόνια
Β) ένα πλήθος ηλεκτρονίων που κινούνται σε ένα χώρο
Γ) το σύνολο των σημείων ενός χώρου στα οποία μπορεί να βρεθεί ένα ηλεκτρόνιο και για τα οποία η πυκνότητά τους αντιπροσωπεύει την πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου
Δ) το χώρο που καταλαμβάνει ένα άτομο

1.33. Ο αριθμός των p τροχιακών σε στιβάδα είναι ίσος με:
Α) 2 Β) 3 Γ) 5 Δ) 7

1.34. Το πλήθος των ατομικών τροχιακών που περιέχονται στις στιβάδες Κ και L είναι, αντίστοιχα:
Α) 1 και 2 Β) 1 και 4 Γ) 2 και 8 Δ) 1 και 3

1.35. Τα τροχιακά 2s και 3s ενός ατόμου Η διαφέρουν:
Α) κατά το μέγεθός τους Β) κατά το σχήμα τους
Γ) κατά τον προσανατολισμό τους Δ) σε όλα τα παραπάνω

1.36. Τα ατομικά τροχιακά 3s και $3p_x$ στο άτομο του Η έχουν:
Α) την ίδια ενέργεια Β) το ίδιο σχήμα
Γ) τον ίδιο προσανατολισμό Δ) Τίποτα από τα προηγούμενα

1.37. Σε κάποιο ατομικό τροχιακό η τιμή του κβαντικού αριθμού ℓ αντιστοιχεί:
Α) στον αριθμό των ηλεκτρονίων που περιέχονται στο ατομικό τροχιακό
Β) στο σχήμα του ατομικού τροχιακού
Γ) στο μέγεθος του τροχιακού
Δ) στον προσανατολισμό του στο χώρο

1.38. Ένα τροχιακό s αντιστοιχεί σε:
Α) $\ell = 0$ με $n = 1$ Β) $\ell = 0$ με $n \geq 1$ Γ) $\ell = 1$ Δ) $m_\ell = 1$

1.39. Ο συνδυασμός $n = 2$, $\ell = 1$, $m_\ell = 0$ χαρακτηρίζει:
Α) μία στιβάδα Β) μία υποστιβάδα
Γ) ένα ατομικό τροχιακό Δ) ένα ηλεκτρόνιο

1.40. Ποιες από τις υποστιβάδες που ακολουθούν έχει $\ell = 2$;
Α) 2s Β) 5p Γ) 4f Δ) 5d

1.41. Ο συνολικός αριθμός των τροχιακών που υπάρχουν σε μία υποστιβάδα f είναι:
Α) 4 Β) 5 Γ) 7 Δ) 10

1.42. Ο ολικός αριθμός τροχιακών για συγκεκριμένες τιμές των n και ℓ είναι:
Α) $2n^2$ Β) $2\ell + 1$ Γ) $2\ell - 1$ Δ) $n - 1$

1.43. Ποιο από τα παρακάτω σύνολα κβαντικών αριθμών μπορεί να καθορίζει το τροχιακό $4p_x$;
Α) $n = 4$, $\ell = 2$, $m_\ell = 0$ Β) $n = 4$, $\ell = 1$, $m_\ell = 1$
Γ) $n = 2$, $\ell = 1$, $m_\ell = -1$ Δ) $n = 3$, $\ell = 0$, $m_\ell = 0$

[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

1.44. Σε ποια μετάπτωση του ηλεκτρονίου του ατόμου του Η εκπέμπεται φωτόνιο μικρότερου μήκους κύματος;
Α) $1s \rightarrow 2p$ Β) $3s \rightarrow 2s$ Γ) $2p \rightarrow 1s$ Δ) $2s \rightarrow 3s$

1.45. Αν η επίλυση της εξίσωσης Schrödinger για ένα ηλεκτρόνιο έχει τιμή $\psi = -0{,}1$ σε μία θέση Α και $\psi = 0{,}3$ σε μία θέση Β, τότε η πιθανότητα να βρίσκεται το ηλεκτρόνιο στη θέση Α είναι:
Α) τριπλάσια από ότι στη θέση Β
Β) υποτριπλάσια από ότι στη θέση Β
Γ) εξαπλάσια από ότι στη θέση Β
Δ) υποεννεαπλάσια από ότι στη θέση Β

1.46. Να εξηγήσετε αν οι προτάσεις που ακολουθούν είναι σωστές ή όχι.
Α) Το ηλεκτρόνιο του ατόμου του Η βρίσκεται πάντα στην κατάσταση που ορίζεται ως 1s ατομικό τροχιακό.
Β) Το άτομο του $_1H$ έχει ένα μόνο ηλεκτρόνιο και άρα για το άτομο αυτό υπάρχει μόνο το 1s τροχιακό.
Γ) Ο κβαντικός αριθμός του spin δεν συμμετέχει στη διαμόρφωση της τιμής της ενέργειας του ηλεκτρονίου, ούτε στον καθορισμό του τροχιακού.
Δ) Στις τιμές $n = 3$ και $\ell = 0$ αντιστοιχεί ένα μόνο ατομικό τροχιακό.
Ε) Δεν είναι ποτέ δυνατό το μοναδικό ηλεκτρόνιο του ατόμου του Η να βρεθεί σε τροχιακό 2s ή 2p.
ΣΤ) Η υποστιβάδα 3d έχει περισσότερα τροχιακά από την 5s.
Ζ) Στο άτομο του Η οι ενέργειες των υποστιβάδων 3s, 3p και 3d είναι ίσες.
Η) Στο ιόν $_3Li^{2+}$ το ηλεκτρόνιο σε τροχιακό με $n = 2$ και $\ell = 0$ έχει μικρότερη ενέργεια από ότι σε τροχιακό με $n = 2$ και $\ell = 1$.
Θ) Ο κύριος κβαντικός αριθμός (n) καθορίζει το σχήμα του τροχιακού.
Ι) Ο δευτερεύοντας ή αζιμουθιακός κβαντικός αριθμός ℓ παίρνει τιμές: $-n, \ldots, 0, \ldots n$.
Κ) Στο τροχιακό p_x η πιθανότητα παρουσίας του ηλεκτρονίου είναι μέγιστη στα σημεία του άξονα x.
Λ) Στο τροχιακό p_z η πιθανότητα παρουσίας του ηλεκτρονίου στο επίπεδο xy είναι ίση με το μηδέν.
Μ) Όλα τα τροχιακά της ίδιας στιβάδας έχουν το ίδιο σχήμα.
Ν) Ο προσανατολισμός ενός τροχιακού 3p καθορίζεται αποκλειστικά από τον μαγνητικό κβαντικό αριθμό του spin.
Ξ) Για ένα ηλεκτρόνιο σε s τροχιακό η τιμή του ψ^2 είναι η ίδια για όλα τα σημεία που ισαπέχουν από τον πυρήνα.
Ο) Για τις ενέργειες των υποστιβάδων 3s, 3p και 4s του ιόντος $_2He^+$ ισχύει: $E_{3s} = E_{3p} < E_{4s}$.

1.47. Ποιες από τις προτάσεις που ακολουθούν είναι σωστές για ένα ηλεκτρόνιο με $n = 4$ και $m_\ell = -2$;
Α) Το ηλεκτρόνιο είναι στην στιβάδα Ν.
Β) Το ηλεκτρόνιο μπορεί να είναι σε d τροχιακό.
Γ) Το ηλεκτρόνιο είναι σε p τροχιακό.
Δ) Το ηλεκτρόνιο πρέπει να έχει $m_s = +1/2$.

1.48. Ποια χαρακτηριστικά ενός τροχιακού σχετίζονται με καθέναν από τους τρεις κβαντικούς αριθμούς n, ℓ και m_ℓ;

1.49. α) Ποιες οι ομοιότητες και οι διαφορές των τριών τροχιακών 2p σ' ένα άτομο Η;
β) Ποιες οι ομοιότητες και οι διαφορές του τροχιακού 2s σε ένα άτομο Η και σε ένα ιόν $_3Li^{2+}$;

1.50. Σύμφωνα με το πρότυπο του Bohr για το άτομο του Η στη θεμελιώδη του κατάσταση, το ηλεκτρόνιο εκτελεί ομαλή κυκλική κίνηση σε τροχιά ακτίνας $r = 5{,}3 \cdot 10^{-9}$ cm. Είναι αυτό σωστό και στην κβαντομηχανική εικόνα του ατόμου του Η; Να εξηγήσετε την απάντησή σας.

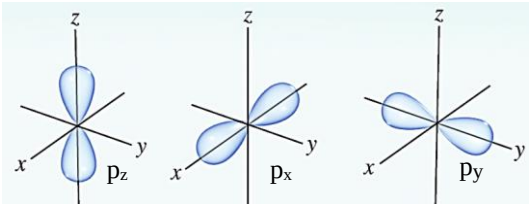
1.51. Για $n = 5$, ποιες είναι οι δυνατές τιμές:
α) Του δευτερεύοντα κβαντικού αριθμού, ℓ.
β) Του μαγνητικού κβαντικού αριθμού, m_ℓ.
γ) Του μαγνητικού κβαντικού αριθμού του spin, m_s;

1.52. Η τιμή του μαγνητικού κβαντικού αριθμού για ένα ατομικό τροχιακό είναι $m_\ell = 3$. Ποια η μικρότερη δυνατή τιμή για τον κύριο κβαντικό αριθμό n; Να εξηγήσετε την απάντησή σας.

1.53. Ποιες οι δυνατές τιμές του κβαντικού αριθμού που λείπει σε κάθε περίπτωση;
α) $n = 3$, $\ell = \ldots..$, $m_\ell = 2$, $m_s = +1/2$
β) $n > \ldots..$, $\ell = 2$, $m_\ell = -1$, $m_s = -1/2$
γ) $n = 4$, $\ell = 2$, $m_\ell = 0$, $m_s = \ldots\ldots$
δ) $n \geq \ldots..$, $\ell = 0$, $m_\ell = \ldots\ldots..$, $m_s = \ldots..$

1.54. Ποιες δυνατές τιμές των κβαντικών αριθμών n, ℓ, m_ℓ:
α) Για κάθε τροχιακό στην υποστιβάδα 4d.
β) Για κάθε τροχιακό στη στιβάδα με $n = 3$.
γ) Για κάθε τροχιακό στην υποστιβάδα 4f.

1.55. Στο σχήμα που ακολουθεί δίνονται τρία ατομικά τροχιακά ενός ατόμου υδρογόνου με το ίδιο μέγεθος.



α) Τα τρία αυτά τροχιακά:
1. έχουν την ίδια ενέργεια
2. διαφέρουν στην τιμή του δευτερεύοντα κβαντικού αριθμού (ℓ)
3. έχουν την ίδια τιμή του μαγνητικού κβαντικού αριθμού (m_ℓ)
4. Καμία από τις παραπάνω τρεις προτάσεις δεν είναι σωστή
β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

1.56. Να θεωρήσετε την ενεργειακή στιβάδα Ο στο άτομο του Η.
α) Ποια η τιμή του n και ποιες οι δυνατές τιμές του ℓ;
β) Πώς συμβολίζεται η υποστιβάδα με $\ell = 2$; Πόσα τροχιακά διαθέτει;
γ) Ποιες οι τιμές του m_ℓ για την παραπάνω υποστιβάδα;
δ) Πόσα από τα τροχιακά της στιβάδας Ο διαθέτουν $m_\ell = 1$;
ε) Ποια η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για να βρεθεί το ηλεκτρόνιο από τη στιβάδα L εκτός του ατόμου;

Χημεία και… τέρατα: «Πως το φαντάστηκε…»

Η σχέση που δίνει το μήκος κύματος που αντιστοιχεί σε ένα κινούμενο σωματίδιο μάζας m και ταχύτητας υ (σχέση de Broglie) μπορεί να παραχθεί συνδυάζοντας την περίφημη εξίσωση του Einstein με την ενέργεια του φωτονίου κατά Planck.
Έτσι, σύμφωνα με τον Planck, φωτόνιο συχνότητας ν έχει ενέργεια: $E = h\cdot\nu$ (1). Σύμφωνα με τον Einstein, η μάζα και η ενέργεια συνδέονται με τη σχέση: $E = m\cdot c^2$ (2). Από τις σχέσεις αυτές προκύπτει: $h\cdot\nu = m\cdot c^2$. Αν αντικαταστήσουμε τη συχνότητα $\nu = c/\lambda$, τότε προκύπτει:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m\cdot c}$$

Η εξίσωση αποδείχθηκε για το φωτόνιο. Ο de Broglie απλά πρότεινε ότι αντικαθιστώντας τη μάζα m του σωματιδίου και την ταχύτητά του υ στη θέση της ταχύτητας c του φωτός η εξίσωση μπορεί να εφαρμοστεί και σε άλλα κινούμενα μικρά σωματίδια και όχι μόνο για τα φωτόνια! [Από Tutorvista.com]

Χημεία και… τέρατα: «Ε, λοιπόν, βρήκα μία!»

«Κάποτε, στο τέλος μίας διάλεξης, άκουσα τον Debye να λέει περίπου τα εξής: «Schrödinger, μια και δεν ασχολείσαι αυτή τη στιγμή με πολύ σημαντικά προβλήματα (…), γιατί δεν μιλάς καμιά φορά γι' αυτή τη θέση του de Broglie, που φαίνεται να έχει προσελκύσει κάποια προσοχή τελευταία;».

Έτσι σε μία από τις επόμενες διαλέξεις ο Schrödinger έκανε μία διαυγέστατη παρουσίαση για πως ο de Broglie συνέδεσε ένα κύμα με ένα σωμάτιο και πως μπόρεσε να βγάλει τις συνθήκες κβάντωσης του Bohr, απαιτώντας να ταιριάζει ένας ακέραιος αριθμός κυμάτων πάνω σε μία στάσιμη τροχιά. Όταν τελείωσε, ο Debye παρατήρησε ότι ένας τέτοιος τρόπος περιγραφής του φαινόταν μάλλον παιδιάστικος. Αυτός, σαν μαθητής του Sommerfeld, είχε μάθει ότι για να μιλήσει κανείς σωστά για κύματα πρέπει να έχει μία κυματική εξίσωση […].
Ύστερα από μερικές εβδομάδες ο Schrödinger έδωσε μία άλλη ομιλία στο σεμινάριο την οποία άρχισε ως εξής: «Ο συνάδελφος Debye είπε ότι πρέπει να έχει κανείς μια κυματική εξίσωση. Ε, λοιπόν βρήκα μία!». [FELIX BLOCH]



ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 1

Στις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής 1 - 15 να σημειώσετε απλά τη σωστή απάντηση.

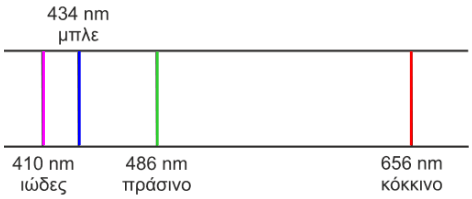
1. Με βάση την κβαντική θεωρία του Planck προκύπτει ότι:
Α) Μία φωτεινή πηγή ακτινοβολίας να παράγει φωτόνια με τα ίδια μήκη κύματος
Β) όλα τα φωτόνια έχουν την ίδια ενέργεια
Γ) όλα τα φωτόνια έχουν το ίδιο μήκος κύματος στο κενό
Δ) όλα τα φωτόνια με την ίδια συχνότητα (ν) έχουν την ίδια ενέργεια

2. Η μάζα του πρωτονίου (m_p) είναι 1836 φορές μεγαλύτερη από τη μάζα του ηλεκτρονίου (m_e). Αν τα δύο αυτά σωματίδια κινούνται με την ίδια ταχύτητα, ποια είναι η σχέση των αντιστοίχων μηκών κύματος λ_p και λ_e, σύμφωνα με την κυματική θεωρία της ύλης του de Broglie;
Α) $\lambda_e = 1836 \cdot \lambda_p$ Β) $\lambda_e = \lambda_p/1836$
Γ) $\lambda_e = \lambda_p$ Δ) $\lambda_e \cdot \lambda_p = 1836$ [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

3. Σε έναν αριθμό ατόμων υδρογόνου τα ηλεκτρόνιά τους βρίσκονται όλα στην ίδια διεγερμένη ενεργειακή στάθμη Μ ($n = 3$). Κατά τη διαδικασία μετάπτωσης των ηλεκτρονίων αυτών προς τη θεμελιώδη κατάσταση εκπέμπονται φωτόνια:
Α) τριών διαφορετικών συχνοτήτων και δυο διαφορετικών ενεργειών
Β) που όλα έχουν το ίδιο μήκος κύματος
Γ) τριών διαφορετικών συχνοτήτων, που όμως όλα έχουν την ίδια ενέργεια
Δ) τριών διαφορετικών συχνοτήτων και τριών διαφορετικών ενεργειών

4. Στο άτομο του Η, ακτινοβολία υψηλότερης συχνότητας εκπέμπεται από την μετάπτωση ηλεκτρονίων:
Α) 5p → 1s Β) 4p → 1s Γ) 3p → 1s Δ) 6p → 2s [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

5. Δίνεται το γραμμικό φάσμα εκπομπής του ατόμου του υδρογόνου στην περιοχή του ορατού, που προκύπτει από τις παρακάτω αποδιεγέρσεις ηλεκτρονίων: $n = 6 \rightarrow n = 2$, $n = 5 \rightarrow n = 2$, $n = 4 \rightarrow n = 2$ και $n = 3 \rightarrow n = 2$.



Το μήκος κύματος που αντιστοιχεί στη μετάπτωση $n = 3 \rightarrow n = 2$ είναι:
Α) 410 nm Β) 434 nm Γ) 486 nm Δ) 656 nm [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2023]

6. Ο κύριος κβαντικός αριθμός καθορίζει:
Α) το σχήμα του ηλεκτρονιακού νέφους
Β) την ιδιοπεριστροφή του ηλεκτρονίου
Γ) τον προσανατολισμό του ηλεκτρονιακού νέφους
Δ) το μέγεθος του ηλεκτρονιακού νέφους [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

7. Αν για ένα τροχιακό $m_\ell = 1$, τότε ο ℓ δεν μπορεί να πάρει την τιμή:
Α) 0 Β) 1 Γ) 0 ή 1 Δ) 2

8. Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός m_ℓ ενός ηλεκτρονίου σε τροχιακό 4f μπορεί:
Α) να πάρει οποιαδήποτε ακέραια τιμή μεταξύ −3 και +3
Β) να είναι ίσος με 4
Γ) να πάρει τις τιμές +1/2 ή −1/2
Δ) να πάρει οποιαδήποτε ακέραια τιμή μεταξύ 0 και 4

9. Το πλήθος των ατομικών τροχιακών στις στιβάδες L και M είναι αντίστοιχα:
Α) 4 και 9 Β) 4 και 10 Γ) 8 και 18 Δ) 4 και 8 [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

10. Ποια από τις τετράδες κβαντικών αριθμών (n, ℓ, m_ℓ, m_s) που ακολουθούν δεν είναι επιτρεπτή για ένα ηλεκτρόνιο σε ένα άτομο;
Α) (4, 2, 2, +1/2) Β) (4, 1, 0, −1/2)
Γ) (4, 2, 3, +1/2) Δ) (4, 3, 2, −1/2) [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

11. Ποιος τύπος ατομικού τροχιακού αντιστοιχεί στην τριάδα $n = 3$, $\ell = 0$ και $m_\ell = 0$; [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]
Α) $3p_x$ Β) $3p_y$ Γ) 3s Δ) $3p_z$

12. Ποιο από τα παρακάτω τροχιακά δεν μπορεί να υπάρχει;
Α) 5s Β) 3p Γ) 4f Δ) 2d [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

13. Ο ελάχιστος κύριος κβαντικός αριθμός (n) που μπορεί να έχει ένα ατομικό τροχιακό d είναι:
Α) $n = 1$ Β) $n = 2$ Γ) $n = 3$ Δ) $n = 4$

14. Πόσα τροχιακά υπάρχουν με $n = 3$ και επίσης $m_\ell = 1$;
Α) 1 Β) 2 Γ) 3 Δ) 4

15. Με βάση το συμβολισμό p_x προκύπτουν οι τιμές:
Α) του δευτερεύοντος κβαντικού αριθμού
Β) του μαγνητικού κβαντικού αριθμού
Γ) του αζιμουθιακού και του μαγνητικού κβαντικού αριθμού
Δ) του κύριου και του δευτερεύοντος κβαντικού αριθμού [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

16. Ο κβαντικός αριθμός ℓ καθορίζει:
Α) τον προσανατολισμό του ηλεκτρονιακού νέφους
Β) την ιδιοπεριστροφή του ηλεκτρονίου
Γ) το σχήμα του ηλεκτρονιακού νέφους
Δ) το μέγεθος του ηλεκτρονιακού νέφους [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

.....

.....

.....

17. Με βάση τις δυνατές τιμές των κβαντικών αριθμών n, ℓ και m_ℓ να εξηγήσετε γιατί η στιβάδα Ν αποτελείται από 16 τροχιακά.

……

……

……

……

18. Να χαρακτηρίσετε τις προτάσεις που ακολουθούν ως σωστές ή λανθασμένες.

Α) Τα τροχιακά με τον ίδιο κύριο κβαντικό αριθμό (n) συγκροτούν μια υποστιβάδα. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

Β) Η επίλυση της εξίσωσης Schrödinger οδηγεί στις κυματοσυναρτήσεις ψ, οι οποίες περιγράφουν την κατάσταση του ηλεκτρονίου με ορισμένη ενέργεια (E_n) και ονομάζονται ατομικά τροχιακά.

Γ) Σύμφωνα με την κβαντομηχανική, τα ηλεκτρόνια κινούνται σε κυκλικές τροχιές γύρω από τον πυρήνα του ατόμου. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

Δ) Αν ένα τροχιακό έχει $m_\ell = 0$, θα είναι οπωσδήποτε τροχιακό τύπου s.

Ε) Το τροχιακό p_x είναι αυτό για το οποίο ισχύει: $m_\ell = 1$.

ΣΤ) Η κυματική εξίσωση του Schrödinger για το άτομο του υδρογόνου συσχετίζει με μαθηματικό τρόπο τη σωματιδιακή και την κυματική συμπεριφορά του ηλεκτρονίου.

Ζ) Ο κβαντικός αριθμός του spin δε συμμετέχει στη διαμόρφωση της τιμής της ενέργειας του ηλεκτρονίου και κατά συνέπεια στο καθορισμό του ατομικού τροχιακού.

19. Να αναφέρετε τρεις ομοιότητες και δύο διαφορές ανάμεσα στα τροχιακά $2p_x$ και $2p_z$ ενός ατόμου υδρογόνου.

……

……

……

……

20. Το ηλεκτρόνιο ενός ατόμου υδρογόνου βρίσκεται στην στιβάδα Μ και μεταπίπτει διαδοχικά στη στιβάδα L και στη συνέχεια στην Κ. Κατά τις δύο αυτές μεταπτώσεις εκπέμπονται δύο φωτόνια με μήκη κύματος λ_1 και λ_2, αντίστοιχα. Να υπολογιστεί ο λόγος λ_1/λ_2.

……

……

……

……

……

……

……

……

……

……

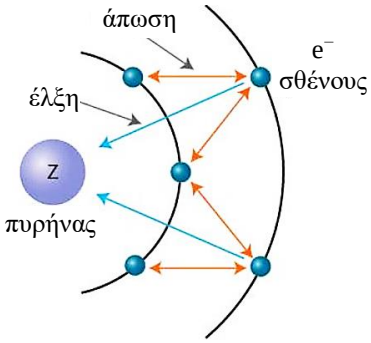
«Δεν έχει τόσο σημασία να δει κανείς ότι δεν έχουν δει οι άλλοι, αλλά το να σκεφτεί ότι δεν έχει σκεφτεί κανείς άλλος για κάτι που όλοι βλέπουν».
Erwin Schrodinger (1887-1961)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Αρχές Δόμησης Πολυηλεκτρονιακών Ατόμων

ΘΕΜΑΤΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Οι ενέργειες των υποστιβάδων στα πολυηλεκτρονιακά άτομα

Είδαμε ότι η κυματική εξίσωση του Schrödinger μπορεί να επιλυθεί επακριβώς μόνο για το άτομο του υδρογόνου ενώ στην περίπτωση των πολυηλεκτρονιακών ατόμων εφαρμόζονται πολύπλοκες προσεγγιστικές μέθοδοι. Στα άτομα αυτά, εκτός από την έλξη των ηλεκτρονίων από τον πυρήνα, εμφανίζεται και η άπωση μεταξύ των ηλεκτρονίων. Αν και προκύπτει ότι τα τροχιακά είναι του ίδιου τύπου με τα τροχιακά του ατόμου του υδρογόνου, στα πολυηλεκτρονιακά άτομα εμφανίζονται δύο σημαντικές διαφοροποιήσεις:



- Οι ελκτικές δυνάμεις από τον πυρήνα για ένα δοσμένο ηλεκτρόνιο αυξάνονται καθώς αυξάνεται το φορτίο του πυρήνα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι ενέργειες όλων των τροχιακών να μειώνονται με την αύξηση του ατομικού αριθμού Z, να λαμβάνουν δηλαδή όλο και πιο αρνητικές τιμές.
- Οι ενέργειες των υποστιβάδων μίας στιβάδας εξαρτώνται και από το είδος τους, δηλαδή από τον δευτερεύοντα κβαντικό αριθμό ℓ, οπότε οι ενέργειες των υποστιβάδων της ίδιας στιβάδας δεν είναι πια ίσες. Μάλιστα, σε μια δοσμένη στιβάδα (δοσμένος n), όσο μεγαλώνει η τιμή του ℓ, τόσο μεγαλώνει και η ενέργεια της υποστιβάδας. Για παράδειγμα στην στιβάδα M ($n = 3$) ισχύει: $E_{3s} < E_{3p} < E_{3d}$. Έτσι, συμπεραίνουμε ότι:

Η τιμή του ℓ αποτελεί μέτρο της άπωσης μεταξύ των ηλεκτρονίων.

Το άτομο του Η και τα υδρογονοειδή ιόντα διαθέτουν ένα μόνο ηλεκτρόνιο, με αποτέλεσμα να μην εμφανίζονται ηλεκτρονιακές απώσεις και ο δευτερεύοντας κβαντικός αριθμός (ℓ) δεν επηρεάζει την ενέργεια των τροχιακών της ίδιας στιβάδας. Στα πολυηλεκτρονιακά άτομα οι απώσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων έχουν ως αποτέλεσμα την ενεργειακή διαφοροποίηση των υποστιβάδων της ίδιας στιβάδας.

Η δυσκολία της επίλυσης της εξίσωσης Schrödinger στα πολυηλεκτρονιακά άτομα οφείλεται στην παρουσία των όρων που σχετίζονται με τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων.

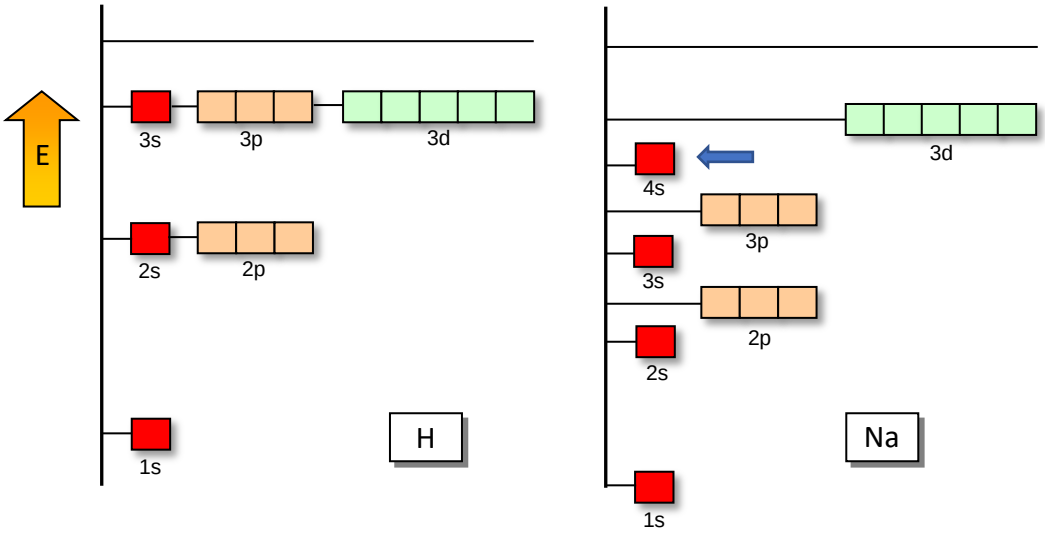
Όσο αυξάνεται η τιμή του ℓ αυξάνεται η ενέργεια της υποστιβάδας μιας στιβάδας.

2. Σύγκριση των ενεργειών των διαφόρων υποστιβάδων

Λόγω των ηλεκτρονιακών απώσεων, τα ηλεκτρόνια σε εσωτερικά τροχιακά (πιο κοντά στον πυρήνα) ελαττώνουν την ελκτική επίδραση του πυρήνα σε ένα ηλεκτρόνιο, που βρίσκεται σε τροχιακό μακρύτερα από τον πυρήνα. Η αποτελεσματικότητα της προστασίας από την έλξη του πυρήνα ενός συγκεκριμένου ηλεκτρονίου από τα εσωτερικά ηλεκτρόνια εξαρτάται από το είδος του τροχιακού που βρίσκεται το εν λόγω ηλεκτρόνιο. Ηλεκτρόνιο σε τροχιακό 2s «σπαταλά» περισσότερο χρόνο κοντά στον πυρήνα από ότι ηλεκτρόνιο σε τροχιακό 2p. Άρα, το ηλεκτρόνιο σε τροχιακό 2s προστατεύεται λιγότερο αποτελεσματικά από την έλξη του πυρήνα σε σχέση με το ηλεκτρόνιο σε τροχιακό 2p. Αποτέλεσμα; Εμφανίζεται ενεργειακή διάσχιση μεταξύ των τροχιακών 2s και 2p.

Γενικότερα, στα πολυηλεκτρονιακά άτομα οι ενέργειες των υποστιβάδων μιας δοσμένης στιβάδας ακολουθεί τη σειρά: s < p < d < f, δηλαδή ακολουθεί την αύξηση του δευτερεύοντα κβαντικού αριθμού. Έτσι για παράδειγμα για τις υποστιβάδες της στιβάδας M ($n = 3$) ισχύει η εξής ενεργειακή σειρά: $E_{3s} < E_{3p} < E_{3d}$.

Σε κάποιες περιπτώσεις, παρατηρείται απόκλιση από τη διαδοχική σειρά των στιβάδων καθώς υπάρχει περίπτωση μία υποστιβάδα με μικρότερο n να παρουσιάζει μεγαλύτερη ενέργεια από μία υποστιβάδα με μεγαλύτερο n. Θα φανεί καλύτερα στα διαγράμματα που ακολουθούν τι ακριβώς εννοούμε.



Σχήμα 1. *Συγκριτικό διάγραμμα των διαφόρων υποστιβάδων για το άτομο του υδρογόνου (αριστερά) και ένα πολυηλεκτρονιακό άτομο, π.χ. το άτομο του νατρίου (δεξιά). Στο άτομο του υδρογόνου οι υποστιβάδας της ίδιας στιβάδας έχουν την ίδια ενέργεια. Στο πολυηλεκτρονιακό άτομο οι υποστιβάδας της ίδιας στιβάδας δεν έχουν πια την ίδια ενέργεια, καθώς όσο αυξάνεται ο ℓ αυξάνεται και η ενέργεια της υποστιβάδας.*

3. Οι αρχές δόμησης στα πολυηλεκτρονιακά άτομα (aufbau)

aufbau: Γερμανική λέξη που σημαίνει δόμηση (κατασκευή).

Σε ένα πολυηλεκτρονιακό άτομο τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τα διάφορα τροχιακά που όπως και στην περίπτωση του ατόμου του υδρογόνου οργανώνονται σε υποστιβάδες και σε στιβάδες. Η συμπλήρωση των τροχιακών με ηλεκτρόνια αναφέρεται ως ηλεκτρονιακή δόμηση και ακολουθεί τους εξής κανόνες (αρχές), που αναπτύσσονται στη συνέχεια:

- Απαγορευτική αρχή του Pauli.
- Αρχή της ελάχιστης ενέργειας.
- Κανόνας του Hund.

4. Η απαγορευτική αρχή του Pauli

Το 1926 ο Αυστριακός φυσικός Wolfgang Pauli πρότεινε το εξής:

«Είναι αδύνατο να υπάρχουν στο ίδιο άτομο δύο ηλεκτρόνια με ίδια τετράδα κβαντικών αριθμών (n, ℓ, m_ℓ, m_s)».

Ξέρουμε ότι οι τρεις πρώτοι κβαντικοί n, ℓ και m_ℓ καθορίζουν ένα συγκεκριμένο τροχιακό. Δύο ηλεκτρόνια ενός τροχιακού έχουν τους τρεις αυτούς κβαντικούς αριθμούς ίδιους, οπότε σύμφωνα με την απαγορευτική αρχή του Pauli θα πρέπει να διαφέρουν στον τέταρτο κβαντικό αριθμό του spin, m_s. Επειδή οι δυνατές τιμές του m_s είναι μόνο δύο (1/2, −1/2) συμπεραίνουμε ότι:

Ένα τροχιακό μπορεί να είναι κενό ή να διαθέτει ένα μόνο ηλεκτρόνιο ή και δύο ηλεκτρόνια αλλά με αντιπαράλληλο spin. Αν παραστήσουμε με (↑) και (↓) τα ηλεκτρόνια με spin +1/2 και −1/2 οι δυνατές δομές για ένα συγκεκριμένο τροχιακό, σύμφωνα με την απαγορευτική αρχή του Pauli είναι:


πλήρες τροχιακό


ημισυμπληρωμένο


κενό τροχιακό

«Μόνο δύο ηλεκτρόνια μπορούν να καταλάβουν το ίδιο τροχιακό και τα δύο αυτά ηλεκτρόνια θα πρέπει να έχουν αντίθετο spin».

Σύμφωνα με την απαγορευτική αρχή του Pauli μπορούμε να προσδιορίσουμε το μέγιστο αριθμό των ηλεκτρονίων σε μία οποιαδήποτε υποστιβάδα, s, p, d, f κτλ. Έτσι μία υποστιβάδα τύπου p (2p, 3p, 4p κτλ.) που αποτελείται από τρία τροχιακά, θα «χωράει» το πολύ $3 \cdot 2 = 6$ ηλεκτρόνια. Ανάλογα, μία d υποστιβάδα «χωράει» 10 ηλεκτρόνια, μία f υποστιβάδα 14 ηλεκτρόνια, ενώ μία υποστιβάδα τύπου s «χωράει» δύο μόνο ηλεκτρόνια, καθώς διαθέτει ένα μόνο τροχιακό.

Τελικά, με βάση την απαγορευτική αρχή του Pauli μπορούμε να προσδιορίσουμε το μέγιστο αριθμό των ηλεκτρονίων σε ένα τροχιακό, σε μία υποστιβάδα και τελικά σε μία στιβάδα, σύμφωνα με τον πίνακα που ακολουθεί:

ΣΤΙΒΑΔΑ	**ΤΡΟΧΙΑΚΑ**		**ΠΛΗΘΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ**	
	είδος	**πλήθος**	**υποστιβάδας**	**στιβάδας**
K	1s	1	2	**2**
L	2s 2p	1 3	2 6	**8**
M	3s 3p 3d	1 3 5	2 6 10	**18**
N	4s 4p 4d 4f	1 3 5 7	2 6 10 14	**32**

Παρατηρούμε ότι ο μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων σε μία στιβάδα ακολουθεί τον τύπο $2n^2$, όπου n ο κύριος κβαντικός αριθμός της στιβάδας.

5. Η αρχή της ελάχιστης ενέργειας

Αναφέραμε ήδη ότι στα πολυηλεκτρονιακά άτομα οι ενέργειες των υποστιβάδων εξαρτώνται και τον δευτερεύοντα κβαντικό αριθμό ℓ.

Έχει διαπιστωθεί ότι ανάμεσα σε δύο υποστιβάδες, τη χαμηλότερη ενέργεια έχει αυτή με το μικρότερο άθροισμα $(n + \ell)$. Με βάση τον κανόνα αυτό έχουμε π.χ.:

Για την 4s: $n_1 + \ell_1 = 4 + 0 = 4$
Για την 3d: $n_2 + \ell_2 = 3 + 2 = 5 > 4 \Rightarrow E_{4s} < E_{3d}$

Στην περίπτωση που για δύο υποστιβάδες ισχύει: $n_1 + \ell_1 = n_2 + \ell_2$, τη μικρότερη ενέργεια έχει αυτή με το μικρότερο n, καθώς η έλξη από τον πυρήνα είναι περισσότερο σημαντικός παράγοντας σε σχέση με τις απώσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων. Π.χ.:

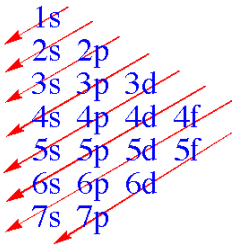
$E_{4s} > E_{3p}$ γιατί $n_2 < n_1$

Για την 4s: $n_1 + \ell_1 = 4 + 0 = 4$
Για την 3p: $n_2 + \ell_2 = 3 + 1 = 4$

Γενικά, κατά την πλήρωση με ηλεκτρόνια των τροχιακών ενός πολυηλεκτρονιακού ατόμου ακολουθείται η αρχή της ελάχιστης ενέργειας, σύμφωνα με την οποία:

«Κατά την ηλεκτρονιακή δόμηση ενός πολυηλεκτρονιακού ατόμου, τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τροχιακά με τη μικρότερη ενέργεια, ώστε να αποκτήσουν τη μεγαλύτερη σταθερότητα στη θεμελιώδη τους κατάσταση».

Με βάση τον κανόνα ($n + \ell$), η σειρά πλήρωσης των υποστιβάδων απομνημονεύεται εύκολα σύμφωνα με το διπλανό διάγραμμα. Βλέπουμε π.χ. ότι μετά την συμπλήρωση της υποστιβάδας 3p (με 6 ηλεκτρόνια) συμπληρώνεται η υποστιβάδα 4s (που έχει μικρότερη ενέργεια) και μετά η 3d. Με άλλα λόγια, η εισαγωγή ηλεκτρονίων στη στιβάδα N ($n = 4$) αρχίζει προτού συμπληρωθεί η στιβάδα M ($n = 3$)!



Το διάγραμμα αυτό αναφέρεται στη βιβλιογραφία και ως κανόνας του Madelung.

6. Ο κανόνας του Hund

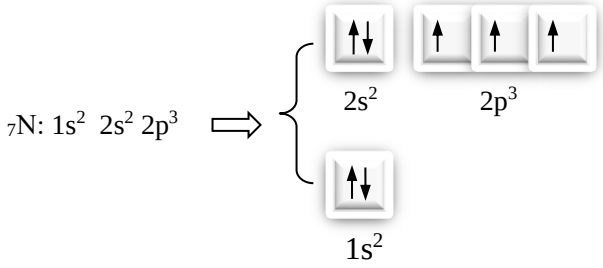
Σύμφωνα με τον εμπειρικό κανόνα του Hund (ή κανόνας της μέγιστης πολλαπλότητας) που διατυπώθηκε το 1927:

«Ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν τροχιακά της ίδιας ενέργειας (της ίδιας υποστιβάδας), έχουν κατά προτίμηση παράλληλα spin».



Friedrich Hund (1896 - 1997). Γερμανός θεωρητικός φυσικός.

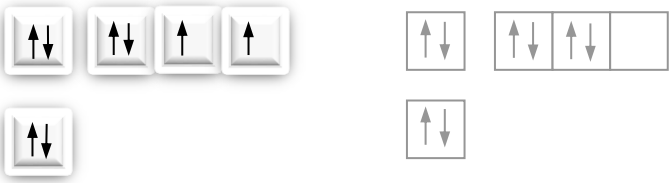
Έτσι, σε μία υποστιβάδα πρώτα καταλαμβάνονται όλα τα τροχιακά της από ένα ηλεκτρόνιο με παράλληλα spin και στη συνέχεια, αν υπάρχουν διαθέσιμα ηλεκτρόνια, θα αρχίσουν να δημιουργούνται ζεύγη ηλεκτρονίων με αντιπαράλληλα spin. Π.χ. στην ηλεκτρονιακή δομή του $_7$N μετά την συμπλήρωση του τροχιακού 1s και του τροχιακού 2s αρχίζει η συμπλήρωση της 2p υποστιβάδας, που αποτελείται από τρία τροχιακά της ίδιας ενέργειας. Τα τρία ηλεκτρόνια κατανέμονται στα τροχιακά αυτά «κατά μόνας» με παράλληλα spin:



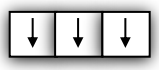
Με βάση τον κανόνα του Hund, η ηλεκτρονιακή δομή του $_7$N γράφεται αναλυτικότερα ως εξής:
$1s^2\ 2s^2\ 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$.

Η εφαρμογή του κανόνα του Hund εξασφαλίζει το μέγιστο άθροισμα κβαντικών αριθμών spin, π.χ. στην περίπτωση του $_7$N: 1/2 + 1/2 + 1/2 = 3/2. Σε μία πιο πρακτική θεώρηση, το 1ο ηλεκτρόνιο σε μία υποστιβάδα μπορεί είτε να έχει «spin-up» (↑) είτε «spin-down» (↓), το 2ο ηλεκτρόνιο όμως που θα καταλάβει ένα άλλο τροχιακό της υποστιβάδας θα πρέπει να έχει το ίδιο spin.

Ας δούμε τώρα το άτομο του $_8$O: $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$. Οι ηλεκτρονιακές δομές που εμφανίζονται στα παρακάτω διαγράμματα είναι δεκτές με βάση την απαγορευτική του Pauli, όμως **μόνο η αριστερή** είναι και σύμφωνη και με τον κανόνα του Hund:



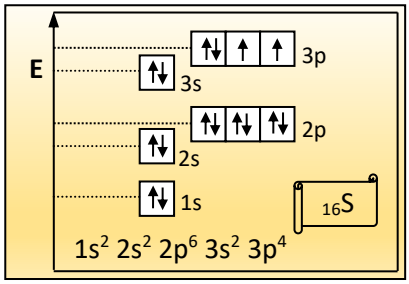
Η εξήγηση που δίνεται για τον κανόνα του Hund είναι ότι τα ηλεκτρόνια φέρουν ομώνυμο φορτίο και επομένως απωθούνται. Όταν, επομένως, ψάχνουν για τροχιακά της ίδιας ενέργειας προτιμούν να καταλάβουν άδειο τροχιακό, παρά να «συγκατοικήσουν» με άλλο ηλεκτρόνιο (με αντιπαράλληλο spin). Η διάταξη αυτή εξασφαλίζει τη μικρότερη ενέργεια στο σύστημα. Να σημειωθεί ότι μία δομή της μορφής,



είναι επίσης σύμφωνη με τον κανόνα του Hund.

7. Η διαδικασία της ηλεκτρονιακής δόμησης

Με βάση τους τρεις κανόνες της ηλεκτρονιακής δόμησης μπορούμε να γράψουμε τις ηλεκτρονιακές δομές των διαφόρων ατόμων στη θεμελιώδη τους κατάσταση. Ας θεωρήσουμε π.χ. την περίπτωση του $_{16}$S. Τοποθετούμε κατά σειρά και με βάση τη σειρά πλήρωσης: 2 e^- στην υποστιβάδα 1s, 2 e^- στην 2s, 6 e^- στην υποστιβάδα 2p, 2e^- στην 3s και 4e^- στην 3p (η τελευταία υποστιβάδα δεν συμπληρώνεται, καθώς δεν υπάρχουν διαθέσιμα ηλεκτρόνια). Έτσι η ηλεκτρονιακή δομή του $_{16}$S έχει ως εξής: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4$ (δομή στιβάδων, $K^2\ L^8\ M^6$). Η δομή αυτή απεικονίζεται στο διάγραμμα που ακολουθεί:



Εναλλακτικά, μπορούμε να γράψουμε τη δομή ενός ατόμου με βάση το προηγούμενό του ευγενές αέριο και τις επιπλέον υποστιβάδες που διαθέτει:

$_{16}$S: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4$ ή $[_{10}Ne]\ 3s^2\ 3p^4$
$_{28}$Ni: $1s^2\ 2s^2 2p^6\ 3s^2 3p^6\ 3d^8\ 4s^2$ ή $[_{18}Ar]\ 3d^8\ 4s^2$

Αν σε ένα πολυηλεκτρονιακό άτομο μας ζητούν να συγκρίνουμε τις ενέργειες των διαφόρων υποστιβάδων μετά την πλήρωση, θα πρέπει να λάβουμε υπόψη μας ότι η ενέργεια της εξωτερικής στιβάδας είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια οποιασδήποτε εσωτερικής.

Θα παρατηρήσατε ότι στη δομή αυτή γράψαμε την υποστιβάδα 3d πριν την 4s παρότι συμπληρώνεται μετά. Πραγματικά, όταν η 4s συμπληρωθεί και αρχίζει η συμπλήρωση της 3d, η 4s αποκτά υψηλότερη ενέργεια, καθώς η ενέργεια της εξωτερικής στιβάδας είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια οποιασδήποτε εσωτερικής. Έτσι, π.χ. στο άτομο του $_{22}$Ti με δομή: $[_{18}Ar]\ 3d^2\ 4s^2$ η ενέργεια των ηλεκτρονίων της υποστιβάδας 4s είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια των ηλεκτρονίων της 3d (άσχετα αν το τελευταίο ηλεκτρόνιο «μπήκε» στην υποστιβάδα 3d, σύμφωνα με τη σειρά πλήρωσης των υποστιβάδων!). Απόδειξη; Δείτε τη επόμενη παράγραφο για την ηλεκτρονιακή δομή των κατιόντων.

8. Ηλεκτρονιακές δομές κατιόντων και ανιόντων

Η ερώτηση της ημέρας: Ποια η ηλεκτρονιακή δομή του ιόντος Mg^{2+};

Γενικά, οι ηλεκτρονιακές δομές των κατιόντων προκύπτουν από τα αντίστοιχα άτομα με αφαίρεση ηλεκτρονίων από την τελευταία υποστιβάδα που διαθέτει ηλεκτρόνια. Έτσι, π.χ. η ηλεκτρονιακή δομή του $_{11}$Na είναι $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$, ενώ του $_{11}Na^+$ είναι $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ (αφαίρεση ηλεκτρονίου από την υποστιβάδα 3s). Για να δούμε όμως τι συμβαίνει με τα άτομα που συμπληρώνουν μία d υποστιβάδα.

Κατά τη διαδικασία της δόμησης η υποστιβάδα 4s βρίσκεται χαμηλότερα ενεργειακά από την 3d και για το λόγο αυτό συμπληρώνεται κατά προτεραιότητα. Όμως στα άτομα με ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια στην 3d, η 4s αποκτά μεγαλύτερη ενέργεια μετά την πλήρωση, οπότε η αποβολή ηλεκτρονίων γίνεται από την υποστιβάδα αυτή. Δηλαδή:

Κατά το σχηματισμό ενός κατιόντος, «αποσπώνται» ηλεκτρόνια κατά προτεραιότητα από στιβάδες με το μεγαλύτερο κύριο κβαντικό αριθμό (ηλεκτρόνια εξωτερικής στιβάδας ή ηλεκτρόνια σθένους).

Παραδείγματα

$_{22}Ti$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2 3p^6 3d^2\ 4s^2$ $_{26}Fe$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^6\ 4s^2$

$_{22}Ti^{2+}$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^2$ $_{26}Fe^{2+}$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^6$

$_{22}Ti^{3+}$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^1$ $_{26}Fe^{3+}$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5$

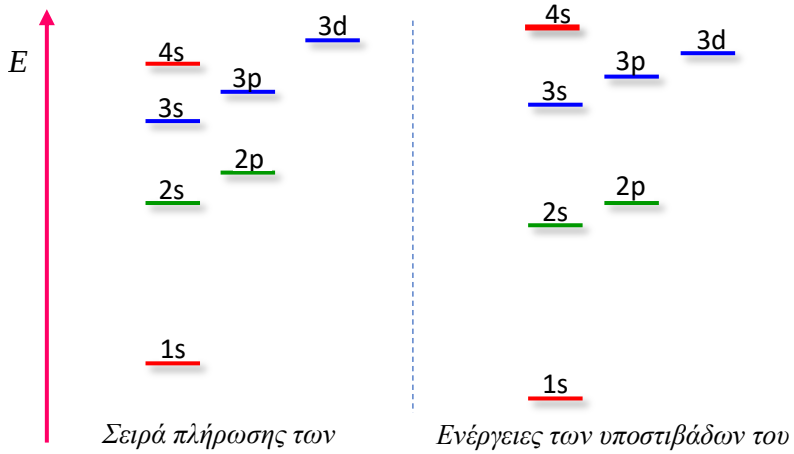
Γενικά, ως ηλεκτρόνια σθένους χαρακτηρίζουμε όλα τα ηλεκτρόνια των υποστιβάδων με το μεγαλύτερο κύριο κβαντικό αριθμό και είναι υπεύθυνα και για το σχηματισμό των χημικών δεσμών. Π.χ. το $_9F$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$ διαθέτει 7 ηλεκτρόνια σθένους. Σε κάποιες περιπτώσεις στο σχηματισμό δεσμών συμμετέχουν και «εσωτερικά» ηλεκτρόνια, π.χ. τα ηλεκτρόνια d υποστιβάδων στα στοιχεία μετάπτωσης, αλλά με την περίπτωση αυτή δε θα ασχοληθούμε.

Ανιόντα σχηματίζουν βασικά τα αμέταλλα που, όπως θα δούμε, συμπληρώνουν μία p υποστιβάδα. Κατά το σχηματισμό, λοιπόν, ενός ανιόντος γενικά προστίθενται ηλεκτρόνια σε υποστιβάδα τύπου *p* (μέχρι και τη συμπλήρωσή της). Π.χ.:

$_8O$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^4 \Rightarrow {}_8O^{2-}$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$

9. Ενέργειες των υποστιβάδων ενός ατόμου

Στις αρχές της ηλεκτρονιακής δόμησης των ατόμων (aufbau) είδαμε τη σειρά πλήρωσης των υποστιβάδων, σύμφωνα με την οποία η 4s συμπληρώνεται πριν από την 3d. Όμως, η ηλεκτρονιακή δομή π.χ. του Fe γράφεται $_{26}Fe$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^6\ 4s^2$. Γιατί; Ένας λόγος είναι για να εμφανίσουμε τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας, που είναι αυτά τα οποία αποχωρούν πρώτα κατά το σχηματισμό του κατιόντος. Ένας λόγος είναι επίσης, ότι η σειρά πλήρωσης δεν είναι ίδια με την ενεργειακή σειρά μετά την πλήρωση του ατόμου. Έτσι, π.χ. με την εισαγωγή έστω και ενός ηλεκτρονίου στην 3d υποστιβάδα αυτή αποκτά μικρότερη ενέργεια από την 4s:



Σειρά πλήρωσης των υποστιβάδων (aufbau) *Ενέργειες των υποστιβάδων του ατόμου μετά την πλήρωση*

10. Αποκλίσεις από τη σειρά πλήρωσης των υποστιβάδων

Η ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων $_{24}Cr$ και $_{29}Cu$ έχει ως εξής:

$_{24}Cr$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5\ 4s^1$ $_{29}Cu$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^1$

Σύμφωνα με τη σειρά πλήρωσης των υποστιβάδων το $_{24}Cr$ θα έπρεπε να είχε ηλεκτρονιακή δομή στη θεμελιώδη κατάσταση $[_{18}Ar]\ 3d^4\ 4s^2$. Όμως, αντί για τη δομή αυτή η θεμελιώδης κατάσταση είναι $[_{18}Ar]\ 3d^5\ 4s^1$. Ανάλογη διαφοροποίηση εμφανίζει και ο χαλκός, που από αναμενόμενη δομή $[_{18}Ar]\ 3d^9\ 4s^2$ εμφανίζει τελικά τη δομή $[_{18}Ar]\ 3d^{10}\ 4s^1$. Οι εξαιρέσεις αυτές εξηγούνται με την ειδική σταθερότητα που εμφανίζει η ημισυμπληρωμένη (d^5) και η συμπληρωμένη (d^{10}) υποστιβάδα 3d, αλλά και από το γεγονός ότι η διαφορά ενέργειας ανάμεσα στην 3d και στην 4s είναι μικρή.

Ανάλογες αποκλίσεις παρατηρούνται και σε άλλες περιπτώσεις, ιδιαίτερα σε στοιχεία που συμπληρώνουν υποστιβάδες τύπου f.



Τεστ φλόγας. Μικρή ποσότητα Na(s) θερμαίνεται σε λύχνο Bunsen. Στη θεμελιώδη κατάσταση το $_{11}$Na έχει δομή $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$. Με τη θέρμανση τα ηλεκτρόνια απορροφούν ενέργεια και μεταβαίνουν σε υποστιβάδες ανώτερης ενέργειας (διεγερμένες καταστάσεις). Το χαρακτηριστικό κίτρινο χρώμα στο τεστ φλόγας του Na αποδίδεται στην μετάπτωση του ηλεκτρονίου από την υποστιβάδα 3p στην υποστιβάδα 3s.

11. Θεμελιώδεις, διεγερμένες και αδύνατες καταστάσεις

Για το άτομο του $_9$F με βάση τις αρχές της ηλεκτρονιακής δόμησης προκύπτει η ηλεκτρονιακή δομή: $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$ (**θεμελιώδης** κατάσταση που εξασφαλίζει τη μικρότερη ενέργεια στο σύστημα και τη μεγαλύτερη σταθερότητα. Κάθε άλλη κατάσταση που δεν υπακούει στην αρχή της ελάχιστης ενέργειας, αλλά είναι συμβατή με την απαγορευτική αρχή του Pauli και με τον κανόνα του Hund λέγεται **διεγερμένη** κατάσταση και μπορεί να προκύψει π.χ. με απορρόφηση φωτονίου κατάλληλης συχνότητας (ν). Π.χ. η δομή $1s^2\ 2s^1\ 2p^6$ αντιστοιχεί σε διεγερμένη κατάσταση ενός ατόμου $_9$F:

$$F(1s^2\ 2s^2\ 2p^5) + h\nu \rightarrow F(1s^2\ 2s^1\ 2p^6)$$

Τέλος, μία κατάσταση η οποία δεν είναι συμβατή με την απαγορευτική αρχή του Pauli ή/και με τον κανόνα του Hund είναι **αδύνατη** κατάσταση, π.χ. η δομή $_9$F: $1s^2\ 2p^7$ είναι αδύνατη καθώς παραβιάζει την απαγορευτική αρχή του Pauli. Η δομή,



$1s^2$ $2p^2$

είναι επίσης **αδύνατη**, καθώς παραβιάζει τον κανόνα του Hund.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΡΩΤΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΩΝ

1. Να αναφερθούν τρεις ομοιότητες και τρεις διαφορές ανάμεσα στις υποστιβάδες ενός ατόμου υδρογόνου και ενός πολυηλεκτρονιακού ατόμου.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Ομοιότητες: Και στις δύο περιπτώσεις οι ενέργειες των υποστιβάδων είναι i. αρνητικές, ii. κβαντισμένες και iii. έχουν τον ίδιο συμβολισμό ανάλογα με τις τιμές των κβαντικών αριθμών n και ℓ.

Διαφορές: Οι ενέργειες των υποστιβάδων σε ένα πολυηλεκτρονιακό άτομο i. έχουν πιο αρνητικές τιμές, λόγω του μεγαλύτερου πυρηνικού φορτίου, ii. έχουν διαφορετική ενέργεια ακόμα και όταν ανήκουν στην ίδια στιβάδα (ενώ στο άτομο του Η έχουν την ίδια ενέργεια όταν ανήκουν στην ίδια στιβάδα) και iii. εξαρτώνται από τις τιμές των κβαντικών αριθμών n και ℓ ενώ στο άτομο του Η μόνο από την τιμή του n.

2. Θεωρούμε την υποστιβάδα 2p **ενός πολυηλεκτρονιακού ατόμου.**
α) i. Ποιοι κβαντικοί αριθμοί περιγράφουν την υποστιβάδα 2p**; ii. Από πόσα τροχιακά αποτελείται; iii. Ποιες τριάδες κβαντικών αριθμών αντιστοιχούν στα τροχιακά αυτά;**
β) i. Ποιος ο μέγιστος αριθμός των ηλεκτρονίων που διαθέτει η υποστιβάδα αυτή;
ii. Ποιες τετράδες κβαντικών αριθμών αντιστοιχούν στα ηλεκτρόνια αυτά;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) i. $n = 2$, $\ell = 1$. ii. Οι δυνατές τιμές του m_ℓ είναι: −1, 0, 1 και επομένως η υποστιβάδα 2p αποτελείται από τρία τροχιακά. iii. (2,1,−1), (2,1,0) και (2,1,1).

β) i. Σύμφωνα με την απαγορευτική αρχή του Pauli, κάθε τροχιακό διαθέτει δύο το πολύ ηλεκτρόνια και επομένως στην υποστιβάδα 2p αντιστοιχούν το πολύ 6 ηλεκτρόνια.

ii. (2,1,−1,+1/2), (2,1,−1,−1/2), (2,1,0,+1/2), (2,1,0,−1/2), (2,1,1,+1/2), (2,1,1,−1/2).

3. Να περιγράψετε με βάση τους τέσσερις κβαντικούς αριθμούς τα δέκα ηλεκτρόνια του $_{10}$Ne.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Η ηλεκτρονιακή δομή του $_{10}$Ne στη θεμελιώδη κατάσταση είναι: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$. Για τα δύο 1s ηλεκτρόνια οι τετράδες των κβαντικών αριθμών είναι: (1,0,0,+1/2), (1,0,0,−1/2). Για τα δύο 2s ηλεκτρόνια έχουμε τις εξής τετράδες: (2,0,0,+1/2), (2,0,0,−1/2).
Για τα $2p^6$ ηλεκτρόνια: (2,1,1,+1/2), (2,1,1,−1/2), (2,1,−1,1/2), (2,1,−1,−1/2), (2,1,0,1/2), (2,1,0,−1/2).

4. Ποιος είναι ο μικρότερος ατομικός αριθμός (*Z*) στοιχείου, που περιέχει:
α) Τέσσερα συνολικά s **ηλεκτρόνια. β) Επτά συνολικά** p **ηλεκτρόνια.**
γ) Δώδεκα συνολικά d **ηλεκτρόνια. δ) Ένα ζεύγος ηλεκτρονίων σε** p **υποστιβάδα.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) $\underline{1s^2}\ \underline{2s^2}$ ($Z = 4$).

β) $1s^2\ 2s^2\ \underline{2p^6}\ 3s^2\ \underline{3p^1}$ ($Z = 13$).

γ) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ \underline{3d^{10}}\ 4s^2\ 4p^6\ \underline{4d^2}\ 5s^2$ ($Z = 40$).

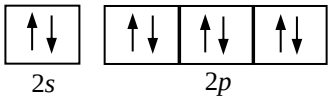
δ) Σύμφωνα με τον κανόνα του Hund, για να υπάρχει ένα ζεύγος ηλεκτρονίων σε p υποστιβάδα αυτή θα πρέπει να έχει δομή p^4, καθώς στις δομές p^3, p^2 ή p^1 αντιστοιχούν μόνο μονήρη (ασύζευκτα) ηλεκτρόνια. Επομένως, για να υπάρχει ένα ζεύγος ηλεκτρονίων σε p υποστιβάδα η ηλεκτρονιακή δομή θα πρέπει να είναι: $1s^2\ 2s^2\ \underline{2p^4}$ ($Z = 8$).

5. Ποιος ο μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων σε πολυηλεκτρονιακό άτομο, στη θεμελιώδη του κατάσταση, με:
α) $n = 2$**, β)** $n = 2$, $m_s = -1/2$ **, γ)** $n = 4$, $\ell = 4$, $m_\ell = 3$, **δ)** $n = 3$, $\ell = 2$
ε) $\ell = 0$, $m_s = +1/2$**, στ)** $n = 3$, $m_\ell = 0$.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Στη στιβάδα L ($n = 2$) υπάρχουν το πολύ $2 \cdot 2^2 = 8$ ηλεκτρόνια.

β) Από το διάγραμμα τροχιακών για την στιβάδα με $n = 2$, έχουμε:



Παρατηρούμε ότι από τα 8 το πολύ ηλεκτρόνια που μπορεί να βρίσκονται στην στιβάδα L μόνο 4, διαθέτουν και $m_s = -1/2$.

γ) Κανένα ηλεκτρόνιο δεν μπορεί να έχει $n = 4$ και $\ell = 4$ καθώς ο δευτερεύων κβαντικός αριθμός ℓ παίρνει τιμές μέχρι $(n - 1)$ και όχι τιμή ίση με n.

δ) Στους κβαντικούς αριθμούς $n = 3$ και $\ell = 2$ αντιστοιχούν τα 3d τροχιακά που είναι 5 και διαθέτουν το πολύ 10 ηλεκτρόνια.

ε) Το πολύ 7 ηλεκτρόνια. Τα γνωστά στοιχεία έχουν το πολύ 7 υποστιβάδες τύπου s (από 1s μέχρι 7s), οπότε σε αυτές θα περιέχονται συνολικά $2 \cdot 7 = 14$ ηλεκτρόνια το πολύ από τα οποία τα μισά έχουν $m_s = +1/2$.

στ) Η στιβάδα με $n = 3$ (στιβάδα M) διαθέτει τις υποστιβάδες 3s, 3p και 3d. Στη υποστιβάδα 3s, $\ell = 0$ και άρα $m_\ell = 0$. Στη υποστιβάδα 3p, $\ell = 1$ και άρα $m_\ell = -1, 0, 1$. Στη υποστιβάδα 3d, $\ell = 2$ και άρα $m_\ell = -2, -1, 0, 1, 2$. Επομένως, η στιβάδα M διαθέτει τρία τροχιακά με $m_\ell = 0$, τα οποία διαθέτουν 6 το πολύ ηλεκτρόνια.



6. Οι κονσέρβες τροφίμων κατασκευάζονται από κράματα μετάλλων όπως το αργίλιο ($_{13}$Al) και ο σίδηρος ($_{26}$Fe).
α) Να γράψετε την ηλεκτρονιακή δομή (κατανομή ηλεκτρονίων σε υποστιβάδες) των ατόμων του Fe **και του** Al **στη θεμελιώδη κατάσταση.**
β) Στη θεμελιώδη κατάσταση, πόσα ηλεκτρόνια του Fe **έχουν** $\ell = 0$**;**
γ) Στη θεμελιώδη κατάσταση, πόσα ηλεκτρόνια του Al^{3+} **έχουν** $m_\ell = -1$**;**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ
α) Σύμφωνα με τους κανόνες τις ηλεκτρονιακής δόμησης προκύπτουν οι δομές:
$_{13}$Al: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^1$, $_{26}$Fe: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^6\ 4s^2$.

β) Ηλεκτρόνια με $\ell = 0$ είναι τα ηλεκτρόνια σε s υποστιβάδες και στην περίπτωση του Fe είναι 2 + 2 + 2 + 2 = 8 ηλεκτρόνια.

γ) Το $_{13}Al^{3+}$ έχει χάσει τρία ηλεκτρόνια και επομένως η δομή του είναι $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$. Στη δομή αυτή $m_\ell = -1$ διαθέτει ένα από τα τρία τραχιακά της 2p υποστιβάδας, το $2p_y$, που διαθέτει δύο ηλεκτρόνια.

7. Ποια είναι η ηλεκτρονιακή δομή των ιόντων που ακολουθούν στη θεμελιώδη κατάσταση; α) $_3Li^{2+}$**, β)** $_1H^-$**, γ)** $_{19}K^+$**, δ)** $_{34}Se^{2-}$**, ε)** $_{48}Cd^{2+}$**.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ
α) $1s^1$. Το $_3Li^{2+}$ διαθέτει ένα μόνο ηλεκτρόνιο, καθώς έχει χάσει τα υπόλοιπα δύο.

β) Το $_1H^-$ διαθέτει 2 e. Η ηλεκτρονιακή του δομή είναι: $1s^2$.

γ) $_{19}K^+$ (18 e): $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ \ 3s^2\ 3p^6$ (έχει χάσει το ηλεκτρόνιο 4s).

δ) $_{34}Se^{2-}$ (36 e): $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ \ 4p^6$.

ε) Το άτομο του $_{48}$Cd διαθέτει 48 e και δομή: $1s^2\ \ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 5s^2$. Χάνοντας τα δύο e− της εξωτερικής στιβάδας, σχηματίζεται το κατιόν Cd^{2+} με 46 e− και δομή: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ \ 4p^6\ 4d^{10}$.

8. Να γράψετε την ηλεκτρονιακή δομή στη θεμελιώδη κατάσταση, α) των ατόμων $_{24}$Cr **και** $_{29}$Cu**, και β) των ιόντων** Cu^+, Cu^{2+}, Cr^{3+}, Cr^{6+}. **Να σημειώσετε τον αριθμό των μονήρων (ασύζευκτων) ηλεκτρονίων σε κάθε περίπτωση.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ
α) Είδαμε στη θεωρία ότι στην ηλεκτρονιακή δομή της θεμελιώδους κατάστασης των ατόμων του $_{24}$Cr και του $_{29}$Cu παρουσιάζεται απόκλιση, λόγω της ειδικής σταθερότητας που παρουσιάζει η δομή d^5 και d^{10}:
$_{24}$Cr: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5\ 4s^1$ (6 μονήρη ηλεκτρόνια).
$_{29}$Cu: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^1$ (1 μονήρες ηλεκτρόνιο).

β) Σε κάθε περίπτωση αποβάλλονται ηλεκτρόνια από την εξωτερική στιβάδα (4*s*) και στη συνέχεια από τις εσωτερικές υποστιβάδες:
Cu^+: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}$ (κανένα μονήρες ηλεκτρόνιο).
Cu^{2+}: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^9$ (ένα μονήρες ηλεκτρόνιο).
Cr^{3+}: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^3$ (3 μονήρη ηλεκτρόνια).
Cr^{6+}: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$ (κανένα μονήρες ηλεκτρόνιο).

9. Να χαρακτηρίσετε τις ηλεκτρονιακές δομές I - V **που ακολουθούν ως θεμελιώδεις, διεγερμένες ή αδύνατες. Για τις ηλεκτρονιακές δομές σε διεγερμένη κατάσταση να γράψετε τις δομές για τη θεμελιώδη κατάσταση.**

I. $_6$C**:** $1s^2\ 2s^1\ 2p^3$ **II.** $_8O^{2-}$**:** $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ **III.** $_{17}Cl^-$**:** $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5\ 4s^1$

IV. $_9$F**:** $1s^2\ 2s^1\ 2p^7$ **V.** $_{24}$Cr**:** $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5\ 4s^1$

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

I. Διεγερμένη κατάσταση. Θεμελιώδης: $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$.

II. Θεμελιώδης κατάσταση.

III. Διεγερμένη κατάσταση. Θεμελιώδης: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$.

IV. Αδύνατη (η υποστιβάδα 2p δεν μπορεί να διαθέτει 7 ηλεκτρόνια, λόγω της απαγορευτικής αρχής του Pauli).

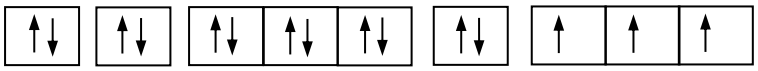
V. Θεμελιώδης κατάσταση, λόγω της ειδικής σταθερότητας της ημισυμπληρωμένης 3d υποστιβάδας.

10. Να προσδιοριστούν οι δυνατοί ατομικοί αριθμοί ενός στοιχείου Σ, το άτομο του οποίου στη θεμελιώδη κατάσταση διαθέτει 3 **μονήρη ηλεκτρόνια στη στιβάδα Μ.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

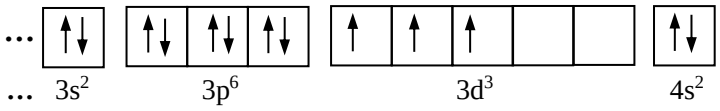
Η στιβάδα Μ διαθέτει τις υποστιβάδες 3s, 3p και 3d. Από τις υποστιβάδες αυτές, η 3s διαθέτει δύο ηλεκτρόνια (κι' αυτά σε ζεύγος), οπότε μένουν οι δύο άλλες. Διακρίνουμε τις περιπτώσεις:

α) Αν η Μ είναι εξωτερική στιβάδα, τότε δεν μπορούν να υπάρξουν ηλεκτρόνια στην 3d (θα υπήρχαν ηλεκτρόνια στην 4s και τα τρία μονήρη ηλεκτρόνια θα είναι στην 3p):



Επομένως, $Z = 15$.

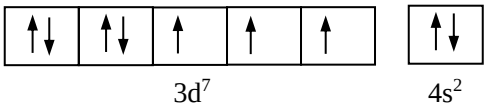
β) Αν η Μ δεν είναι εξωτερική στιβάδα, τότε μπορεί τα τρία μονήρη ηλεκτρόνια να είναι στην 3d, που συμπληρώνεται μετά την 4s, οπότε προκύπτει και η δομή:



Επομένως, $Z = 23$.

Δηλαδή μπορεί κατά τη διαδικασία της δόμησης να εισέρχονται ηλεκτρόνια σε στιβάδα προηγούμενη από την εξωτερική!

Υπάρχει και μία τελευταία και ίσως η πιο δύσκολη περίπτωση να τη σκεφτεί κανείς: Τα τρία μονήρη ηλεκτρόνια στη 3d να συνυπάρχουν μαζί με δύο ζεύγη ηλεκτρονίων:



Για την περίπτωση αυτή απαιτούνται 4 επιπλέον ηλεκτρόνια: $Z = 27$.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

2.1. Ποιοι κβαντικοί αριθμοί σχετίζονται με την ενέργεια ενός ηλεκτρονίου σε ένα πολυηλεκτρονιακό άτομο;
Α) μόνο ο n
Β) ο n και ο ℓ
Γ) ο n, ο ℓ και ο m_ℓ
Δ) ο n, ο ℓ, ο m_ℓ και ο m_s

2.2. Ποια σχέση συνδέει τις ενέργειες E_{2s} και E_{2p} των υποστιβάδων 2s και 2p σε ένα οποιοδήποτε άτομο:
Α) $E_{2p} > E_{2s}$
Β) $E_{2p} \geq E_{2s}$
Γ) $E_{2p} < E_{2s}$
Δ) Δεν είναι δυνατή η σύγκριση

2.3. Κατά τη διαδικασία της ηλεκτρονιακής δόμησης σε ένα πολυηλεκτρονιακό άτομο (aufbau):
Α) η υποστιβάδα 4p συμπληρώνεται αμέσως μετά την υποστιβάδα 4s
Β) μετά την υποστιβάδα 3p συμπληρώνεται η 3d
Γ) μετά την υποστιβάδα 3d συμπληρώνεται η 4s
Δ) η υποστιβάδα 4s συμπληρώνεται πριν από την 3d

2.4. Με ποια από τις αρχές της ηλεκτρονιακής δόμησης προκύπτει ο μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων σε μία στιβάδα;
Α) Με την αρχής τη ελάχιστης ενέργειας
Β) Με την απαγορευτική αρχής του Pauli
Γ) Με τον κανόνα του Hund
Δ) Με όλες τις αρχές της ηλεκτρονιακής δόμησης

2.5. Ένα άτομο στη θεμελιώδη κατάσταση έχει δομή $3p^2$. Σύμφωνα με τον κανόνα του Hund το άθροισμα των μαγνητικών κβαντικών αριθμών spin του ατόμου θα είναι ίσο με:
Α) 1 Β) 3/2 Γ) 2 Δ) 1/2

2.6. **i.** Ο μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων σε τροχιακά p σε μία στιβάδα είναι:
Α) 2 Β) 3 Γ) 6 Δ) 10
ii. Σε ένα πολυηλεκτρονιακό άτομο, ποιος είναι ο μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων με $n = 4$;
Α) 10 Β) 14 Γ) 32 Δ) 50

2.7. Ποιος ο ατομικός αριθμός ενός στοιχείου το άτομο του οποίου στη θεμελιώδη κατάσταση διαθέτει ένα μόνο ζεύγος ηλεκτρονίων σε p υποστιβάδα;
Α) 4 Β) 6 Γ) 7 Δ) 8

2.8. **i.** Μία υποστιβάδα 3d διαθέτει:
Α) δύο ατομικά τροχιακά
Β) τρία ατομικά τροχιακά
Γ) πέντε ατομικά τροχιακά
Δ) το πολύ πέντε ατομικά τροχιακά
ii. Μία υποστιβάδα 3d περιέχει:
Α) έξι ηλεκτρόνια
Β) πέντε ηλεκτρόνια
Γ) τουλάχιστον δέκα ηλεκτρόνια
Δ) μέχρι δέκα ηλεκτρόνια

2.9. Αν ένα άτομο περιέχει 3 ηλεκτρόνια στην υποστιβάδα 2*p*, στη θεμελιώδη κατάσταση, τότε ο ατομικός του αριθμός είναι:
Α) 5 Β) τουλάχιστον 5
Γ) 7 Δ) το πολύ 7

2.10. **i.** Στο άτομο του $_{14}$Si στη θεμελιώδη κατάσταση ο αριθμός των τροχιακών που περιέχουν μονήρες ηλεκτρόνιο είναι:
Α) 2 Β) 0 Γ) 3 Δ) 1
ii. Στο ίδιο άτομο, ο ολικός αριθμός των p ηλεκτρονίων του είναι:
Α) 2 Β) 4 Γ) 6 Δ) 8

2.11. Ποια από τις επόμενες ηλεκτρονιακές δομές ανταποκρίνεται στη θεμελιώδη κατάσταση του ατόμου του $_{28}$Ni;
Α) K(2) L(8) M(18)
Β) K(2) L(8) M(10) N(8)
Γ) K(2) L(8) M(17) N(1)
Δ) K(2) L(8) M(16) N(2) [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

2.12. Σε ένα άτομο ο μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων με: i. $n = 3$, $\ell = 2$, ii. $n = 2$, $\ell = 1$, $m_\ell = -1$ και iii. $n = 1$, $\ell = 0$ είναι, αντίστοιχα:
Α) 18, 4, 18 Β) 10, 2, 2
Γ) 10, 6, 2 Δ) 10, 2, 0

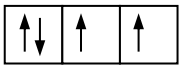
2.13. Το ιόν $_7N^{3-}$ έχει στη θεμελιώδη κατάσταση την ίδια δομή:
Α) με το άτομο του $_2$He Β) με το κατιόν $_{10}Ne^+$
Γ) με το άτομο του $_4$Be Δ) με το ανιόν $_8O^{2-}$

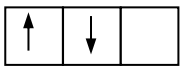
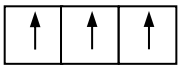
2.14. Για την παραγωγή του φάσματος εκπομπής του $_{31}$Ga (γάλλιο) πρέπει προηγουμένως να διεγερθεί. Ποια από τις παρακάτω ηλεκτρονιακές δομές αντιστοιχεί σε διεγερμένη κατάσταση του ατόμου του $_{31}$Ga;
Α) $[_{18}Ar]\ 3d^{10}\ 4s^3\ 4p^1$ Β) $[_{18}Ar]\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^2$
Γ) $[_{18}Ar]\ 3d^{10}\ 4s^2\ 5s^1$ Δ) $[_{18}Ar]\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^1$

2.15. Από τις ηλεκτρονιακές δομές: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2$ (I), $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^2$ (II), $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ (III), $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$ (IV), $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$ (V), αποτελούν τις δομές του ιόντος $_{13}Al^{3+}$ και του ιόντος $_8O^{2-}$ στη θεμελιώδη κατάσταση:
Α) οι δομές (I) και (IV), αντίστοιχα
Β) η δομή (III) και στις δύο περιπτώσεις
Γ) οι δομές (II) και (V), αντίστοιχα
Δ) οι δομές (III) και (V), αντίστοιχα

2.16. Το στοιχείο $_{99}$Es (αϊνσταΐνιο) είναι ένα μεταλλικό συνθετικό στοιχείο της σειράς των ακτινιδών. Το άτομό του έχει δομή (στη θεμελιώδη κατάσταση): [Rn] $5f^{11}\ 7s^2$. Πόσα μονήρη ηλεκτρόνια διαθέτει;
Α) 1 Β) 2 Γ) 3 Δ) 4

2.17. **i.** Ποια από τις παρακάτω ηλεκτρονιακές δομές μιας p παραβιάζει τον κανόνα του Hund;

Α)  Β) 

Γ)  Δ) 

[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

ii. Η ηλεκτρονιακή δομή του $_3$Li δεν μπορεί να είναι $1s^3$ λόγω:

Α) της αρχής της αβεβαιότητας ή απροσδιοριστίας του Heisenberg

Β) της απαγορευτικής αρχής του Pauli

Γ) του κανόνα του Hund

Δ) της κυματικής θεωρίας της ύλης του De Broglie

2.18. Πόσα ηλεκτρόνια σε ένα άτομο $_{22}$Ti στη θεμελιώδη κατάσταση έχουν $n = 3$ και $\ell = 2$;

Α) 2 Β) 8 Γ) 10 Δ) 18

2.19. Τα ηλεκτρόνια ενός ατόμου Χ, στη θεμελιώδη κατάσταση, καταλαμβάνουν 4 τροχιακά. Για το στοιχείο αυτό ο ατομικός αριθμός Z είναι ίσος με:

Α) 4 Β) 6 Γ) 8 Δ) 10

2.20. Θεωρήστε ένα άτομο $_{17}$Cl στη θεμελιώδη του κατάσταση. Πόσα ηλεκτρόνια του ατόμου έχουν $\ell = 0$;

Α) 2 Β) 4 Γ) 6 Δ) 8

2.21. Ποια από τις δομές που ακολουθούν δεν αντιστοιχεί στη θεμελιώδη κατάσταση ενός ατόμου;

Α) $[_{18}Ar]\ 3d^{10}\ 4s^1$ Β) $[_{18}Ar]\ 4s^1$

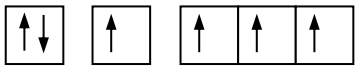
Γ) $[_{18}Ar]\ 3d^3$ Δ) $[_{18}Ar]\ 3d^{10}\ 4s^2$

2.22. **i.** Ποια από τις δομές που ακολουθούν αντιστοιχεί σε ουδέτερο άτομο σε διεγερμένη κατάσταση;

Α) $[_{54}Xe]\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^3$ Β) $[_2He]\ 2s^1$

Γ) $[_{10}Ne]\ 3s^1\ 3p^1$ Δ) $[_{18}Ar]\ 3d^{10}\ 4s^1$

ii. Η ηλεκτρονιακή δομή που ακολουθεί αντιστοιχεί σε ένα άτομο $_6$C.



$1s^2$ $2s^1$ $2p^3$

Η δομή αυτή:

Α) Είναι αδύνατη λόγω του κανόνα του Hund

Β) Είναι αδύνατη γιατί δεν υπακούει στην απαγορευτική αρχή του Pauli

Γ) Αντιστοιχεί σε διεγερμένη κατάσταση καθώς δεν υπακούει στην αρχή της ελάχιστης ενέργειας

Δ) Είναι αδύνατη γιατί δεν υπακούει στην αρχή της ελάχιστης ενέργειας

2.23. **i.** Η ηλεκτρονιακή δομή του $_{25}Mn^{2+}$ στη θεμελιώδη κατάσταση είναι:

Α) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^4\ 4s^1$

Β) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^3\ 4s^2$

Γ) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5$

Δ) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5\ 3d^4\ 4s^2$ [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

ii. Στοιχείο Σ σχηματίζει το κατιόν Σ^{3+} το οποίο διαθέτει 15 ηλεκτρόνια στη στοιβάδα Μ στη θεμελιώδη κατάσταση. Ποιος ο ατομικός αριθμός (Z) του στοιχείου;

Α) 25 Β) 26 Γ) 27 Δ) 28

2.24. Οι ηλεκτρονιακές δομές δύο ατόμων Χ και Υ είναι οι εξής: Χ: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$ και Υ: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 6p^1$. Ποια από τις προτάσεις που ακολουθούν είναι σωστή;

Α) Η μετάβαση από τη δομή Χ στην Υ απαιτεί απορρόφηση ενέργειας

Β) Το ηλεκτρόνιο με τη μεγαλύτερη ενέργεια είναι στη δομή Χ

Γ) Τα δύο άτομα Χ και Υ ανήκουν σε διαφορετικά στοιχεία

Δ) Η δομή Υ δεν μπορεί να υπάρξει

2.25. Άτομα $_{17}$Cl στη θεμελιώδη τους κατάσταση βομβαρδίζονται με φωτόνια ορισμένης ενέργειας (E) με αποτέλεσμα την απομάκρυνση όλων των ηλεκτρονίων από τις διάφορες υποστιβάδες. Σε ποια υποστιβάδα θα ανήκουν τα ηλεκτρόνια με τη μεγαλύτερη κινητική ενέργεια μετά την απομάκρυνσή τους;

Α) 3p Β) 3d Γ) 2p Δ) 1s

2.26. Ποιο από τα παρακάτω ιόντα έχει τα περισσότερα μονήρη (ασύζευκτα) ηλεκτρόνια;

Α) Το $_{28}Ni^{2+}$ Β) Το $_{29}Cu^{2+}$ Γ) Το $_{30}Zn^{2+}$ Δ) Το $_{32}Ge^{2+}$

2.27. Ποιο από τα παρακάτω σύνολα κβαντικών αριθμών περιγράφει ένα ηλεκτρόνιο της στιβάδας σθένους στο άτομο του $_{31}$Ga στη θεμελιώδη του κατάσταση;

Α) $n = 4$, $\ell = 0$, $m_\ell = 0$, $m_s = -1/2$

Β) $n = 3$, $\ell = 2$, $m_\ell = 0$, $m_s = +1/2$

Γ) $n = 3$, $\ell = 2$, $m_\ell = -1$, $m_s = -1/2$

Δ) $n = 1$, $\ell = 0$, $m_\ell = 0$, $m_s = -1/2$

2.28. Οι κβαντικοί αριθμοί τεσσάρων ηλεκτρονίων Ι, ΙΙ, ΙΙΙ και ΙV που ανήκουν στο ίδιο άτομο (Α) είναι:

I: (4, 0, 0, +1/2), II: (3, 2, 1, +1/2)

III: (3, 2, 0, +1/2), IV: (3, 1, 1, −1/2)

Για τις ενέργειες των ηλεκτρονίων αυτών ισχύει:

Α) $E_I < E_{II} = E_{III} < E_{IV}$ Β) $E_I > E_{II} = E_{III} = E_{IV}$

Γ) $E_{II} > E_I > E_{III} = E_{IV}$ Δ) $E_I > E_{II} = E_{III} > E_{IV}$

2.29. **i.** Η ηλεκτρονιακή δομή για το ιόν $_{29}Cu^+$ στη θεμελιώδη κατάσταση είναι:

Α) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^9\ 4s^2$ Β) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^8\ 4s^2$

Γ) $[_{18}Ar]\ 3d^{10}$ Δ) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^9$

ii. Η ηλεκτρονιακή δομή για το ιόν $_{24}Cr^{3+}$ στη θεμελιώδη κατάσταση είναι:

Α) $[Ar]\ 3d^1\ 4s^2$ Β) $[Ar]\ 3d^3$

Γ) $[Ar]\ 3d^2\ 4s^1$ Δ) $[Ar]\ 3d^5$

2.30. Ο μέγιστος αριθμός ασύζευκτων ηλεκτρονίων στην υποστιβάδα 4f είναι:

Α) 3 Β) 5 Γ) 7 Δ) 3

2.31. Να χαρακτηρίσετε τις προτάσεις που ακολουθούν ως σωστές ή όχι. Να αιτιολογήσετε τις απαντήσεις στις περιπτώσεις των λανθασμένων προτάσεων.
Α) Το άτομο του $_8$O έχει άθροισμα κβαντικών αριθμών spin ίσο με 2
Β) Στο άτομο του $_7$N περιέχονται στη θεμελιώδη του κατάσταση τρία ασύζευκτα ηλεκτρόνια.
Γ) Για τις ενέργειες των υποστιβάδων 3s και 3p στο άτομο $_{19}$K, ισχύει: $E_{3s} < E_{3p}$.
Δ) Σύμφωνα με τον κανόνα του Hund, τρία ηλεκτρόνια τοποθετούνται π.χ. σε 2*p* τροχιακά έτσι ώστε να έχουν παράλληλα spin.
Ε) Ο μικρότερος ατομικός αριθμός *Z* στοιχείου με πλήρη d υποστιβάδα αντιστοιχεί στο στοιχείο με $Z = 30$.
ΣΤ) Σε κάθε υποστιβάδα αντιστοιχούν το πολύ $2\cdot(2\ell+1)$ ηλεκτρόνια (όπου ℓ ο αζιμουθιακός κβαντικός αριθμός).
Ζ) Το ηλεκτρόνιο στο τροχιακό 1s του ατόμου του υδρογόνου βρίσκεται κατά μέσο όρο στην ίδια απόσταση από τον πυρήνα με το αντίστοιχο ηλεκτρόνιο στο άτομο του άνθρακα. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]
Η) Το άτομο $_{25}$Mn και το ιόν $_{27}Co^{2+}$ έχουν στη θεμελιώδη τους κατάσταση την ίδια ηλεκτρονιακή δομή.

2.32. Να διατάξετε τις υποστιβάδες 6s, 3d, 4p κατά σειρά αυξανόμενης ενέργειας, σύμφωνα με τη σειρά πλήρωσης. Να αιτιολογήσετε τη διάταξη με βάση τον κανόνα ($n + \ell$).

2.33. Να συμπληρωθούν οι προτάσεις:
α) Ο αριθμός των υποστιβάδων στη στιβάδα με $n = 3$ είναι …..
β) Ο αριθμός των τροχιακών στην υποστιβάδα με $\ell = 2$ είναι ……
γ) Ο μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων στην υποστιβάδα 4f είναι ……
δ) Ο μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων σε υποστιβάδα p είναι …
ε) Η υποστιβάδα που περιλαμβάνει δέκα το πολύ ηλεκτρόνια είναι η …….
στ) Η υποστιβάδα που περιλαμβάνει δύο το πολύ ηλεκτρόνια είναι του τύπου …….
ζ) Η στιβάδα που περιλαμβάνει μέχρι και 18 ηλεκτρόνια είναι η στιβάδα ……

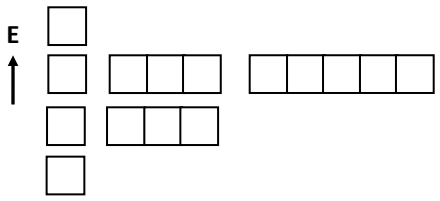
2.34. Να συμπληρώσετε τη 2η στήλη του πίνακα που ακολουθεί με έναν από τους αριθμούς 2, 4, 6, 8, 10, 14, που εκφράζει το μέγιστο αριθμό ηλεκτρονίων που μπορεί να περιέχονται στην αντίστοιχη στιβάδα, υποστιβάδα, ατομικό τροχιακό ή άτομο.

στιβάδα L	
υποστιβάδα *p*	
τροχιακό s	
υποστιβάδα f	
άτομο με δύο στιβάδες	
άτομο με δύο υποστιβάδες	

2.35. Ο μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων πολυηλεκτρονιακού ατόμου με κβαντικούς αριθμούς:
i) $n = 3$ και $\ell = 2$ είναι ίσος με α.
ii) $n = 2$ και $\ell = 2$ είναι ίσος με β.
iii) $n = 4$ και $\ell = 1$ είναι ίσος με γ.
iv) $n = 1$ και $m_\ell = 0$ είναι ίσος με δ.
v) $n = 2$ και $m_s = +1/2$ είναι ίσος με ε.
vi) $n = 3$, $m_\ell = -2$ και $m_s = -1/2$ είναι ίσος με ζ.
Να διατάξετε τους αριθμούς α, β, γ, δ, ε και ζ κατ' αύξουσα σειρά.

2.36. Οι 4 κβαντικοί αριθμοί (n, ℓ, m_ℓ, m_s) ενός ηλεκτρονίου στη θεμελιώδη κατάσταση του $_{15}$P είναι (3, 1, 1, +½). Ποιο από τα ακόλουθα σύνολα κβαντικών αριθμών είναι αδύνατο για το ίδιο άτομο του $_{15}$P;
Α) (3, 0, 0, ½) Β) (3, 0, 0, −½)
Γ) (3, 1, 0, −½) Δ) (3, 1, −1, ½)
Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

2.37. Για το άτομο του $_{27}$Co στη θεμελιώδη του κατάσταση να συμπληρώσετε με ηλεκτρόνια το διάγραμμα των υποστιβάδων που ακολουθεί και στη συνέχεια να απαντήσετε στις ερωτήσεις.



α) Ποιος ο συνολικός αριθμός των ηλεκτρονίων:
i. Με $n = 3$ και $\ell = 1$.
ii. Με $\ell = 0$.
β) Ποιο το άθροισμα των κβαντικών αριθμών spin;

2.38. Τα άτομα των στοιχείων Α, Β, Γ και Δ διαθέτουν 2, 3, 2 και 1 μονήρη ηλεκτρόνια, αντίστοιχα, στην ηλεκτρονιακή τους δομή στη θεμελιώδη κατάσταση.
α) Να εξετάσετε αν τα στοιχεία αυτά μπορούν να έχουν ατομικούς αριθμούς, Z, Z+1, Z+2 και Z+3, αντίστοιχα.
β) Αν $Z \leq 18$ να προσδιορίσετε τις δυνατές τιμές του ατομικού αριθμού Z του στοιχείου Α.

2.39. Σε ένα πολυηλεκτρονιακό άτομο 4 ηλεκτρόνια της θεμελιώδους κατάστασης διαθέτουν ένα από τα παρακάτω σύνολα κβαντικών αριθμών.

	n	ℓ	m_ℓ	m_s
1.	3	1	−1	+1/2
2.	3	2	0	−1/2
3.	5	0	0	+1/2
4.	4	1	0	0
5.	4	2	−1	−1/2

α) Ποιο σύνολο κβαντικών αριθμών είναι αδύνατο;
β) Σε ποια υποστιβάδα ανήκει καθένα ηλεκτρόνιο;

2.40. Να περιγραφούν με βάση τους 4 κβαντικούς αριθμούς:
α) Τα δύο ηλεκτρόνια του ατόμου $_2$He.
β) Το ηλεκτρόνιο σθένους του $_{11}$Na.
Να θεωρήσετε τα δύο άτομα στη θεμελιώδη κατάσταση.

2.41. Ποιος ο μεγαλύτερος αριθμός ηλεκτρονίων (σε ένα άτομο στη θεμελιώδη κατάσταση), τα οποία να διαθέτουν:
α) $n = 4$, $\ell = 2$. β) $n = 5$, $\ell = 3$, $m_\ell = -1$. γ) $n = 3$, $\ell = 3$.

2.42. Έστω οι δομές I - IV που ακολουθούν.
I. $1s^2\ 2s^2\ 2p^4\ 3s^1$ II. $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 4p^1$
III. $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$ IV. $1s^2\ 2s^2\ 2p^7$
Ποιες από τις δομές αντιστοιχούν σε άτομα που είναι σε διεγερμένη κατάσταση (Δ), ποιες σε θεμελιώδη (Θ) και ποιες είναι αδύνατες (Α); Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

	Δ	Θ	Α
Α)	II	I και IV	III
Β)	I και III	IV	II
Γ)	II και IV	III	I
Δ)	I και II	III	IV

2.43. α) Πόσα d ηλεκτρόνια, πόσα ηλεκτρόνια με $\ell = 1$ και πόσα μονήρη (ασύζευκτα) ηλεκτρόνια υπάρχουν στη θεμελιώδη κατάσταση των ατόμων με: i. $Z = 15$, ii. $Z = 26$ και iii. $Z = 32$;
β) Πόσα d ηλεκτρόνια διαθέτει το άτομο του $_{77}$Ir (στη θεμελιώδη του κατάσταση);

2.44. Άτομο του $_{33}$As είναι στη θεμελιώδη κατάσταση.
α) Να γράψετε την ηλεκτρονιακή του δομή, στην οποία να εμφανίζεται και ο κανόνας του Hund.
β) Να προσδιορίσετε τον αριθμό των συμπληρωμένων και ημισυμπληρωμένων τροχιακών που περιέχονται στο άτομο αυτό.
γ) Το άτομο ενός άλλου στοιχείου διαθέτει στη θεμελιώδη του κατάσταση τον ίδιο αριθμό ημισυμπληρωμένων τροχιακών στη στιβάδα Μ με το $_{33}$As. Ποιοι οι δυνατοί ατομικοί του αριθμοί;

2.45. Τα άτομα των στοιχείων Α, Β, Γ, Δ και Ε έχουν στη θεμελιώδη τους κατάσταση, αντίστοιχα, 13, 5, 2, 6 και 14 ηλεκτρόνια με $n = 3$. Ποιοι οι ατομικοί τους αριθμοί;

2.46. Να προσδιοριστούν οι δυνατοί ατομικοί αριθμοί στοιχείου Σ, το άτομο του οποίου στη θεμελιώδη κατάσταση διαθέτει δύο μονήρη (ασύζευκτα) ηλεκτρόνια, i. στη στιβάδα L, ii. στη στιβάδα Μ.

2.47. Με τη χρήση της ηλεκτρονιακής δομής του προηγούμενου ευγενούς αερίου ($_{36}$Kr), να γράψετε την ηλεκτρονιακή δομή του ατόμου του $_{47}$Ag στη θεμελιώδη κατάσταση και να εξηγήσετε το είδος της απόκλισης που παρουσιάζει από τις αρχές της ηλεκτρονιακής δόμησης. Να γράψετε επίσης την ηλεκτρονιακή δομή του ιόντος Ag^+ στη θεμελιώδη του κατάσταση.

2.48. Άτομο του $_{36}$Kr είναι στη θεμελιώδη του κατάσταση.
α) Πόσα ηλεκτρόνια του ατόμου αυτού έχουν $m_\ell = -1$;
β) Πόσα ηλεκτρόνια έχουν $\ell = 1$;

2.49. Δίνονται τα παρακάτω σύνολα κβαντικών αριθμών (n, ℓ, m_ℓ, m_s):
I: (5, 0, 0, +1/2)
II: (4, 0, 0, +1/2)
III: (3, 2, 1, +1/2)
IV: (3, 2, −2, −1/2)
V: (3, 1, 1, −1/2)
α) Να ταξινομηθούν τα σύνολα αυτά κατά σειρά αυξανόμενης ενέργειας με τη θεώρηση ότι ανήκουν σε πέντε διαφορετικά ηλεκτρόνια ενός ατόμου του $_{38}$Sr.
β) Να ταξινομηθούν τα παραπάνω σύνολα κβαντικών αριθμών κατά σειρά αυξανόμενης ενέργειας με τη θεώρηση ότι ανήκουν σε πέντε διαφορετικές καταστάσεις του ηλεκτρονίου ενός ατόμου $_1$H.

2.50. α) Ποια είναι η ηλεκτρονιακή δομή των ιόντων: $_{20}Ca^{2+}$, $_{21}Sc^{3+}$, $_{29}Cu^{+}$, $_{29}Cu^{2+}$;
β) Ποια από τα ιόντα αυτά έχουν δομή ευγενούς αερίου;

2.51. Οι ηλεκτρονιακές δομές που ακολουθούν μπορεί να αντιστοιχούν σε άτομα ή ιόντα ή να είναι αδύνατες (σε παρένθεση οι ατομικοί αριθμοί του αντίστοιχου ατόμου). Σε κάθε περίπτωση να αναφέρετε αν οι δομές αντιστοιχούν σε άτομο, σε ανιόν ή κατιόν και αν αντιστοιχούν σε θεμελιώδεις, διεγερμένες ή αδύνατες καταστάσεις.
α) $1s^2\ 2p^1$ ($Z = 3$).
β) $1s^2$ ($Z = 1$).
γ) $2p^1$ ($Z = 2$).
δ) $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$ ($Z = 7$).
ε) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ ($Z = 9$).
ζ) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4$ ($Z = 16$).
η) $1s^2\ 2s^2\ 2p^1\ 2d^1$ ($Z = 6$).
θ) $1s^2\ 2s^1\ 2p^7$ ($Z = 9$).
ι) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^1\ 4s^2$ ($Z = 21$).
κ) $1s^2\ 2s^2\ 2p^5\ 3s^1$ ($Z = 10$).

2.52. Ποιοι είναι οι μικρότεροι δυνατοί ατομικοί αριθμοί των στοιχείων των οποίων το άτομο στη θεμελιώδη κατάσταση διαθέτει:
α) Τρία d ηλεκτρόνια.
β) Δέκα p ηλεκτρόνια.
γ) Πλήρη d υποστιβάδα.
δ) Τέσσερα s ηλεκτρόνια.
ε) Τρία f ηλεκτρόνια.

2.53. Το άτομο ενός στοιχείου παρουσιάζει την εξής κατανομή ηλεκτρονίων στη θεμελιώδη κατάσταση: $K^2\ L^8\ M^8\ N^2$.
α) Πόσα ηλεκτρόνια διαθέτει σε s τροχιακά και πόσα σε p τροχιακά;
β) Πόσα ηλεκτρόνια του ατόμου διαθέτουν $m_\ell = -1$;
γ) Ποια η ηλεκτρονιακή δομή στη θεμελιώδη κατάσταση του ατόμου ενός άλλου στοιχείου με τον αμέσως μεγαλύτερο ατομικό αριθμό (Z);

2.54. α) Ποια η ηλεκτρονιακή δομή του ατόμου του $_{26}Fe$;
β) Ποια είναι η ηλεκτρονιακή δομή των κατιόντων Fe^{2+} και Fe^{3+};
γ) Ποιο από τα δύο αυτά ιόντα προβλέπετε να είναι σταθερότερο, οπότε θα σχηματίζει και τις σταθερότερες ενώσεις;
Τα άτομα και τα ιόντα να θεωρηθούν στη θεμελιώδη τους κατάσταση.

2.55. Στο άτομο κάποιου στοιχείου Σ, στη θεμελιώδη του κατάσταση, διαπιστώθηκε ότι οι 3 πρώτοι κβαντικοί αριθμοί ενός ηλεκτρονίου του έχουν θετικές τιμές και ότι ο καθένας διαφέρει από τον προηγούμενό του κατά 2.
α) Να προσδιορίσετε τις τιμές των τριών κβαντικών αριθμών αυτού του ηλεκτρονίου.
β) Να εξετάσετε αν είναι δυνατό να υπάρχει στο ίδιο άτομο και δεύτερο ηλεκτρόνιο με αυτές τις τιμές των τριών πρώτων κβαντικών αριθμών.

2.56. Δίνονται τα άτομα των στοιχείων: $_1H$, $_7N$, $_{16}S$, $_{17}Cl$, $_{19}K$, $_{22}Ti$, $_{23}V$, $_{26}Fe$, $_{28}Ni$ και $_{30}Zn$ στη θεμελιώδη τους κατάσταση.
α) Ποια η ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων των στοιχείων αυτών;
β) Πόσα μονήρη ηλεκτρόνια υπάρχουν σε κάθε άτομο; Ποιο-α από τα παραπάνω στοιχείο-α δεν είναι παραμαγνητικό;

2.57. Το άτομο ενός στοιχείου διαθέτει στη θεμελιώδη του κατάσταση 27 ηλεκτρόνια σε τροχιακά p, 30 σε τροχιακά d και 14 σε τροχιακά f.
α) Πόσα μονήρη ηλεκτρόνια διαθέτει το άτομο;
β) Πόσα ηλεκτρόνια διαθέτει σε τροχιακά s; Ποιος ο ατομικός του αριθμός;
γ) Πόσα ηλεκτρόνια διαθέτει συνολικά στη στιβάδα Ρ και πόσα στη στιβάδα Q;

2.58. Να εξηγήσετε την ισχύ της πρότασης:
«Σε ένα πολυηλεκτρονιακό άτομο ο μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων με άθροισμα $n + \ell = 5$ είναι 18.»

2.59. Το άτομο Ι ($Z = 63$) έχει ηλεκτρονιακή δομή στη θεμελιώδη κατάσταση: $[_{54}Xe]$ X $6s^2$ (σε αγκύλη το αμέσως προηγούμενο ευγενές αέριο και Χ η δομή μιας υποστιβάδας που λείπει).
α) i. Ποια η δομή της υποστιβάδας Χ (συμβολισμός και ηλεκτρόνια που διαθέτει);
ii. Ποιες από τις στιβάδες που χρησιμοποιεί το άτομο Ι είναι πλήρεις με ηλεκτρόνια;
β) Πόσα ηλεκτρόνια του ατόμου Ι έχουν:
i. $n = 5$ ii. $\ell = 3$ iii. $\ell = 2$ iv. $m_\ell = -3$
γ) Στις ηλεκτρονιακές δομές στη θεμελιώδη κατάσταση των ατόμων ΙΙ, ΙΙΙ, ΙV και V που ακολουθούν λείπουν επίσης μερικά στοιχεία, τα οποία επισημαίνονται με τα γράμματα Α, Β, Γ, Δ, Ε, Θ, Κ, Λ, Μ και Ν.
ΙΙ: (Z = Α): [Β] Γ $3p^1$
ΙΙΙ: (Z = 22): [Δ] $3s^2$ $3p^6$ Ε $4s^2$
IV: (Z = Θ): [Κ] $6s^2$
V: (Z = 33): [Λ] Μ $4s^2$ Ν
Τα στοιχεία Α και Θ αντιστοιχούν στους ατομικούς αριθμούς των ατόμων ΙΙ και ΙV, τα στοιχεία Β, Δ, Κ και Λ στα προηγούμενα ευγενή αέρια των ατόμων και τα στοιχεία Γ, Ε, Μ και Ν σε κάποιες υποστιβάδες. Να γράψετε τα στοιχεία αυτά. Δίνονται τα ευγενή αέρια: $_{10}Ne$, $_{18}Ar$, $_{36}Kr$, $_{54}Xe$ (κάποια μπορεί και να μη χρειαστούν).
δ) Ποιο από τα άτομα ΙΙ - V έχει τα περισσότερα μονήρη ηλεκτρόνια; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Χημεία και… τέρατα: «Ζεις μονάχα... δύο φορές!»



Στις 7 Ιουνίου του 1935 ο μεγάλος Αυστριακός φυσικός Erwin Schrödinger έγραψε ένα γράμμα στον Albert Einstein για να τον συγχαρεί για αυτό που είναι γνωστό σαν το EPR paper, ένα διάσημο πρόβλημα για την ερμηνεία την Κβαντομηχανικής. Λίγο αργότερα δημοσίευσε αυτό που έγινε ένα από τα πιο διάσημα παράδοξα της Κβαντικής θεωρίας.

Ο μεγάλος Αυστριακός φυσικός προκειμένου να περιγράψει την αβέβαιη περιοχή της κβαντομηχανικής, διατύπωσε ένα υποθετικό πείραμα με μία γάτα κλεισμένη σ' ένα κουτί, όπου υπάρχει μία ραδιενεργή πηγή. Αν ο μετρητής Geiger διαγνώσει έκλυση ραδιενέργειας ένα σφυρί θα κτυπήσει φιάλη με διάλυμα υδροκυανίου (HCN), σκοτώνοντας τη γάτα.

Μέχρι, λοιπόν, να ανοίξουμε το κουτί δεν θα ξέρουμε αν η ραδιενεργή πηγή προκάλεσε την έκλυση του δηλητηρίου – και άρα η γάτα είναι νεκρή- ή όχι -και άρα η γάτα ζει. Έτσι η γάτα θεωρείται ταυτόχρονα ζωντανή και νεκρή. Ηθικό δίδαγμα για τη κβαντομηχανική και όχι μόνο: Τα απειροελάχιστα σωματίδια υπάρχουν και δεν υπάρχουν ταυτόχρονα, δηλαδή υπάρχουν σε χώρο πιθανοτήτων και όχι στον πραγματικό χώρο!

Το παράδοξο αυτό συνδέει την κβαντική θεωρία και την κλασσική. Πριν ο παρατηρητής ανοίξει το δοχείο, η μοίρα της γάτας είναι συνδεδεμένη με την κυματοσυνάρτηση πιθανότητας του ατόμου, το οποίο βρίσκεται μεταξύ διασπασμένης μορφής και αδιάσπαστης. Έτσι, λέει ο Schrödinger, και η γάτα βρίσκεται μεταξύ ζωής και θανάτου, μέχρις ότου ο παρατηρητής ανοίξει το δοχείο, οπότε η κυματοσυνάρτηση «καταρρέει».

«Η πραγματικότητα αποκαλύπτεται, γίνεται δηλαδή «πραγματικότητα» τη στιγμή που θα την παρατηρήσουμε και όχι πριν ...»
Erwin Schrödinger

Η επιτυχία του παραδόξου αυτού ήταν τρομακτική στον επιστημονικό -και όχι μόνο-κόσμο. Μία εταιρία παίρνει το όνομά της ακριβώς από το παράδοξο αυτό, το ίδιο και ένα ποπ και ροκ συγκρότημα από τη Νέα Ζηλανδία! Που μάλιστα διαφημίζονται στο διαδίκτυο: Welcome to the official homepage of New Zealand's modern pop - rock band Schrödinger's Cat.

Χημεία και… τέρατα: «Atom never dies!»

«Στον απείρως μικρό κόσμο όπου η πραγματικότητα των σωματιδίων και των κυμάτων είναι ισοδύναμης σημασίας, τα πράγματα δεν συμπεριφέρονται με τον ίδιο τρόπο όπως αυτά του καθημερινού μας περιβάλλοντος. Όλες οι εικόνες είναι πλασματικές και καμία φυσική σύγκριση δεν μπορεί να γίνει για την κατανόηση της λειτουργίας στο εσωτερικό ενός ατόμου. Τα άτομα συμπεριφέρονται σαν άτομα, τίποτα άλλο...»
John Gribbin, συγγραφέας του έργου: «*Σε αναζήτηση της γάτας του Schrödinger: Κβαντική Φυσική και πραγματικότητα* (ελεύθερη μετάφραση).

Χημεία και… τέρατα: «Λόγια του... πάρκου!»

«Θυμάμαι τις πολύωρες συζητήσεις με τον Bohr μέχρι πολύ αργά τα μεσάνυχτα που κατέληγαν σε απόγνωση... Και όταν μετά τη συζήτηση πήγα μία βόλτα στο διπλανό πάρκο αναρωτιόμουν ξανά και ξανά: Είναι δυνατόν η φύση να είναι τόσο ανόητη όσο δείχνουν αυτά τα πειράματα με τα άτομα;» (Heisenberg, *Physics and Philosophy*, 1963)

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 2

Στις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής 1 - 18 να σημειώσετε απλά τη σωστή απάντηση.

1. Κατά την ηλεκτρονιακή δόμηση (aufbau) η υποστιβάδα 4s έχει μικρότερη ενέργεια από την 3d, καθώς η 4s έχει:
Α) μεγαλύτερη τιμή του n Β) μικρότερη τιμή του ℓ
Γ) μικρότερη τιμή του $n + \ell$ Δ) $\ell = 0$

2. «Είναι αδύνατο να υπάρχουν στο ίδιο άτομο δύο ηλεκτρόνια με ίδια τετράδα κβαντικών αριθμών (n, ℓ, m_ℓ, m_s)». Η αρχή αυτή διατυπώθηκε από τον
Α) Planck Β) Pauli Γ) De Broglie Δ) Hund
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

3. Ο μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων με κβαντικούς αριθμούς $n = 4$, $\ell = 2$, $m_\ell = -1$ σε άτομο που βρίσκεται σε θεμελιώδη κατάσταση είναι:
Α) 7 Β) 10 Γ) 14 Δ) 2 [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2023]

4. Τα ατομικά τροχιακά 2s και $2p_x$ του $_7$N:
Α) έχουν το ίδιο σχήμα
Β) έχουν την ίδια ενέργεια
Γ) έχουν τον ίδιο προσανατολισμό στο χώρο
Δ) διαφέρουν σε όλα τα παραπάνω [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

5. Ποιο είναι το πλήθος των p ατομικών τροχιακών του ατόμου $_{15}$P που περιέχουν e^- στη θεμελιώδη κατάσταση;
Α) 2 Β) 5 Γ) 6 Δ) 9 [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

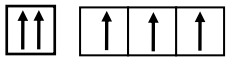
6. Ποια υποστιβάδα συμπληρώνεται αμέσως πριν την 4f, σύμφωνα με τη σειρά πλήρωσης;
Α) 6s Β) 5p Γ) 5d Δ) 4d

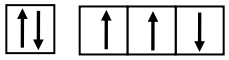
7. Ο ατομικός αριθμός (Z) ενός ατόμου με 7 ηλεκτρόνια σε τροχιακά s, στη θεμελιώδη κατάσταση, είναι ίσος με:
Α) 13 Β) 19 Γ) 19 ή 24 ή 29 Δ) 21

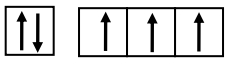
8. Στο ιόν $_{26}Fe^{2+}$ ο αριθμός των ηλεκτρονίων στην υποστιβάδα 3d και στη θεμελιώδη κατάσταση είναι:
Α) 2 Β) 3 Γ) 5 Δ) 6 [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

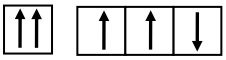
9. Ποια από τις παρακάτω ηλεκτρονιακές δομές αντιστοιχεί σε διεγερμένη κατάσταση;
Α) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^1$ Β) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5\ 4s^1$
Γ) $1s^2\ 2s^1\ 2p^6$ Δ) $1s^1\ 2s^1\ 2p^7$

10. Σε ποια από τις παρακάτω ηλεκτρονιακές δομές παραβιάζονται η αρχή του Pauli και ο κανόνας του Hund;

Α) 

Β) 

Γ) 

Δ) 

[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

11. Ποια από τις παρακάτω τετράδες κβαντικών αριθμών (n, ℓ, m_ℓ, m_s) αντιστοιχεί στο ηλεκτρόνιο σθένους του ατόμου $_3$Li στη θεμελιώδη κατάσταση;
Α) (2 , 1 , 0 , +1/2)
Β) (2 , 0 , 0 , +1/2)
Γ) (2 , 1 , 1 , +1/2)
Δ) (1 , 0 , 0 , −1/2) [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

12. Σε ποιο από τα παρακάτω άτομα ή ιόντα αντιστοιχεί η ηλεκτρονιακή δομή: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$;
Α) $_8$O Β) $_{11}$Na Γ) $_8O^{2-}$ Δ) $_{10}Ne^+$
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

13. Πόσα μονήρη ηλεκτρόνια διαθέτει στη θεμελιώδη κατάσταση το ιόν $_{28}Ni^{2+}$;
Α) 0 Β) 2 Γ) 4 Δ) 6

14. Στη θεμελιώδη κατάσταση όλα τα ηλεκτρόνια σθένους ενός στοιχείου ανήκουν στην υποστιβάδα 3s. Το στοιχείο αυτό μπορεί να έχει ατομικό αριθμό ίσο με:
Α) 8 Β) 10 Γ) 12 Δ) 13 [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

15. Σε ένα πολυηλεκτρονιακό άτομο ο μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων με κβαντικούς αριθμούς $n = 2$ και $m_\ell = 0$ είναι:
Α) οκτώ Β) τέσσερα Γ) δύο Δ) ένα
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

16. Πόσα ηλεκτρόνια ενός πολυηλεκτρονιακού ατόμου στη θεμελιώδη κατάσταση μπορούν να έχουν $\ell = 2$ και $n \leq 4$;
Α) μέχρι 2 Β) μέχρι 4 Γ) μέχρι 10 Δ) μέχρι 20

17. Πόσα ηλεκτρόνια στη θεμελιώδη κατάσταση του στοιχείου $_{18}$Ar έχουν μαγνητικό κβαντικό αριθμό $m_\ell = -1$;
Α) 6 Β) 8 Γ) 4 Δ) 2

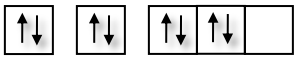
18. Ποιο από τα παρακάτω ατομικά τροχιακά ενός πολυηλεκτρονιακού ατόμου στη θεμελιώδη του κατάσταση έχει τη μεγαλύτερη ενέργεια; (οι αριθμοί στην παρένθεση αντιστοιχούν στους τρεις πρώτους κβαντικούς αριθμούς).
Α) (3, 1, 0) Β) (3, 2, 0) Γ) (3, 0, 1) Δ) (4, 0, 0)
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

19. Να γραφούν οι τετράδες κβαντικών αριθμών για τα ηλεκτρόνια της υποστιβάδας με τη μεγαλύτερη ενέργεια για το άτομο του φωσφόρου ($Z = 15$).

20. Δίνεται ότι το στοιχείο Mo (μολυβδαίνιο) έχει ατομικό αριθμό $Z = 42$. Ποια είναι η ηλεκτρονιακή δομή στη θεμελιώδη κατάσταση του ατόμου του καθώς και του ιόντος Mo^{3+};

.....

21. Η ηλεκτρονιακή δομή που ακολουθεί είναι αδύνατη.



Να εξηγήσετε το λόγο και να διατυπώσετε τον κανόνα ή την αρχή της ηλεκτρονιακής δόμησης που παραβιάζει.

.....

22. Να εξετάστε αν οι προτάσεις που ακολουθούν είναι σωστές ή όχι. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας στις περιπτώσεις των λανθασμένων προτάσεων.

Α) Στα πολυηλεκτρονιακά άτομα οι ενεργειακές στάθμες των υποστιβάδων της ίδιας στιβάδας ταυτίζονται.

.....

.....

Β) Η ηλεκτρονιακή δομή για το ιόν $_{29}Cu^{+}$ στη θεμελιώδη κατάσταση είναι: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^9\ 4s^1$.

.....

Γ) Αν το στοιχείο Σ σχηματίζει το κατιόν Σ^{3+} το οποίο διαθέτει 15 ηλεκτρόνια στη στοιβάδα Μ στη θεμελιώδη κατάσταση, ο ατομικός αριθμός του Σ θα είναι ίσος με 28.

Δ) Σ' ένα πολυηλεκτρονικό άτομο, πλην των ελκτικών δυνάμεων πυρήνα - ηλεκτρονίου (που καθορίζονται από τον κύριο κβαντικό αριθμό), ασκούνται απώσεις ηλεκτρονίου - ηλεκτρονίου (που καθορίζονται από το δευτερεύοντα κβαντικό αριθμό).

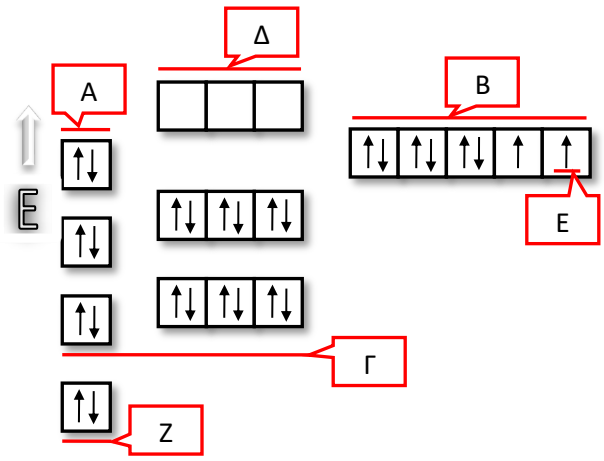
Ε) Στο ιόν του $_{26}Fe^{2+}$ ο μέγιστος κύριος κβαντικός αριθμός τροχιακού που περιέχει ηλεκτρόνια είναι 4. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

.....

ΣΤ) Το ιόν $_{27}Co^{2+}$ και το άτομο του $_{25}Mn$, στη θεμελιώδη κατάσταση έχουν την ίδια ηλεκτρονιακή δομή.

.....

23. Δίνεται το διπλανό διάγραμμα της ηλεκτρονιακής δόμησης του ατόμου ενός στοιχείου στη θεμελιώδη του κατάσταση. Με βάση το διάγραμμα αυτό:



α) Ποιος ο ατομικός αριθμός Z του στοιχείου;

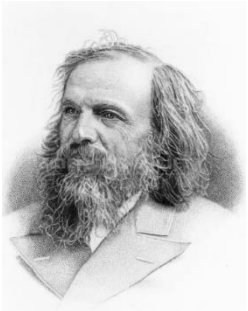
β) Ποιος ο συμβολισμός και ποια η σειρά πλήρωσης των υποστιβάδων του διαγράμματος;

.....

γ) Ποιο το συνολικό spin του ατόμου;

.....

δ) Τι ετικέτες (ονομασίες) θα δίνατε στις γραμμές με τα γράμματα Α, Β, Γ, Δ, Ε και Z, αν διαθέτατε μόνο τις εξής: τροχιακό χαμηλότερης ενέργειας, p τροχιακό, κενή υποστιβάδα, υποστιβάδα p, ηλεκτρόνιο με $\ell = 3$, ηλεκτρόνιο με $m_\ell = 3$, μονήρες ηλεκτρόνιο, συμπληρωμένη στιβάδα, d υποστιβάδα, f υποστιβάδα, τροχιακό με $n = 4$. Μπορείτε να χρησιμοποιήσετε κάθε ετικέτα μόνο μία φορά, ενώ μερικές από τις ετικέτες είναι λανθασμένες ή δεν θα χρησιμοποιηθούν.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Δομή του Περιοδικού Πίνακα

I have a dream!
«Είδα ένα όνειρο ενός πίνακα στον οποίο ήταν όλα τα στοιχεία ταξινομημένα σε κατάλληλες θέσεις. Όταν ξύπνησα κατέγραψα αμέσως τον πίνακα σε ένα κομμάτι χαρτί κάνοντας μόνο μία αλλαγή που αργότερα φάνηκε ότι ήταν αναγκαία».
– Dmitri Mendeleev

Το 1863 ήταν γνωστά ήδη 56 στοιχεία και ανακαλύπτονταν συνεχώς νέα με ρυθμό περίπου ένα το χρόνο. Μάλιστα, αρκετοί επιστήμονες της εποχής παρατηρούσαν ότι υπήρχαν στοιχεία με παρόμοιες ιδιότητες, όπως ο Newlands το 1865, ο οποίος ήταν ο πρώτος που παρατήρησε την περιοδικότητα των ιδιοτήτων των στοιχείων με βάση τη σχετική ατομική μάζα, χωρίς όμως οι εργασίες τους να τύχουν ευρύτερης αποδοχής στην εποχή τους.

Η προσπάθεια για την ταξινόμηση των στοιχείων είναι παλιά. Το 1829 ο Döbereiner διατυπώνει τον κανόνα των τριάδων. Επέλεγε βάσει κοινών χημικών ιδιοτήτων τριπλέτες στοιχείων στις οποίες η μάζα του μεσαίου ήταν το ημιάθροισμα των μαζών των δύο ακραίων. Π.χ. η τριάδα Li, Na, K που σήμερα ανήκουν στην 1η ομάδα.

Η αρίθμηση των ομάδων που περιοδικού πίνακα από 1-18 είναι η νέα αρίθμηση της IUPAC. Σύμφωνα με την κλασσική αρίθμηση οι ομάδες κατατάσσονται στις κύριες ομάδες (IA - VIIIA) και στις δευτερεύουσες (IB - VIIIB).

ΘΕΜΑΤΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Ανάλυση του σύγχρονου Περιοδικού Πίνακα (Π.Π.)

Το 1869 ο Ρώσος χημικός Dmitri Mendeleev παρουσίασε την εργασία του «Η σχέση ανάμεσα στις ιδιότητες και το ατομικό βάρος των στοιχείων» στην οποία ανέφερε ότι αν τα στοιχεία ταξινομηθούν κατ' αυξανόμενο ατομική βάρος (σχετική ατομική μάζα) εμφανίζεται μία σαφής περιοδικότητα στις ιδιότητές τους. Προέβλεψε μάλιστα τις ιδιότητες στοιχείων που ανακαλύφθηκαν στη συνέχεια, όπως το γάλλιο (Ga), το γερμάνιο (Ge) και το σκάνδιο (Sc). Αργότερα, το 1913, με την ανακάλυψη των πρωτονίων στον πυρήνα των ατόμων και τη θεώρηση του ατομικού αριθμού (Z), ο Moseley τροποποίησε το νόμο της περιοδικότητας των στοιχείων, ο οποίος διατυπώνεται πλέον ως εξής:

«Η χημική συμπεριφορά των στοιχείων είναι περιοδική συνάρτηση του ατομικού αριθμού τους (Z)».

Στο Περιοδικό Πίνακα των στοιχείων, αυτά που εμφανίζουν παρόμοιες ιδιότητες τοποθετούνται σε κάθετες στήλες, τις **ομάδες**. Από τις πιο γνωστές ομάδες του Π.Π. ξεχωρίζουμε την 1η ή ΙΑ της οποίας τα στοιχεία εκτός του $_1$H αναφέρονται ως αλκάλια, τη 2η (ή ΙΙΑ, αλκαλικές γαίες), την 17η (ή VIIA, αλογόνα) και την 18η (ή VIIIA, ευγενή αέρια). Οι οριζόντιες σειρές του Π.Π. ονομάζονται **περίοδοι**. Η 1η περίοδος περιλαμβάνει δύο μόνο στοιχεία (το $_1$H και το $_2$He), η 2η και η 3η περίοδος από 8 στοιχεία, η 4η και η 5η περίοδος από 18 στοιχεία, ενώ η 6η και η 7η από 32 στοιχεία. Η 7η και τελευταία περίοδος περιλαμβάνει μέχρι και το στοιχείο με Z = 118 (32 στοιχεία μερικά από τα οποία έχουν σχετικά πρόσφατα ανακαλυφθεί).

Τα στοιχεία που περιλαμβάνονται στις ομάδες από 3-12 (IIIB-VIIIB, IB, IIB) ονομάζονται στοιχεία μετάπτωσης ή μεταβατικά στοιχεία.

Οι ομάδες 1η (ΙΑ), 2η (ΙΙΑ) και 13 - 18η (ΙΙΙΑ - VIIIA) αναφέρονται ως **κύριες ομάδες** ενώ οι ομάδες που περιλαμβάνουν τα στοιχεία μετάπτωσης αναφέρονται και ως δευτερεύουσες ομάδες.

Η σειρά των στοιχείων με Z = 58-71 (μετά το $_{57}$La, λανθάνιο) έχουν παρόμοιες ιδιότητες με το La και για το λόγο αυτό δεν τοποθετούνται στο κύριο πίνακα, αλλά κάτω από αυτόν σε παράρτημα. Τα στοιχεία αυτά ονομάζονται **λανθανίδες** (ή λανθανοειδή ή σπάνιες γαίες). Κατ' αναλογία, η σειρά των στοιχείων με Z = 90-103 αναφέρονται ως **ακτινίδες** ή ακτινοειδή, έχουν παρόμοιες ιδιότητες με το $_{89}$Ac και για το λόγο αυτό τοποθετούνται σε μια σειρά κάτω από τις λανθανίδες. Οι λανθανίδες και οι ακτινίδες ονομάζονται μαζί εσωμεταβατικά στοιχεία.

Το διάγραμμα που ακολουθεί αναπαριστάνει τον Περιοδικό Πίνακα με όλα τα στοιχεία με Z = 1 - 21 καθώς και διάφορα άλλα στοιχεία.

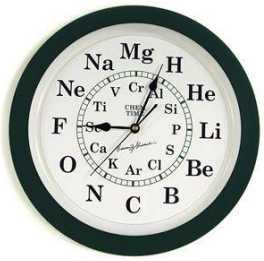
	1 (IA)	2 (IIA)										18 (VIIIA)
1	$_1$H											$_2$He
2	$_3$Li	$_4$Be										$_{10}$Ne
3	$_{11}$Na	$_{12}$Mg										$_{18}$Ar
4	$_{19}$K	$_{20}$Ca	$_{21}$Sc								$_{30}$Zn	
5												
6			$_{57}$La	$_{72}$Hf								
7			$_{89}$Ac	$_{104}$Rf								$_{118}$Og

Στοιχεία μετάπτωσης: IIIB 3, IVB 4, VB 5, VIB 6, VIIB 7, VIIIB 8 9 10, IB 11, IIB 12

IIIA 13, IVA 14, VA 15, VIA 16, VIIA 17

$_5$B	$_6$C	$_7$N	$_8$O	$_9$F
$_{13}$Al	$_{14}$Si	$_{15}$P	$_{16}$S	$_{17}$Cl

58	Λανθανίδες	71
90	Ακτινίδες	103



Τι σημαίνει ότι τα στοιχεία της ίδιας ομάδας έχουν παρόμοιες ιδιότητες; Ας πάρουμε π.χ. τα αλογόνα, F, Cl, Br και I. Όλα τα στοιχεία αυτά είναι διατομικά και διαθέτουν ανάλογη χημική δραστικότητα, π.χ. σε σχέση με το Na:
$2Na(s) + F_2(g) \rightarrow 2NaF(s)$
$2Na(s) + Cl_2(g) \rightarrow 2NaCl(s)$
$2Na(s) + Br_2(l) \rightarrow 2NaBr(s)$
$2Na(s) + I_2(s) \rightarrow 2NaI(s)$

2. Ηλεκτρονιακές δομές και Π.Π.

Τα στοιχεία της ίδιας ομάδας του Π.Π. έχουν την ίδια δομή στην εξωτερική στιβάδα και αυτό εξηγεί γιατί τα στοιχεία της ίδιας ομάδας έχουν παρόμοιες ιδιότητες καθώς οι ιδιότητες των στοιχείων εκδηλώνονται μέσω των ηλεκτρονίων της εξωτερικής στιβάδας, (**στιβάδα σθένους**). Η μόνη διαφορά είναι ότι οι εξωτερικές στιβάδες αντιστοιχούν σε όλο και μεγαλύτερες τιμές του κύριου κβαντικού αριθμού n. Ας δούμε π.χ. τις ηλεκτρονιακές δομές στοιχείων της 2ης και της 13ης ομάδας του Π.Π.:

2η (IIA) ομάδα	13η (IIIA) ομάδα
$_4$Be: $[_2He]\ 2s^2$	$_5$B: $[_2He]\ 2s^2\ 2p^1$
$_{12}$Mg: $[_{10}Ne]\ 3s^2$	$_{13}$Al: $[_{10}Ne]\ 3s^2\ 3p^1$
$_{20}$Ca: $[_{18}Ar]\ 4s^2$	$_{31}$Ga: $[_{18}Ar]\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^1$
$_{38}$Sr: $[_{36}Kr]\ 5s^2$	$_{49}$In: $[_{36}Kr]\ 4d^{10}\ 5s^2\ 5p^1$
$_{56}$Ba: $[_{54}Xe]\ 6s^2$	$_{81}$Tl: $[_{54}Xe]\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^1$

Για τις κύριες ομάδες του Π.Π. (ομάδες 1-2 και 13-18), τα ηλεκτρόνια σθένους είναι τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας, δηλαδή το άθροισμα των ηλεκτρονίων στις υποστιβάδες με τον μεγαλύτερο κύριο κβαντικό αριθμό (n). Π.χ. το $_{13}$Al έχει τρία ηλεκτρόνια σθένους.

Κάθε περίοδος αρχίζει με μια νέα στιβάδα της οποίας ο κύριος κβαντικός αριθμός της είναι ίσος με τον αριθμό της περιόδου. Π.χ. το $_{18}$Ar είναι το τελευταίο στοιχείο της 3ης περιόδου με δομή: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$. Το επόμενο στοιχείο ανήκει στην 4η περίοδο και είναι το $_{19}$K: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1$. Παρατηρούμε ότι το 19ο ηλεκτρόνιο εισέρχεται στη στιβάδα N (n = 4). Γενικά, προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

Ο αριθμός των στιβάδων που έχουν χρησιμοποιηθεί στην ηλεκτρονιακή δομή του ατόμου ενός στοιχείου καθορίζει τον αριθμό της περιόδου στην οποία ανήκει το στοιχείο.

Πρακτικά, η περίοδος προκύπτει από το μεγαλύτερο κύριο κβαντικό αριθμό (n) της ηλεκτρονιακής δομής. Έτσι π.χ., το $_{88}$Ra με δομή $[_{86}Rn]\ 7s^2$ ανήκει στην 7η περίοδο, ενώ το $_{49}$In με δομή $[_{36}Kr]\ 4d^{10}\ 5s^2\ 5p^1$ ανήκει στην 5η περίοδο.

Σύμφωνα με την κλασσική αρίθμηση και μόνο για τις κύριες ομάδες του Π.Π., ο αριθμός των ηλεκτρονίων της εξωτερικής στιβάδας (ηλεκτρόνια σθένους) καθορίζει τον αριθμό της ομάδας που ανήκει το στοιχείο.

Π.χ. ο $_{15}$P με δομή $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^3$ διαθέτει 5 ηλεκτρόνια στην εξωτερική στιβάδα και επομένως ανήκει στην 15η ομάδα ή VA και στην 3η περίοδο.

3. Οι τομείς του Περιοδικού Πίνακα

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

Ο *s*-τομέας του Π.Π.

Οι ομάδες 1 και 2 συνιστούν τον **s-τομέα** του Π.Π. γιατί σε αυτόν συμπληρώνεται μια υποστιβάδα τύπου s (η 1*s* στην 1η περίοδο, η 2*s* στη 2η περίοδο, η 3*s* στην 3η περίοδο κτλ.). Π.χ. το $_{38}$Sr: [$_{36}$Kr] 5s^2 ανήκει στην 5η περίοδο και στη 2η ομάδα. Στον τομέα αυτόν θεωρούμε ότι ανήκουν και τα στοιχεία $_1$H και το $_2$He και με εξαίρεση τα στοιχεία αυτά οι ηλεκτρονιακές δομές των στοιχείων του τομέα s γράφονται συνοπτικά ως εξής:

[ευγενές αέριο] *n*s^1 {για την 1η ομάδα}
[ευγενές αέριο] *n*s^2 {για την 2η ομάδα} [*n* ο αριθμός της περιόδου]

Ο p-τομέας του Π.Π.

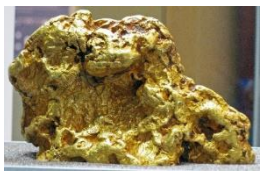
Η ερώτηση της ημέρας: Ποια είναι η ηλεκτρονιακή δομή του 2ου αλογόνου, στη θεμελιώδη κατάσταση;

Το $_2$He (1s^2) ανήκει στα ευγενή αέρια (18η ή VIIIA ομάδα του Π.Π.), δεν θεωρείται όμως ότι ανήκει στον p τομέα, καθόσον δεν διαθέτει καν p ηλεκτρόνια. Κατά σύμβαση ανήκει στον s τομέα, αν και δεν έχει ιδιότητες ανάλογες με τα στοιχεία του τομέα αυτού.

Γενικά, ο p-τομέας του Π.Π. περιλαμβάνει τα στοιχεία των ομάδων 13-18η (IIIA-VIIIA) εκτός του $_2$He που θεωρούμε ότι ανήκει στον s-τομέα. Κατά μήκος του τομέα p μιας συγκεκριμένης περιόδου του Π.Π. (π.χ. της 3ης περιόδου) συμπληρώνεται η υποστιβάδα *n*p, μέχρις ότου να φθάσουμε στη δομή *n*s^2 *n*p^6, που αντιστοιχεί σε ευγενές αέριο. Π.χ. το $_{13}$Al: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1 ανήκει στην 13η (IIIA) ομάδα του Π.Π., ενώ το $_{18}$Ar: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 στην 18η (VIIIA) ομάδα (και τα δύο ανήκουν στην 3η περίοδο).

Μπορούμε, επομένως, να προβλέψουμε τη δομή ενός στοιχείου του τομέα p, με βάση τη θέση του στον Π.Π. και χωρίς να χρησιμοποιήσουμε τη σειρά πλήρωσης των υποστιβάδων; Π.χ. ο $_{15}$P, που ανήκει στην 3η περίοδο και στην 15η ομάδα και επομένως ανήκει στον p τομέα. Πιο συγκεκριμένα είναι p^3 στοιχείο. Καθώς το προηγούμενο ευγενές αέριο είναι το $_{10}$Ne, η ηλεκτρονιακή του δομή θα είναι, $_{15}$P: [$_{10}$Ne] 3s^2 3p^3.

Συνοπτικά, οι δομές των υποστιβάδων που αποτελούν τη λεγόμενη στιβάδα σθένους του τομέα *p* του Π.Π. είναι: *n*s^2 *n*p^x (n ο αριθμός της περιόδου, x = 1-6). Είναι προφανές, ότι οι ομάδες που περιλαμβάνει ο p-τομέας του Π.Π. είναι 6, αφού οι υποστιβάδες τύπου p διαθέτουν 6 συνολικά ηλεκτρόνια.



Κίτρινος πυρετός...
– Ε, γέρο-Τζο, τι θα κάνεις το χρυσάφι που βρήκες;
– Θα αγοράσω μια μεγάλη περιοχή και θα ψάξω να βρω χρυσάφι!

Ο d-τομέας του Π.Π.

Περιλαμβάνει τις ομάδες 3-12 (IIIB-VIIIB, IB, IIB), δηλαδή όλες τις δευτερεύουσες ομάδες. Πρόκειται για 10 συνολικά ομάδες στο κέντρο του Π.Π. και αντιστοιχούν στα **στοιχεία μετάπτωσης**. Π.χ. οι ηλεκτρονιακές δομές για το $_{21}$Sc και το $_{30}$Zn, που ανήκουν στην 4η περίοδο, στα δύο άκρα του τομέα d, είναι οι εξής:

$_{21}$Sc: [$_{18}$Ar] **3d^1** 4s^2 και $_{30}$Zn: [$_{18}$Ar] **3d^{10}** 4s^2

Έτσι, στον τομέα d κατά μήκος της 4ης περιόδου συμπληρώνεται η 3d υποστιβάδα με 10 ηλεκτρόνια. Γενικά, και παρά τις κάποιες εξαιρέσεις, οι ηλεκτρονιακές δομές των στοιχείων του d τομέα έχουν τη μορφή:

[ευγενές αέριο] (*n*–1)d^x *n*s^2 (*n* ο αριθμός της περιόδου, x = 1-10)

Το ευγενές αέριο που αναφέρεται είναι το αμέσως προηγούμενο της συγκεκριμένης σειράς των στοιχείων μετάπτωσης.

Ο f-τομέας του Π.Π.

Είναι στο κάτω μέρος του Π.Π. (ως παράρτημα) και σε αυτόν συμπεριλαμβάνονται οι λανθανίδες (ή λανθανοειδή) και οι ακτινίδες (ή ακτινοειδή). Στα λανθανοειδή ανήκουν τα στοιχεία της 6ης περιόδου με ατομικούς αριθμούς Z = 58 – 71, ενώ στα ακτινοειδή ανήκουν τα στοιχεία της 7ης περιόδου με ατομικούς αριθμούς Z = 90 - 103. Στον κλασσικό Περιοδικό Πίνακα τα στοιχεία $_{57}$La (λανθάνιο) και $_{89}$Ac (ακτίνιο) είναι τοποθετημένα 3η ομάδα (IIIB) ενώ οι υπόλοιπες λανθανίδες με ατομικούς αριθμούς 58 - 71, καθώς και οι ακτινίδες με ατομικούς αριθμούς 90 - 103 στον τομέα f.

Στον Περιοδικό Πίνακα της IUPAC, το $_{57}$La κατατάσσεται και αυτό στις λανθανίδες (ή λανθανοειδή) και το $_{89}$Ac στις ακτινίδες (ή ακτινοειδή) ενώ στο τετράγωνο δίπλα από το $_{56}$Ba αναγράφεται απλά 57-71 και στο τετράγωνο δίπλα από το $_{88}$Ra αναγράφεται 89-103.

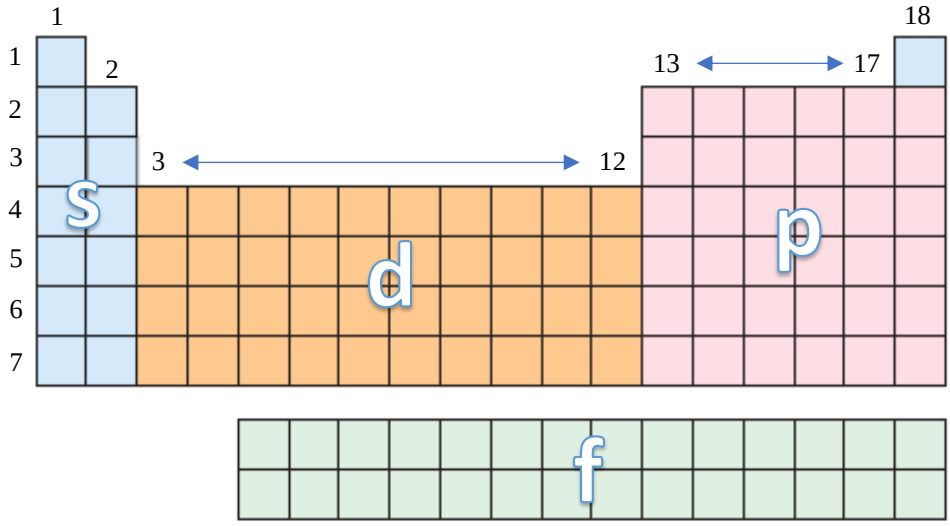
Στα άτομα των στοιχείων του τομέα f συμπληρώνονται διαδοχικά, με κάποιες εξαιρέσεις, οι υποστιβάδες $(n-2)$f, όπου n = 6 ή 7 ο αριθμός της περιόδου. Π.χ. οι ηλεκτρονιακές δομές των στοιχείων $_{61}$Pm και $_{70}$Yb που ανήκουν στις λανθανίδες είναι οι εξής:

$_{61}$Pm: $[_{54}Xe]\ 4f^5\ 6s^2$ $\qquad$ $_{70}$Yb: $[_{54}Xe]\ 4f^{14}\ 6s^2$

$_{61}$Pm: προμήθιο
$_{70}$Yb: υττέρβιο

Οι ηλεκτρονιακές δομές των στοιχείων του f-τομέα θα μπορούσαν, με μερικές εξαιρέσεις, να γραφούν με τη γενική μορφή: [ευγενές αέριο] $(n-2)f^x\ ns^2$ (n ο αριθμός της περιόδου, x = 1-14). Για τις λανθανίδες το προηγούμενο ευγενές αέριο είναι το $_{54}$Xe, ενώ για τις ακτινίδες το $_{86}$Rn. Καθώς η υποστιβάδα f συμπληρώνεται με 14 ηλεκτρόνια, ο τομέας f θεωρούμε ότι περιλαμβάνει 14 ομάδες.

Συνοπτικά οι τομείς του Περιοδικού Πίνακα φαίνονται στον πίνακα που ακολουθεί:



4. Σειρά πλήρωσης των υποστιβάδων στον Π.Π.

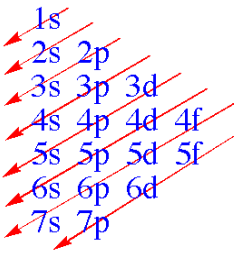
Είδαμε ήδη πως με βάση την ηλεκτρονιακή δομή ενός στοιχείου μπορούμε να προβλέψουμε τη θέση του στον Π.Π. (τομέα, περίοδο και ομάδα), αλλά και το αντίστροφο: η θέση ενός στοιχείου είναι ενδεικτική της ηλεκτρονιακής του δομής και άρα και των ιδιοτήτων του, φυσικών και χημικών.

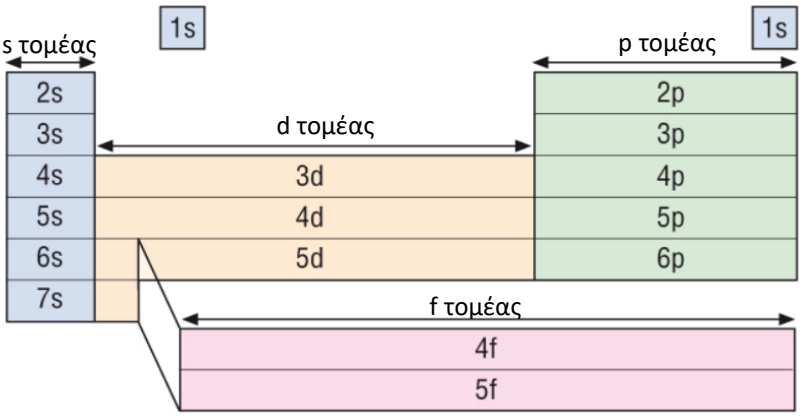
Θα δούμε τώρα πως ο Περιοδικός Πίνακας είναι ένα αρμονικό πορτρέτο της σειράς πλήρωσης των υποστιβάδων. Η 1η περίοδος του Περιοδικού Πίνακα περιλαμβάνει δύο στοιχεία (το $_1$H και το $_2$He) και σε αυτήν συμπληρώνεται η υποστιβάδα 1s. Η 2η περίοδος διαθέτει στοιχεία στον τομέα s και στον τομέα p και σε αυτήν συμπληρώνεται διαδοχικά η υποστιβάδα 2s και 2p. Στην 3η περίοδο συμπληρώνονται διαδοχικά οι υποστιβάδες 3s και 3p. Η 4η περίοδος περιλαμβάνει και 10 στοιχεία του d τομέα και σε αυτήν συμπληρώνονται οι υποστιβάδες 4s, 3d και 4p. Αντίστοιχα, στην 5η περίοδο συμπληρώνονται οι 5s, 4d και 5p.

Στην 6η περίοδο συμπληρώνονται κατά σειρά οι υποστιβάδες 6s, 4f (λανθανίδες) 5d και 6p. Τέλος, στην 7η περίοδο συμπληρώνονται κατά σειρά οι 7s, 5f (ακτινίδες) 6d και 7p.

Η 1η περίοδος περιλαμβάνει δύο μόνο στοιχεία καθώς σε αυτή συμπληρώνεται αποκλειστικά η υποστιβάδα 1s. Η 2η και η 3η περίοδος περιλαμβάνουν από 2 + 6 = 8 στοιχεία καθώς σε αυτές συμπληρώνονται διαδοχικά οι υποστιβάδες 2s, 2p και 3s, 3p, αντίστοιχα. Η 4η και η 5η περίοδος περιλαμβάνουν από 2 + 6 + 10 = 18 στοιχεία και σε αυτές συμπληρώνονται διαδοχικά οι υποστιβάδες 4s, 3d, 4p και 5s, 4d, 5p, αντίστοιχα. Τέλος, η 6η περίοδος (αλλά και η 7η με τη συμπλήρωσή της) διαθέτει 2 + 6 + 10 + 14 = 32 στοιχεία καθώς σε αυτή συμπληρώνονται διαδοχικά οι υποστιβάδες 6s, 4f (λανθανίδες), 5d, 6p.

Συνοπτικά, η σειρά πλήρωσης των υποστιβάδων στον Περιοδικό Πίνακα εμφανίζεται στο διάγραμμα που ακολουθεί.





5. Οι χημικές ιδιότητες των στοιχείων με βάση τον Περιοδικό Πίνακα

Τα στοιχεία μετάπτωσης είναι όλα μέταλλα, όπως και όλα του s και του f τομέα. Τα στοιχεία του p τομέα είναι αμέταλλα (πάνω δεξιό άκρο) μέταλλα (κάτω αριστερό άκρο) ή μεταλλοειδή (στη διαχωριστική διαγώνιο).

Τα άτομα των στοιχείων των τριών πρώτων κύριων ομάδων του Π.Π., της 1ης (ΙΑ), της 2ης (ΙΙΑ) και της 13ης (ΙΙΙΑ) έχουν, γενικά την τάση όταν σχηματίζουν ενώσεις να αποβάλλουν 1, 2 ή 3 ηλεκτρόνια, αντίστοιχα, οπότε μετατρέπονται σε σταθερά ιόντα με δομή ευγενούς αερίου. Για το λόγο αυτό τα στοιχεία αυτά χαρακτηρίζονται ως **ηλεκτροθετικά στοιχεία** και παρουσιάζουν μικρή ηλεκτραρνητικότητα.

Τα άτομα των στοιχείων της 14ης (IVA) και της 15ης (VA) ομάδας του Π.Π., όταν σχηματίζουν ενώσεις έχουν την τάση να διαμοιράζονται ηλεκτρόνια με άλλα άτομα, ώστε να αποκτήσουν οκτάδα ηλεκτρονίων στην εξωτερική στιβάδα.

Τέλος, τα στοιχεία των ομάδων 15 (VA), 16 (VIA) και 17 (VIIA) όταν ενώνονται με ηλεκτροθετικά στοιχεία (μέταλλα) έχουν την τάση να προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια (αντίστοιχα, 2 και 1) και να μετατρέπονται σε σταθερά ανιόντα με δομή ευγενούς αερίου. Για το λόγο αυτό χαρακτηρίζονται ως **ηλεκτραρνητικά στοιχεία** και εμφανίζουν μεγάλη ηλεκτραρνητικότητα. Όταν, όμως, ενώνονται με άλλα στοιχεία μέσης ή και μεγάλης ηλεκτραρνητικότητας (π.χ. από τη 14η ομάδα και προς τα δεξιά του Π.Π.) έχουν την τάση να διαμοιράζονται ηλεκτρόνια και να σχηματίζουν ομοιοπολικές ενώσεις.

6. Τα οξείδια της 3ης περιόδου

Τα στοιχεία της 3ης περιόδου σχηματίζουν τα εξής οξείδια (μερικά στοιχεία μπορούν να σχηματίσουν περισσότερα από ένα οξείδια):

ομάδα	1η	2η	13η	14η	15η	16η	17η
οξείδια	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_4O_{10} P_2O_3	SO_3 SO_2	Cl_2O κτλ.

Κατά μήκος της 3ης περιόδου και από τα αριστερά προς τα δεξιά, η διαφορά ηλεκταρνητικότητας κάθε στοιχείου με το οξυγόνο μειώνεται συνεχώς και κατά συνέπεια μειώνεται και η πολικότητα των δεσμών τους με το οξυγόνο.

Τα οξείδια στο αριστερό άκρο της σειράς είναι καθαρά ιοντικού χαρακτήρα με υψηλά σημεία τήξης, ενώ στο δεξιό άκρο ομοιοπολικού χαρακτήρα και όλο χαμηλότερα σημεία τήξης.

Το MgO είναι ιοντικό οξείδιο με σημείο τήξης 2850°C ενώ το Cl_2O είναι ομοιοπολικό οξείδιο με σημείο τήξης −121°C.

Ας θεωρήσουμε π.χ. το Na_2O. Πρόκειται για ιοντική ένωση ($2Na^+O^{2-}$) που όταν διαλυθεί στο νερό δίνει μία βάση, το NaOH:

$$Na_2O + H_2O \rightarrow 2NaOH$$

Το ίδιο οξείδιο αντιδρά με οξέα και δίνει άλας και νερό (εξουδετέρωση):

$$Na_2O + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O$$

Για το λόγο αυτό, το Na_2O χαρακτηρίζεται ως **βασικό οξείδιο**.

Ανάλογα συμπεριφέρεται το CaO που με επίδραση H_2O οδηγεί σε $Ca(OH)_2$, το MgO κτλ.:
$CaO + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + H_2O$

Ας θεωρήσουμε τώρα, ένα οξείδιο προς το δεξιό άκρο της σειράς, π.χ. το SO_3. Το οξείδιο αυτό είναι ομοιοπολική ένωση και όταν διαλυθεί στο νερό παράγει το θειικό οξύ (H_2SO_4):

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

Επίσης, αντιδρά με βάσεις και δίνει άλας και νερό (εξουδετέρωση):

$$SO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O$$

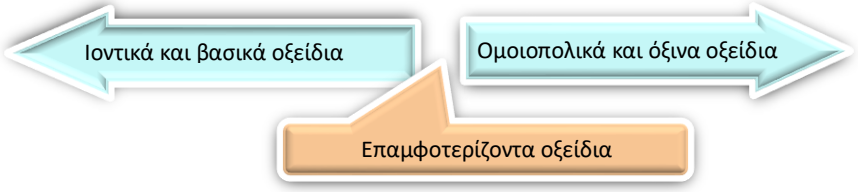
Για το λόγο αυτό το SO_3 χαρακτηρίζεται ως **όξινο οξείδιο**.

Ανάλογα συμπεριφέρεται το SO_2 που με επίδραση H_2O οδηγεί σε H_2SO_3, το CO_2 που με επίδραση H_2O οδηγεί σε H_2CO_3, το SiO_2 κτλ.:
$CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$

Το Al_2O_3 χαρακτηρίζεται ως **επαμφοτερίζον** οξείδιο, καθώς με το νερό οδηγεί σε ένωση που διαθέτει και όξινες ιδιότητες, με τη μορφή H_3AlO_3, και βασικές, με τη μορφή $Al(OH)_3$. Επαμφοτερίζον οξείδιο είναι και το BeO. Τα οξείδια αυτά αντιδρούν τόσο με οξέα όσο και με βάσεις.

Άλλα επαμφοτερίζοντα οξείδια είναι το ZnO, το PbO, το SnO κτλ.

Παρατηρούμε, επομένως, για τα οξείδια της 3ης περιόδου μία βαθμιαία μετάβαση από το βασικό χαρακτήρα στον όξινο. Παρόμοιες μεταβολές παρατηρούμε και στα οξείδια των άλλων περιόδων του Περιοδικού Πίνακα για να επιβεβαιωθεί με τον τρόπο αυτό η περιοδική τάση των στοιχείων και ως προς τις χημικές τους ιδιότητες.



7. Τα χλωρίδια της 3ης περιόδου του Π.Π.

Οι παρατηρήσεις δεν ισχύουν μόνο για τα χλωρίδια της 3ης περιόδου, αλλά είναι μία γενικότερη τάση στον Π.Π.

Τα άτομα των στοιχείων της 3ης περιόδου σχηματίζουν τα εξής χλωρίδια (μερικά στοιχεία σχηματίζουν περισσότερα από ένα):

Ομάδα	1η	2η	13η	14η	15η	16η	17η
Χλωρίδια	NaCl	$MgCl_2$	$AlCl_3$ (Al_2Cl_6)	$SiCl_4$	PCl_3, PCl_5	SCl_2, S_2Cl_2	(Cl_2)

Στα χλωρίδια της 3ης περιόδου του Π.Π., ο ιοντικός χαρακτήρας του δεσμού μειώνεται από τα αριστερά προς τα δεξιά με σύγχρονη αύξηση του ομοιοπολικού χαρακτήρα. Έτσι το NaCl είναι καθαρά ιοντική ένωση, το $MgCl_2$ είναι επίσης ιοντική, ενώ στο $AlCl_3$ ο ομοιοπολικός χαρακτήρας έχει αυξηθεί σημαντικά. Τέλος, στο Cl_2 ο δεσμός είναι καθαρά ομοιοπολικός (μη πολικός). Μάλιστα, καθώς οι ιοντικές ενώσεις είναι γενικά στερεές με υψηλά σημεία τήξης σε σχέση με τις ομοιοπολικές, παρατηρείται μία βαθμιαία μεταβολή στη φυσική κατάσταση των χλωριδίων, που από στερεά στο αριστερό άκρο καταλήγουν σε υγρά και τελικά σε αέρια στο δεξιό άκρο.

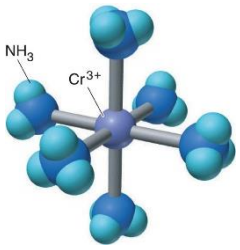
Το $AlCl_3$ απαντά σε διαφορετικές μορφές, ανάλογα με τη θερμοκρασία και τη φυσική κατάσταση. Σε στερεή μορφή έχει τύπο $AlCl_3$, ενώ σε μορφή τήγματος απαντάται ως διμερές, Al_2Cl_6. Η διμερής μορφή απαντάται και στην αέρια φάση, ενώ σε ακόμη υψηλότερες θερμοκρασίες διασπάται σε $AlCl_3$.

8. Τα στοιχεία μετάπτωσης

Σύμφωνα με τον ορισμό της IUPAC, ως στοιχείο μετάπτωσης ορίζεται το στοιχείο το άτομο του οποίου έχει ασυμπλήρωτη d υποστιβάδα ή μπορεί να σχηματίσει κατιόν με ασυμπλήρωτη d υποστιβάδα. Με βάση τον ορισμό αυτό κάποια στοιχεία όπως ο $_{30}Zn$ ή το $_{48}Cd$ αποκλείονται από τα στοιχεία μετάπτωσης, αλλά εμείς θα εξακολουθήσουμε να τα συμπεριλαμβάνουμε σε αυτά. Π.χ. ο Zn έχει ΑΟ μόνο +2, δεν σχηματίζει έγχρωμες ενώσεις και δεν είναι παραμαγνητικό στοιχείο.

Από την 4η περίοδο και μετά εμφανίζονται στον Π.Π. και στοιχεία που ανήκουν στο d τομέα και αναφέρονται ως στοιχεία μετάπτωσης. Τα στοιχεία αυτά βρίσκονται σε τρεις σειρές του Π.Π. Η 1η σειρά περιλαμβάνει τα στοιχεία της 4ης περιόδου στα οποία συμπληρώνεται η 3d υποστιβάδα (από $3d^1$ μέχρι $3d^{10}$). Η 2η σειρά των στοιχείων μετάπτωσης περιλαμβάνει τα στοιχεία της 5ης περιόδου στα οποία συμπληρώνεται η 4d υποστιβάδα, ενώ στην 3η σειρά των στοιχείων μετάπτωσης της 6ης περιόδου συμπληρώνεται η 5d υποστιβάδα.

Τα στοιχεία μετάπτωσης αν και ανήκουν σε διαφορετικές ομάδες παρουσιάζουν σημαντικές αναλογίες στις ιδιότητές τους:



Μοντέλο για το σύμπλοκο $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ στο οποίο το ιόν Cr^{3+} ενώνεται με έξι μόρια NH_3 (υποκαταστάτες).

- Είναι όλα μέταλλα.
- Παρουσιάζουν πολλούς αριθμούς οξείδωσης, π.χ. ο Fe έχει +2 και +3, το Mn έχει +2, +3, +4, +6, +7 κτλ.
- Είναι **παραμαγνητικά** στοιχεία, δηλαδή διαθέτουν ένα ή περισσότερα μονήρη ηλεκτρόνια και επομένως έλκονται από μαγνητικό πεδίο. Η έλξη αυτή αυξάνει με την αύξηση του αριθμού των μονήρων (ασύζευκτων) ηλεκτρονίων. Παραμαγνητικά στοιχεία μπορεί να είναι και άλλα στοιχεία που δεν ανήκουν στα στοιχεία μετάπτωσης, π.χ. το $_7N$. Τα στοιχεία που δεν έχουν μονήρη ηλεκτρόνια απωθούνται από το μαγνητικό πεδίο και χαρακτηρίζονται ως διαμαγνητικά.
- Σχηματίζουν σύμπλοκα ιόντα, ιόντα δηλαδή που διαθέτουν ένα κεντρικό στοιχείο ενωμένο με υποκαταστάτες, μόρια ή ιόντα. Π.χ. $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ κτλ.
- Σχηματίζουν συνήθως έγχρωμες ενώσεις, π.χ. το $Ni(OH)_2$ έχει πράσινο χρώμα, το VO_2 έχει μπλε χρώμα κτλ.
- Παρουσιάζουν συχνά αξιοσημείωτη καταλυτική δράση. Π.χ. η αντίδραση υδρογόνωσης των αλκενίων καταλύεται από το Ni, το Pd ή το Pt.

Καταλύτης είναι ουσία που αυξάνει την ταχύτητα μιας αντίδρασης, χωρίς να εμφανίζεται στα τελικά προϊόντα.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΡΩΤΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΩΝ

1. Η ηλεκτρονιακή δομή του ατόμου ενός στοιχείου στη θεμελιώδη κατάσταση καταλήγει σε $4d^2\ 5s^2$. Να προβλέψετε τη θέση του στοιχείου στον Περιοδικό Πίνακα (ομάδα, περίοδος, τομέας) καθώς και τον ατομικό του αριθμό (Z).

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Στη δομή του ατόμου περιλαμβάνεται υποστιβάδα με $n = 5$ και άρα το στοιχείο ανήκει στην 5η περίοδο. Καθώς συμπληρώνεται η υποστιβάδα 4d, το στοιχείο θα ανήκει στον d τομέα και στην 4η ομάδα (λόγω της δομής d^2). Η πλήρης ηλεκτρονιακή δομή θα είναι: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^2\ 5s^2$ και επομένως ο ατομικός αριθμός $Z = 40$.

Θα μπορούσαμε να βρούμε τον ατομικό αριθμό και ως εξής: Η 1η περίοδος περιλαμβάνει 2 στοιχεία, η 2η και η 3η από 8 στοιχεία ενώ η 4η περίοδος περιλαμβάνει 18 στοιχεία. Στην 5η περίοδο έχουμε δύο στοιχεία του s τομέα και επιπλέον δύο θέσεις στον *d* τομέα. Συνολικά: $Z = 2 + 8 + 8 + 18 + 4 = 40$. Από τον Περιοδικό Πίνακα επιβεβαιώνουμε το αποτέλεσμα, είναι το ζιρκόνιο, $_{40}Zr$!



Το ζιρκόνιο ($_{40}Zr$) είναι ένα λαμπερό γκρι-λευκό μέταλλο, πολύ ανθεκτικό στη διάβρωση με βάσεις, οξέα κτλ. Έχει σημείο τήξης 1852°C και σημείο βρασμού 4377°C. Σε μορφή σκόνης αναφλέγεται εύκολα.

2. Να γράψετε την ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων των στοιχείων που βρίσκονται στην:

α) 3η **περίοδο,** 1η **ομάδα** **β)** 4η **περίοδο,** 1η **ομάδα** **γ)** 3η **περίοδο,** 13η **ομάδα**
δ) 3η **περίοδο,** 18η **ομάδα** **ε)** 4η **περίοδο,** 7η **ομάδα** **στ)** 6η **περίοδο,** 15η **ομάδα**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Πρόκειται για στοιχείο του τομέα s του Π.Π. με δομή εξωτερικής στιβάδας $3s^1$. Ο ατομικός του αριθμός θα είναι $Z = 2 + 8 + 1 = 11$ και η δομή του: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$.

β) Είναι στοιχείο του τομέα s του Π.Π., με δομή εξωτερικής στιβάδας $4s^1$. Ο ατομικός του αριθμός θα είναι $Z = 2 + 8 + 8 + 1 = 19$ και η δομή του: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1$.

γ) Έχουμε: $Z = 2 + 8 + 3 = 13$ (οι 3 πρώτες περίοδοι δεν περιλαμβάνουν στοιχείο του τομέα d). Η πλήρης του δομή θα είναι: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^1$.

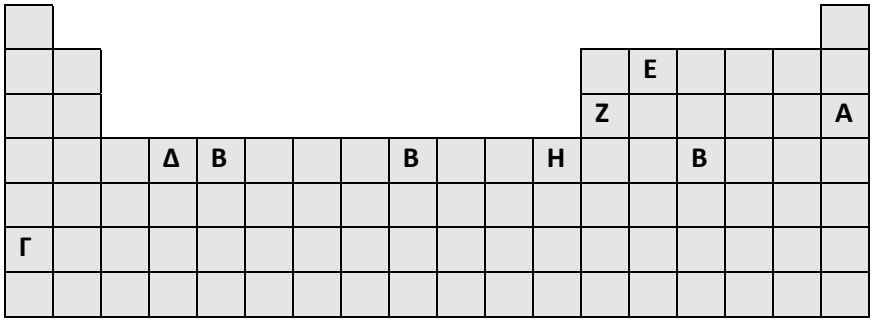
δ) Πρόκειται για ευγενές αέριο με $Z = 2 + 8 + 8 = 18$ με δομή: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$.

ε) Πρόκειται για στοιχείο μετάπτωσης και θα διαθέτει 5 ηλεκτρόνια στην 3d ($Z = 2 + 8 + 8 + 7 = 25$ και δομή: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5\ 4s^2$.

στ) $Z = 2 + 8 + 8 + 18 + 18 + (32 - 3) = 83$. Είναι στοιχείο του p τομέα με δομή: $[_{54}Xe]\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^3$, όπου το Xe είναι το ευγενές αέριο της 5ης περιόδου με $Z = 54$.

3. Στο παρακάτω διάγραμμα που αντιστοιχεί στον Π.Π. να σημειώσετε:
α) Το ευγενές αέριο Α **που ανήκει στην** 3η **περίοδο.**
β) Το στοιχείο Β **της** 4ης **περιόδου, που τα άτομά του έχουν** 3 **ασύζευκτα (μονήρη) ηλεκτρόνια στη θεμελιώδη του κατάσταση.**
γ) Το στοιχείο Γ **με δομή εξωτερικής στιβάδας** $6s^1$ **στη θεμελιώδη κατάσταση.**
δ) Το στοιχείο Δ **με δομή** $3d^2$ **στη θεμελιώδη κατάσταση.**
ε) Το στοιχείο Ε **με ηλεκτρονιακή δομή** $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$**.**
ζ) Το στοιχείο Ζ **με ηλεκτρονιακή δομή** $[_{10}Ne]\ 3s^2\ 3p^1$**.**
η) Το στοιχείο Η **με ηλεκτρονιακή δομή** $[_{18}Ar]\ 3d^{10}\ 4s^2$**.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ



Παρατήρηση: Το στοιχείο Β διαθέτει 3 μονήρη ηλεκτρόνια. Επειδή ανήκει στην 4η περίοδο του Π.Π. τα ασύζευκτα ηλεκτρόνια μπορεί να είναι είτε σε τροχιακά d (οπότε έχουμε στοιχείο της 5ης ή της 9ης ομάδας του d τομέα του Π.Π) είτε σε τροχιακά p (οπότε έχουμε στοιχείο της 15ης ομάδας του p τομέα του Π.Π.).

4. Θεωρείστε τα στοιχεία της 4ης **περιόδου του Περιοδικού Πίνακα.**
α) i. Ποιες υποστιβάδες συμπληρώνονται από τα αριστερά προς τα δεξιά στην περίοδο αυτή; ii. Ποιοι οι ατομικοί αριθμοί του πρώτου και του τελευταίου στοιχείου της περιόδου;
β) Πόσα στοιχεία της 4ης **περιόδου διαθέτουν** d **ηλεκτρόνια στην ηλεκτρονιακή τους δομή στη θεμελιώδη κατάσταση; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.**
γ) Ποιοι οι ατομικοί αριθμοί των στοιχείων της 4ης **περιόδου τα οποία:**
i. Δεν διαθέτουν μονήρη (ασύζευκτα) ηλεκτρόνια στην ηλεκτρονιακή τους δομή στη θεμελιώδη κατάσταση.
ii. Διαθέτουν 6 **μονήρη ηλεκτρόνια στην ηλεκτρονιακή τους δομή στη θεμελιώδη κατάσταση.**
iii. Διαθέτουν 3 **μονήρη ηλεκτρόνια στην ηλεκτρονιακή τους δομή στη θεμελιώδη κατάσταση.**
δ) Να εξηγήσετε γιατί ακριβώς πάνω από το στοιχείο με $Z = 21$ **δεν υπάρχει άλλο στοιχείο στον Περιοδικό Πίνακα.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ
α) i. 4s, 3d, 4p.
ii. Το 1ο στοιχείο της 4ης περιόδου έχει δομή: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1$ και επομένως έχει $Z = 19$. Το τελευταίο στοιχείο της 4ης περιόδου έχει δομή $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6$ και επομένως έχει $Z = 36$.

β) 16 στοιχεία. Τα 10 στοιχεία του d τομέα και τα 6 του p τομέα, τα οποία διαθέτουν συμπληρωμένη την 3d υποστιβάδα.

γ) i. $Z = 20$, 30 και 36 (τα τελευταία στοιχεία του s, του d και του p τομέα). **ii.** $Z = 24$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5\ 4s^1$ (κατ' εξαίρεση, λόγω ειδικής σταθερότητας της $3d^5$ δομής).
iii. $Z = 23$ (δομή $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^3\ 4s^2$), $Z = 27$ (δομή $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^7\ 4s^2$) και $Z = 33$ (δομή $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^3$).

δ) Το στοιχείο με $Z = 21$ είναι στοιχείο του d τομέα της 4ης περιόδου. Πάνω από αυτό δεν βρίσκεται άλλο στοιχείο, καθώς στην 1η, στη 2η και στην 3η περίοδο δεν υπάρχουν στοιχεία του d τομέα.

5. α) Το άτομο ενός στοιχείου Α **έχει πέντε ηλεκτρόνια σθένους και ανήκει στον** p **τομέα του Περιοδικού Πίνακα. Σε ποια ομάδα του Περιοδικού Πίνακα ανήκει το στοιχείο αυτό;**
β) Το ανιόν B^{3-} **ενός άλλου στοιχείου** Β **έχει ηλεκτρονιακή δομή:** $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$**. Σε ποια ομάδα του Περιοδικού Πίνακα ανήκει το στοιχείο** Β**;**
γ) Ενός τρίτου στοιχείου Γ **το άτομο έχει μόνο ένα ζεύγος ηλεκτρονίων σε** p **τροχιακό. Σε ποια ομάδα μπορεί να ανήκει το στοιχείο** Γ**; Ποιο είναι το πιο σταθερό ανιόν που σχηματίζει;**
δ) Το άτομο ενός τέταρτου στοιχείου Δ **περιέχει πέντε μονήρη ηλεκτρόνια στη θεμελιώδη του κατάσταση. Σε ποιο τομέα μπορεί να ανήκει το στοιχείο;**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Εφόσον διαθέτει 5e σε στιβάδα σθένους, η δομή της στιβάδα αυτής θα είναι: $ns^2\ np^3$ (*n* ο αριθμός της περιόδου). Ανήκει, επομένως στην 15η (VA) ομάδα.

β) Το ανιόν B^{3-} διαθέτει, προφανώς, τρία ηλεκτρόνια παραπάνω σε σχέση με το ουδέτερο άτομο του Β. Η ηλεκτρονιακή δομή του ατόμου του Β στη θεμελιώδη κατάσταση θα είναι: $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$ και άρα το στοιχείο ανήκει στην 15η (VA) ομάδα.

γ) Για να έχει το στοιχείο ένα ζεύγος ηλεκτρονίων σε p τροχιακό, θα πρέπει η αντίστοιχη υποστιβάδα p να διαθέτει 4 ηλεκτρόνια (θυμηθείτε τον κανόνα του Hund!). Επομένως, ανήκει στον τομέα p (p^4) και συγκεκριμένα στην 16η (VIA) ομάδα. Το πιο σταθερό ανιόν θα έχει δομή ευγενούς αερίου. Άρα θα είναι το $Γ^{2-}$.



δ) Τα 5 μονήρη (ασύζευκτα) ηλεκτρόνια δεν μπορεί να ανήκουν σε υποστιβάδα s ούτε σε υποστιβάδα p. Θα είναι, επομένως, είτε στοιχείο μετάπτωσης με δομή d^5 είτε θα ανήκει σε ένα από τα δύο παραρτήματα του Περιοδικού Πίνακα, τις ακτινίδες ή τις λανθανίδες, με δομή f^5 ή f^9.



Υδατικά διαλύματα ενώσεων του Cr. Από αριστερά: $CrCl_2$, $K_2Cr_2O_7$, $Cr(NO_3)_3$, $CrCl_3$, K_2CrO_4. *Όλα τα διαλύματα έχουν διαφορετικούς χρωματισμούς.*

Σχεδόν όλα τα στοιχεία μετάπτωσης διαθέτουν περισσότερους από έναν αριθμούς οξείδωσης καθώς διαθέτουν ασυμπλήρωση (*n*-1)d υποστιβάδα με μικρή διαφορά ενέργειας σε σχέση με την εξωτερική στιβάδα *n*s. Έτσι, στο σχηματισμό των δεσμών ενός στοιχείου μετάπτωσης μπορούν να συμμετέχουν και ηλεκτρόνια της d υποστιβάδας. Π.χ. στο άτομο του $_{26}Fe$ εκτός από τα ηλεκτρόνια της υποστιβάδας 4s μπορεί να αποσπαστεί και ένα ηλεκτρόνιο της 3d (αριθμοί οξείδωσης +2 και +3).

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Όλες οι ηλεκτρονιακές δομές είναι στη θεμελιώδη κατάσταση των ατόμων, εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά.

3.1. Ποιος από τους παρακάτω ατομικούς αριθμούς αντιστοιχεί σε στοιχείο που ανήκει στις αλκαλικές γαίες;
Α) 2 Β) 21 Γ) 12 Δ) 13

3.2. Ποιος ο ατομικός αριθμός στοιχείου που ανήκει στην ίδια ομάδα του Περιοδικού Πίνακα με τον άνθρακα ($_6$C);
Α) 8 Β) 12 Γ) 14 Δ) 34

3.3. Με την εξαίρεση του $_2$He η εξωτερική στιβάδα ενός ευγενούς αερίου εμφανίζει ηλεκτρονιακή δομή:
Α) $ns^2\ np^6$ Β) $ns^2\ np^3$ Γ) $(n-1)d^2\ np^6$ Δ) $(n-1)d^5\ np^1$

3.4. Το πρώτο στοιχείο του p τομέα του Περιοδικού Πίνακα που ανήκει στην 3η περίοδο έχει ατομικό αριθμό Z =:
Α) 13 Β) 8 Γ) 10 Δ) 12

3.5. Η πρώτη σειρά των στοιχείων του d τομέα αρχίζει με τον ατομικό αριθμό Z =:
Α) 11 Β) 13 Γ) 19 Δ) 21

3.6. Το πολώνιο ($_{84}$Po) είναι ραδιενεργό στοιχείο με δομή: $[_{54}Xe]\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^4$. Σε ποια ομάδα του Περιοδικού Πίνακα ανήκει το στοιχείο αυτό;
Α) στη 2η Β) στη 14η Γ) στη 16η Δ) στη 18η

3.7. Γενικά, τα στοιχεία μετάπτωσης:
Α) έχουν όλα συμπληρωμένη τη στιβάδα σθένους τους με οκτώ ηλεκτρόνια
Β) έχουν πάντα μερικά συμπληρωμένη μία p υποστιβάδα
Γ) έχουν κενές εσωτερικές στιβάδες
Δ) συνήθως διαθέτουν πολλούς αριθμούς οξείδωσης και σχηματίζουν έγχρωμες ενώσεις

3.8. Το ανιόν X^{3-} έχει δομή: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$. Σε ποια ομάδα του Περιοδικού Πίνακα ανήκει το στοιχείο X;
Α) 15η (VA) Β) 5η (VB) Γ) 18η (VIIIA) Δ) 13η (IIIA)

3.9. Πριν από λίγα χρόνια συμπληρώθηκε και η 7η περίοδος του Περιοδικού Πίνακα. Το τελευταίο στοιχείο της περιόδου συμβολίζεται με Og (ογκάνεσον) και έχει Z = 118. Σε ποια θέση στον Περιοδικό Πίνακα τοποθετήθηκε το στοιχείο αυτό;
Α) Ως το τελευταίο στοιχείο στις ακτινίδες
Β) Ως το τελευταίο στοιχείο στις λανθανίδες
Γ) Στη 17η ομάδα Δ) Στη 18η ομάδα

3.10. Ποιο από τα παρακάτω στοιχεία χαρακτηρίζεται ως παραμαγνητικό;
Α) $_{20}$Ca Β) $_{12}$Mg Γ) $_{14}$Si Δ) $_{30}$Zn

3.11. Το άτομο ενός στοιχείου (X) έχει ηλεκτρονιακή δομή: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1\ 4p^1$. Με βάση την πληροφορία αυτή τι από τα παρακάτω ισχύει;
Α) Το στοιχείο ανήκει στην 5η περίοδο
Β) Το στοιχείο ανήκει στη 13η ομάδα του περιοδικού πίνακα
Γ) Η παραπάνω ηλεκτρονιακή δομή είναι αδύνατη
Δ) Το στοιχείο ανήκει στις αλκαλικές γαίες

3.12. Να χαρακτηρίσετε τις προτάσεις Α - Η ως σωστές ή λανθασμένες. Στην περίπτωση λανθασμένων προτάσεων να αιτιολογηθεί η επιλογή.
Α) Στοιχείο με δομή του ατόμου $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^8\ 4s^2$ ανήκει στον d τομέα.
Β) Παραμαγνητικά είναι όχι μόνο τα στοιχεία μετάπτωσης αλλά και άλλα στοιχεία, όπως π.χ. το $_8$O, που διαθέτουν μονήρη ηλεκτρόνια.
Γ) Από τα οξείδια των στοιχείων $_{13}$Al, $_{17}$Cl, $_{19}$K και $_{20}$Ca με τύπους, Al_2O_3, Cl_2O_7, K_2O και CaO, περισσότερο όξινο είναι το Cl_2O_7.
Δ) Η 2η σειρά των στοιχείων μετάπτωσης είναι στην 5η περίοδο και σε αυτήν συμπληρώνεται η υποστιβάδα 4d.
Ε) Οι λανθανίδες ανήκουν στην 6η περίοδο του περιοδικού πίνακα και περιλαμβάνουν στοιχεία στα οποία συμπληρώνεται η υποστιβάδα 4f.
Ζ) Το $_{12}$Mg ανήκει στις αλκαλικές γαίες και σχηματίζει το οξείδιο με τύπο MgO(s) με υψηλό σημείο τήξης.
Η) Στο άτομο του $_{31}$Ga η ενέργεια ενός ηλεκτρονίου της υποστιβάδας 4s είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια ενός ηλεκτρονίου της υποστιβάδας 3d.

3.13. Δίνονται οι δομές των ατόμων των στοιχείων Α - Ε που ακολουθούν.

Α	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^1$
Β	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^3$
Γ	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5\ 4s^2$
Δ	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 5s^2$
Ε	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 5s^2\ 5p^6$

Ποιο ή ποια από τα στοιχεία αυτά:
α) Είναι ευγενές αέριο.
β) Είναι αλκαλική γαία.
γ) Είναι στοιχείο του d τομέα.
δ) Ανήκει στη 13η ομάδα.

3.14. Ποιος ο ατομικός αριθμός Z ενός στοιχείου X της 4ης περιόδου του περιοδικού πίνακα του οποίου το κατιόν X^{3+} διαθέτει ημισυμπληρωμένη d υποστιβάδα (d^5); Σε ποια ομάδα ανήκει το στοιχείο αυτό;

3.15. Τα στοιχεία ποιας ομάδας του d τομέα του Περιοδικού Πίνακα έχουν άθροισμα κβαντικών αριθμών spin ίσο με 0, δηλαδή δεν διαθέτουν μονήρη ηλεκτρόνια;

3.16. Το $_{20}$Ca και το $_{30}$Zn διαθέτουν την ίδια δομή της εξωτερικής στιβάδας ($4s^2$). Να εξηγήσετε γιατί δεν ανήκουν στην ίδια ομάδα του περιοδικού πίνακα.

3.17. Το στοιχείο φλερόβιο ($_{114}$Fl) έχει σχετικά πρόσφατα ανακαλυφθεί και έχει τοποθετηθεί στην ίδια ομάδα του περιοδικού πίνακα με το στοιχείο $_{82}$Pb. Να εξηγήσετε γιατί.

3.18. Ένα στοιχείο έχει 5 ηλεκτρόνια με $\ell = 0$, στη θεμελιώδη κατάσταση. Να προσδιοριστούν:
α) Ο ατομικός αριθμός του στοιχείου.
β) Η θέση του στοιχείου στον Περιοδικό Πίνακα (ομάδα και περίοδος).

3.19. Το βρώμιο (Br) είναι το 3ο στοιχείο της ομάδας των αλογόνων. Να γράψετε:
α) Την ομάδα και την περίοδο στην οποία ανήκει το στοιχείο αυτό.
β) i. Τον ολικό αριθμό των p ηλεκτρονίων καθώς και ii. τον αριθμό των d ηλεκτρονίων του ατόμου στη θεμελιώδη του κατάσταση.

3.20. Με βάση τη θέση στον Περιοδικό Πίνακα (ομάδα και περίοδο) των στοιχείων που ακολουθούν, να προβλέψετε την ηλεκτρονιακή τους δομή στη θεμελιώδη κατάσταση.
α) Ca: 2η (ΙΙΑ) ομάδα, 4η περίοδος
β) Sr: 2η (ΙΙΑ) ομάδα, 5η περίοδος
γ) P: 15η (VA) ομάδα, 3η περίοδος
δ) Cu: 11η (ΙΒ) ομάδα, 4η περίοδος
ε) Sb: 15η (VA) ομάδα, 5η περίοδος
ζ) Se: 16η (VIA) ομάδα, 4η περίοδος
η) Ni: 10η (VIIIB) ομάδα, 4η περίοδος
Να αρχίσετε την ηλεκτρονιακή δομή από αυτή του προηγούμενου ευγενούς αερίου καθενός στοιχείου. Δίνονται οι ατομικοί αριθμοί των ευγενών αερίων, Ne:10, Ar:18 και Kr:36.

3.21. Δίνονται τα άτομα στη θεμελιώδη τους κατάσταση των στοιχείων Α, Β, Γ, Δ και Ε (σε παρένθεση οι δομές εξωτερικής στιβάδας): Α ($1s^2$), Β ($2s^2\ 2p^3$), Γ ($3s^1$), Δ ($3s^2\ 3p^6$), Ε ($3s^2\ 3p^3$). Σε ποια ομάδα, περίοδο και τομέα ανήκει καθένα από τα στοιχεία αυτά;

3.22. Ποιες υποστιβάδες συμπληρώνονται από αριστερά προς τα δεξιά στην 3η, στην 4η και στην 5η περίοδο του Π.Π.;

3.23. Να εντοπίσετε την ομάδα του Περιοδικού Πίνακα στην οποία ανήκει στοιχείο του οποίου το τελευταίο ηλεκτρόνιο:
α) Τοποθετείται αλλά δεν συμπληρώνει μια s υποστιβάδα.
β) Είναι το πρώτο που τοποθετείται σε μία d υποστιβάδα.
γ) Τοποθετείται και συμπληρώνει μία p υποστιβάδα.
δ) Τοποθετείται και συμπληρώνει μία s υποστιβάδα.
ε) Ημισυμπληρώνει μία d υποστιβάδα.

3.24. Στοιχείο Μ έχει άθροισμα κβαντικών αριθμών spin ίσο με το 0 στη θεμελιώδη του κατάσταση και ανήκει στην 4η περίοδο του περιοδικού πίνακα.
α) Σε ποια ή ποιες ομάδες του Περιοδικού Πίνακα είναι δυνατόν να ανήκει το στοιχείο Μ;
β) Ποιοι οι δυνατοί ατομικοί του αριθμοί του στοιχείου;

3.25. Το ιόν M^{2+} του στοιχείου Μ της 4ης περιόδου του Π.Π. έχει δομή $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5$.
α) Ποιος ο ατομικός αριθμός του Μ;
β) Σε ποιο τομέα και σε ποια ομάδα ανήκει το στοιχείο Μ;
γ) Πόσα ηλεκτρόνια με $\ell = 0$ και πόσα ηλεκτρόνια με $m_\ell = 1$ διαθέτει το άτομο του στοιχείου Μ;
δ) Σε ποιο τομέα, περίοδο και ομάδα ανήκει ένα άλλο στοιχείο Ν το άτομο του οποίου είναι ισοηλεκτρονιακό με το ιόν M^{2+};

3.26. Δίνονται τα στοιχεία Α, Β, Γ, Δ, Ε και Ζ και οι αντίστοιχες ηλεκτρονιακές δομές των ατόμων στη θεμελιώδη τους κατάσταση:
Α: $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$
Β: $1s^2\ 2s^1$
Γ: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$
Δ: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$
Ε: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6$
Ζ: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$
Να ταξινομήσετε τα παραπάνω στοιχεία σε ομάδες τα μέλη των οποίων να έχουν παρόμοιες χημικές ιδιότητες.

3.27. Οι ατομικοί αριθμοί των στοιχείων Α, Β και Γ είναι, αντίστοιχα Z, Z+1 και Z+2. Το στοιχείο Β είναι ευγενές αέριο και ανήκει στην 3η περίοδο.
α) Σε ποια ομάδα, περίοδο και τομέα ανήκουν τα Α, Β και Γ;
β) Ποιες είναι οι ηλεκτρονιακές τους δομές των παραπάνω στοιχείων στη θεμελιώδη τους κατάσταση;

3.28. Το στοιχείο Χ ανήκει στην 3η περίοδο και έχει 6 ηλεκτρόνια σθένους.
α) Ποιος ο τομέας και η ομάδα του Περιοδικού Πίνακα που ανήκει το στοιχείο Χ και ποιος ο ατομικός του αριθμός;
β) Ποιος ο χαρακτήρας των δεσμών (ιοντικοί ή ομοιοπολικοί) των ενώσεων XO_3 και X_2Cl_2 που σχηματίζει το στοιχείο Χ με το οξυγόνο και το χλώριο, αντίστοιχα;

3.29. Παρατηρώντας έναν Περιοδικό Πίνακα και τη θέση των αντίστοιχων στοιχείων να προβλέψετε τον αριθμό των:
α) 2p ηλεκτρονίων του N.
β) 5s ηλεκτρονίων του Rb.
γ) 4d ηλεκτρονίων του As.
δ) 4f ηλεκτρονίων του Hg.
Τα άτομα να θεωρηθούν στη θεμελιώδη τους κατάσταση.

3.30. α) Πόσες ομάδες υπάρχουν σε καθένα από τους 4 τομείς του Περιοδικού Πίνακα;
β) Σε ποιο τομέα και σε ποια ομάδα του Π.Π. ανήκουν τα στοιχεία των οποίων η ηλεκτρονιακή δομή είναι: i. $[_{54}Xe]\ 6s^2$, ii. $[_{36}Kr]\ 4d^{10}\ 5s^2\ 5p^1$, iii. $[_{36}Kr]\ 4d^{10}\ 5s^2\ 5p^5$.

3.31. Το στοιχείο ψευδάργυρος με $Z = 30$ αναφέρεται, γενικά, ως στοιχείο μετάπτωσης.
α) Να εξηγήσετε με βάση την ηλεκτρονιακή δομή το γεγονός αυτό.
β) Παρόλα αυτά από τη Διεθνή Ένωση Χημείας (IUPAC) προτείνεται να μην ταξινομείται στα στοιχεία μετάπτωσης. Να αναφέρετε τρία γενικά γνωρίσματα των στοιχείων μετάπτωσης τα οποία δεν αντιστοιχούν στο στοιχείο αυτό.

3.32. Το άτομο του $_{79}$Au (χρυσός) έχει ηλεκτρονιακή δομή: $[_{54}Xe]\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^1$ στη θεμελιώδη κατάσταση.
α) Να εξηγήσετε αν υπάρχει απόκλιση της δομής αυτής από τις αρχές τις ηλεκτρονιακής δόμησης.
β) Να σημειώσετε την θέση του στοιχείου στον Περιοδικό Πίνακα (ομάδα, τομέας, περίοδος).
γ) Να γράψετε την ηλεκτρονιακή δομή του ατόμου του στοιχείου που ανήκει στην ίδια ομάδα με το Au αλλά στην 4η περίοδο.

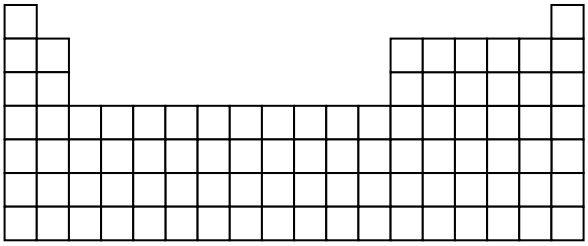
3.33. Τα στοιχεία Na, Mg, Si, Cl και Ar ανήκουν όλα στην 3η περίοδο και στις ομάδες 1η, 2η, 14η, 17η και 18η, αντίστοιχα.
α) Να γράψετε τις ηλεκτρονιακές δομές των ατόμων των στοιχείων αυτών στη θεμελιώδη τους κατάσταση.
β) Να προβλέψετε τις ηλεκτρονιακές δομές των αμέσως από κάτω στοιχείων της ομάδας που ανήκουν.
γ) Να χαρακτηρίσετε τα χλωρίδια NaCl, του $MgCl_2$ και $SiCl_4$ ως ιοντικά ή ομοιοπολικά.
δ) Να χαρακτηρίσετε τα οξείδια Na_2O, MgO, SiO_2 και Cl_2O_7 ως ιοντικά ή ομοιοπολικά και ως όξινα ή βασικά.

3.34. Να προσδιορίστε τη θέση στον Περιοδικό Πίνακα στοιχείων με τα εξής χαρακτηριστικά:
α) Στοιχείο που σχηματίζει τρισθενές κατιόν με δομή $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$.
β) Στοιχείο που σχηματίζει δισθενές κατιόν με δομή $[_{36}Kr]\ 4d^{10}\ 5s^2$
γ) Στοιχείο που σχηματίζει μονοσθενές κατιόν με δομή ίδια με του $_{36}$Kr.
δ) Στοιχείο το άτομο του οποίου στη θεμελιώδη κατάσταση διαθέτει δύο μόνο ηλεκτρόνια τύπου p στη στιβάδα N.
ε) Το πρώτο στοιχείο του τομέα d.
ζ) Στοιχείο που ανήκει στα στοιχεία μετάπτωσης της 4ης περιόδου με συμπληρωμένη, όμως, την υποστιβάδα d.
η) Στοιχείο που έχει το μεγαλύτερο ατομικό αριθμό από όλα τα στοιχεία του τομέα s.
θ) Στοιχείο που έχει στη θεμελιώδη κατάσταση τρία μονήρη ηλεκτρόνια.

3.35. Δίνονται τα στοιχεία $_{27}$Co, $_{38}$Sr, $_{49}$In και $_{59}$Pr. Να ταξινομήσετε τα ηλεκτρόνια των ατόμων αυτών στη θεμελιώδη τους κατάσταση σε υποστιβάδες και να απαντήσετε στις ερωτήσεις που ακολουθούν.
α) Ποια από τα στοιχεία αυτά έχουν το ίδιο άθροισμα κβαντικών αριθμών spin;
β) Σε ποιους τομείς του περιοδικού πίνακα ανήκει το καθένα από τα παραπάνω στοιχεία; Ποιο από τα στοιχεία είναι παραμαγνητικό, σχηματίζει πολλές έγχρωμες ενώσεις και σύμπλοκα ιόντα;
γ) Να προβλέψετε τον ατομικό αριθμό των στοιχείων της 3ης περιόδου του Π.Π. που ανήκουν στην ίδια ομάδα με τα στοιχεία $_{27}$Co, $_{38}$Sr και $_{49}$In.

3.36. Ως γνωστόν κάποια χημικά στοιχεία δεν ακολουθούν τις αρχές της ηλεκτρονιακής δόμησης. Με το δεδομένο ότι το στοιχείο Pd (παλλάδιο, $Z = 46$) δεν είναι παραμαγνητικό, να γράψετε την ηλεκτρονιακή του δομή. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

3.37. Το σχήμα που ακολουθεί παριστάνει ένα τμήμα του περιοδικού πίνακα.

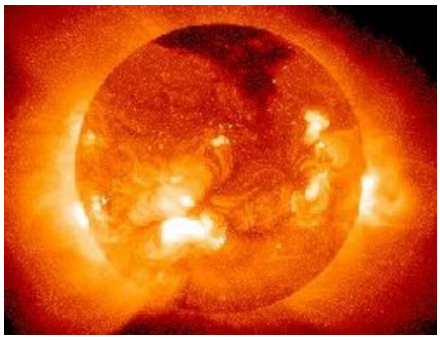


Στον πίνακα αυτό να σημειώσετε στην κατάλληλη θέση τα στοιχεία με τα εξής χαρακτηριστικά.
α) Το ευγενές αέριο Α που ανήκει στην 5η περίοδο.
β) Τα στοιχεία Β της 6ης περιόδου, που τα άτομά τους έχουν δύο μονήρη ηλεκτρόνια σε p τροχιακά.
γ) Το στοιχείο Γ του s τομέα με δομή εξωτερικής στιβάδας $4s^1$.
δ) Το στοιχείο Δ του d τομέα της 4ης περιόδου με δομή d^8.
ε) Το στοιχείο Ε με δομή $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$.
ζ) Το στοιχείο Ζ με δομή $[_{10}Ne]\ 3s^2\ 3p^5$.
η) Το στοιχείο Η με δομή $[_{36}Kr]\ 5s^1$.
θ) Το στοιχείο Θ με δομή $[_{18}Ar]\ 3d^5\ 4s^2$.
ι) Το στοιχείο Ι με δομή $[_{18}Ar]\ 3d^{10}\ 4s^1$

3.38. **Πρόκληση!** Τα άτομα δύο στοιχείων μετάπτωσης της 4ης περιόδου του περιοδικού πίνακα διαθέτουν τον ίδιο αριθμό ($x \neq 0$) ασύζευκτων (μονήρων) ηλεκτρονίων στην 3d υποστιβάδα, στη θεμελιώδη τους κατάσταση. Ποιοι οι δυνατοί ατομικοί αριθμοί των δύο αυτών στοιχείων; Να εξεταστούν όλες οι δυνατές περιπτώσεις.

Χημεία και … τέρατα: «Red Sun!»

Το φάσμα της ακτινοβολίας που εκπέμπεται από κάποια ουσία κάτω από διέγερση π.χ. με ηλεκτρική εκκένωση, λέγεται φάσμα εκπομπής. Ειδικά το φάσμα εκπομπής του υδρογόνου αποτελείται όπως είδαμε από διακριτές γραμμές ορισμένης συχνότητας (π.χ. στα 656,3 nm, στα 486,3 nm κτλ.). Οι διάφορες ουσίες, όμως, εμφανίζουν επίσης και το λεγόμενο φάσμα απορρόφησης, όταν συνεχής ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, όπως αυτή που παράγει ο ηλεκτρικός λαμπτήρας, περάσει μέσα από την ουσία. Στην περίπτωση αυτή θα παρατηρήσουμε ότι ορισμένες συχνότητες από το συνεχές φάσμα της ακτινοβολίας λείπουν. Έτσι, π.χ. στο φάσμα απορρόφησης του Η το συνεχές φάσμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας εμφανίζει μαύρες γραμμές στα 656,3 nm και στα 486,3 nm. Δηλαδή, το φάσμα απορρόφησης του Η είναι συμπληρωματικό του γραμμικού φάσματος εκπομπής. Το σημαντικό είναι ότι κάθε στοιχείο έχει ένα χαρακτηριστικό φάσμα απορρόφησης με βάση το οποίο μπορεί να ταυτοποιηθεί.



Το ηλιακό φως που εκπέμπεται από τον ήλιο παρουσιάζει σκοτεινές ταινίες στο φάσμα του. Εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας στο εσωτερικό του, ο ήλιος εκπέμπει ένα συνεχές φάσμα ακτινοβολίας. Όμως, τα στοιχεία που υπάρχουν στις εξωτερικές περιοχές του ήλιου, όπου οι θερμοκρασίες δεν είναι τόσο υψηλές, απορροφούν ακτινοβολία σε συγκεκριμένα μήκη κύματος. Οι απορροφήσεις αυτές οφείλονται στο Η και το He (αλλά και σε άλλα άτομα) και εξηγούν τις σκοτεινές περιοχές του ηλιακού φάσματος.

Το He ανακαλύφθηκε το 1868 από παρόμοιες αναλύσεις της ηλιακής ακτινοβολίας. Μερικές από τις γραμμές απορρόφησης στο ηλιακό φάσμα δεν μπορούσαν να αντιστοιχηθούν σε γνωστά στοιχεία εκείνης της εποχής. Οι ερευνητές, λοιπόν, έβγαλαν το συμπέρασμα ότι ο ήλιος περιείχε ένα στοιχείο άγνωστο στη Γη, που το ονόμασαν ήλιο (διεθνώς, από την ελληνική λέξη). Το ήλιο ανακαλύφθηκε ότι υπάρχει στη Γη 27 χρόνια αργότερα, το 1895.

Χημεία και … τέρατα: «Τρία επεισόδια που δεν γυρίστηκαν ποτέ!»

Ο Jeffrey Katzenberg, στέλεχος της Disney, πήγε με μια βαλίτσα χρήματα στον δημιουργό του Breaking Bad, Vince Gilligan. Το μόνο που του ζήτησε ήταν να γυρίσει τρία περισσότερα επεισόδια για τη σειρά με αντάλλαγμα 75 εκατομμύρια δολάρια. Ωστόσο, κάτι τέτοιο θα τους ανάγκαζε να αλλάξουν το τέλος της σειράς. Και τα επεισόδια δεν θα ήταν πια 62, όπως ήθελαν.

Κι αυτό γιατί το νούμερο 62 ήταν σημαντικό για τον κύριο χαρακτήρα, Walter White. Το στοιχείο σαμάριο, ένα χημικό στοιχείο που ανήκει στις λανθανίδες και χρησιμοποιείται για τη θεραπεία ασθενών με καρκίνο, έχει ατομικό αριθμό 62…



……

……

……

……

……

……

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 3

Στις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής 1 - 13 να σημειώσετε απλά τη σωστή απάντηση.

1. Το σύνολο των στοιχείων που ανήκουν στις κύριες ομάδες του περιοδικού πίνακα βρίσκονται στους τομείς:
Α) s Β) p Γ) s και p Δ) s, p και d [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

2. Ποια από τις παρακάτω ηλεκτρονιακές δομές αποδίδει τη δομή ατόμου στοιχείου του τομέα s στη θεμελιώδη κατάσταση;
Α) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^2$
Β) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1$
Γ) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^6\ 4s^2$
Δ) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^3$ [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

3. Η δομή της εξωτερικής στιβάδας για τα στοιχεία της 16ης ομάδας (VIA) του Περιοδικού Πίνακα είναι:
Α) ns^2 Β) $np^2\ nd^4$ Γ) $ns^2\ np^6$ Δ) $ns^2\ np^4$

4. Το στοιχείο με δομή $1s^2$ ανήκει:
Α) στη 2η (ΙΙΑ) ομάδα Β) στη 2η περίοδο
Γ) στη 18η (VIIIA) ομάδα Δ) στις αλκαλικές γαίες

5. Το στοιχείο $_{13}Al$ ανήκει:
Α) στη 2η περίοδο, 13η (ΙΙΙΑ) ομάδα και τομέα p του Περιοδικού Πίνακα
Β) στην 3η περίοδο, 15η (VA) ομάδα και τομέα p του Περιοδικού Πίνακα
Γ) στην 3η περίοδο, 13η (ΙΙΙΑ) ομάδα και τομέα p του Περιοδικού Πίνακα
Δ) στην 3η περίοδο, 1η ομάδα και τομέα d του Περιοδικού Πίνακα [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

6. Το άτομο με δύο ηλεκτρόνια στην υποστιβάδα 3d (στη θεμελιώδη κατάσταση) έχει ατομικό αριθμό *Z* ίσο με:
Α) 10 και ανήκει στην 14η (IVA) ομάδα του Π.Π.
Β) 12 και είναι στον d τομέα του Π.Π.
Γ) 21 και ανήκει στα αλκάλια
Δ) 22 και είναι στοιχείο μετάπτωσης της 4ης περιόδου

7. Ένα στοιχείο ανήκει στον τομέα p του περιοδικού πίνακα όταν το άτομό του στη θεμελιώδη κατάσταση:
Α) διαθέτει συμπληρωμένη p υποστιβάδα
Β) διαθέτει ηλεκτρόνια σε p τροχιακά
Γ) διαθέτει τα ηλεκτρόνια υψηλότερης ενέργειας σε υποστιβάδα p
Δ) διαθέτει κενή p υποστιβάδα

8. Ποιο από τα παρακάτω στοιχεία έχει παρόμοιες ιδιότητες με το $_{34}Se$;
Α) Το $_7N$ Β) Το $_8O$ Γ) Το $_9F$ Δ) Το $_{11}Na$

9. Από τις παρακάτω ηλεκτρονιακές δομές αντιστοιχεί σε παραμαγνητικό στοιχείο η δομή:
Α) $1s^2$
Β) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$
Γ) $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$
Δ) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2$ [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

10. Το στοιχείο Χ που ανήκει στην 3η περίοδο του Περιοδικού Πίνακα και του οποίου το ανιόν X^{2-} έχει δομή ευγενούς αερίου έχει *Z* =:
Α) 16 Β) 18 Γ) 20 Δ) 34 [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

11. Το πρώτο στοιχείο του Περιοδικού Πίνακα που έχει πλήρως συμπληρωμένα τρία ατομικά τροχιακά ανήκει στη:
Α) 2η ομάδα Β) 14η ομάδα Γ) 16η ομάδα Δ) 17η ομάδα

12. Για τα στοιχεία της 4ης περιόδου του Π.Π. ποιες υποστιβάδες συμπληρώνονται από αριστερά προς τα δεξιά;
Α) 4s, 3d, 4p Β) 4s, 4p
Γ) 4s, 4p, 4d Δ) 4s, 4p, 4d, 4f

13. Στην 4η περίοδο του Περιοδικού Πίνακα πόσα στοιχεία έχουν ένα ή περισσότερα 3d ηλεκτρόνια;
Α) 0 Β) 10 Γ) 8 Δ) 16

---

14. Να χαρακτηρίσετε κάθε μία από τις παρακάτω προτάσεις ως σωστή ή όχι. Στην περίπτωση λανθασμένων προτάσεων να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.
Α) Η ηλεκτρονιακή δομή της εξωτερικής στιβάδας όλων των ευγενών αερίων είναι $ns^2\ np^6$.

.....

Β) Τα άτομα του $_{20}Ca$ και του $_{28}Ni$ είναι παραμαγνητικά. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

.....

Γ) Στοιχείο του οποίου το άτομο στη θεμελιώδη του κατάσταση έχει ηλεκτρονιακή δομή $[_2He]\ 2s^2\ 2p^3$, ανήκει στη 13η ομάδα (ΙΙΙΑ) του Περιοδικού Πίνακα.

.....

Δ) Τα ευγενή αέρια <u>δεν</u> διαθέτουν ηλεκτρόνια σε υποστιβάδες d ή f.

……

Ε) Σύμφωνα με το νόμο περιοδικότητας του Moseley «η χημική συμπεριφορά των στοιχείων είναι περιοδική συνάρτηση του ατομικού τους αριθμού».
ΣΤ) Το BeO και το Al_2O_3 είναι επαμφοτερίζοντα οξείδια.

15. Τα στοιχεία της τρίτης περιόδου του περιοδικού πίνακα $_{11}$Na, $_{12}$Mg, $_{13}$Al και $_{16}$S σχηματίζουν, αντίστοιχα, τα οξείδια: Na_2O, MgO, Al_2O_3 και SO_3. Να χαρακτηρίσετε τα οξείδια αυτά ως όξινα, βασικά ή επαμφοτερίζοντα. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

……

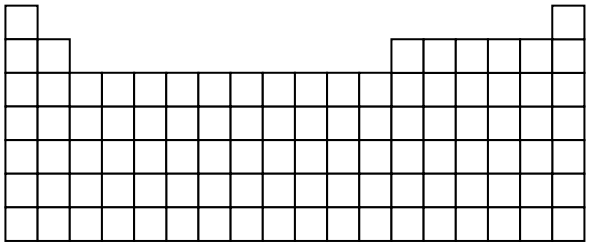
……

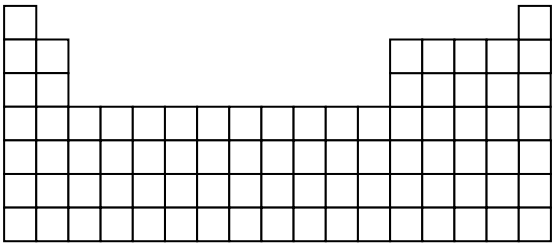
16. Να αναφερθούν τα κοινά χαρακτηριστικά των στοιχείων μετάπτωσης.

……

……

17. Ζητήσαμε από δύο μαθητές Α και Β να σχεδιάσουν τον Περιοδικό Πίνακα των στοιχείων και πήραμε τα εξής σχέδια:





Είναι κάποιο από τα σχέδια αυτά σωστό; Να επισημάνετε τα τυχόν λάθη.

18. Δίνονται τα στοιχεία $_{11}$X και $_{9}$Y.
α) Πώς κατανέμονται τα ηλεκτρόνια των ατόμων X και Y σε υποστιβάδες, όταν αυτά βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση;
β) Σε ποια ομάδα και ποιον τομέα του Περιοδικού Πίνακα ανήκουν τα στοιχεία X και Y;
γ) Να προσδιορίσετε τους ατομικούς αριθμούς των στοιχείων που βρίσκονται στις ίδιες ομάδες με τα X και Y και στην αμέσως επόμενη περίοδο του Π.Π.

……

……

19. Στοιχείο (Α) ανήκει σε κύρια ομάδα του Περιοδικού Πίνακα και περιβάλλεται αριστερά και δεξιά από δύο άλλα στοιχεία, αντίστοιχα το Β και το Γ, τα άτομα των οποίων διαθέτουν από δύο μονήρη ηλεκτρόνια, στη θεμελιώδη τους κατάσταση.
α) Σε ποιες ομάδες ανήκουν τα στοιχεία Α, Β και Γ; Να εξηγήσετε αν τα στοιχεία είναι παραμαγνητικά ή όχι.
β) Αν είναι επιπλέον γνωστό ότι το στοιχείο Α είναι το 2ο στοιχείο της ομάδας του, πόσα ηλεκτρόνια με $m_\ell = 1$ διαθέτει το άτομό του, στη θεμελιώδη του κατάσταση;
γ) Ποιοι οι ατομικοί αριθμοί των στοιχείων Δ και Ε που βρίσκονται ακριβώς κάτω από τα στοιχεία Β και Γ, αντίστοιχα, στον Περιοδικό Πίνακα;
δ) Ποιος ο ελάχιστος ατομικός αριθμός (Z) ενός στοιχείου που ανήκει στην ίδια ομάδα με το στοιχείο Α και διαθέτει ηλεκτρόνια σε f υποστιβάδα;

……

……



ΚΕΦΑΛΑΙΟ **4**

Μεταβολή Ορισμένων Περιοδικών Ιδιοτήτων

ΘΕΜΑΤΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

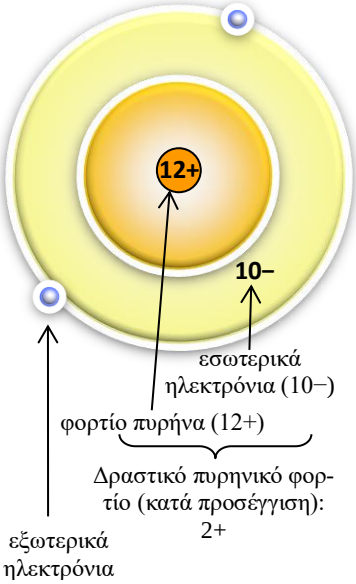
1. Τι είναι το δραστικό πυρηνικό φορτίο (Z_{eff});

Το δραστικό πυρηνικό φορτίο, Z_{eff}, υπολογίζεται με βάση κανόνες που είναι γνωστοί ως κανόνες του Slater. Σύμφωνα με τους κανόνες αυτούς το Z_{eff} π.χ. για το $3s^1$ ηλεκτρόνιο του $_{11}Na$ είναι ίσο με 2,5, ενώ το Z_{eff} για τα δύο $3s^2$ ηλεκτρόνια του $_{12}Mg$ είναι ίσο με 3,3.
Αν και η προσέγγιση που κάναμε για τον υπολογισμό του Z_{eff} δίνει αποτελέσματα διαφορετικά από αυτά που παρέχουν οι ακριβείς υπολογισμοί, το Z_{eff} θα χρησιμοποιηθεί στη συνέχεια ως εργαλείο για την κατανόηση της μεταβολής των περιοδικών ιδιοτήτων.

Θεωρήστε το ηλεκτρόνιο της εξωτερικής στιβάδας ($2s^1$) ενός ατόμου $_3Li$. Το ηλεκτρόνιο αυτό έλκεται από το θετικό φορτίο του πυρήνα (+3). Παράλληλα, όμως, απωθείται από τα εσωτερικά ηλεκτρόνια ($1s^2$) που με τον τρόπο αυτό «προστατεύουν» το 2s ηλεκτρόνιο από την έλξη του πυρήνα. Η διαφορά ανάμεσα στο φορτίο του πυρήνα (Z) και στην «προστασία» ή προάσπιση των εσωτερικών ηλεκτρονίων αναφέρεται ως **δραστικό πυρηνικό φορτίο** (Z_{eff} ή Z^*).

Το Z_{eff} προσδιορίζεται από τη σχέση $Z_{eff} = Z - s$, όπου s ένας αριθμός που παριστάνει την προστασία που παρέχουν σε ένα ηλεκτρόνιο (π.χ. της εξωτερικής στιβάδας) τα εσωτερικά του ηλεκτρόνια. Σε μία υπεραπλουστευμένη προσέγγιση μπορούμε να θεωρήσουμε ότι για τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας ο αριθμός s ισούται με τον αριθμό των εσωτερικών ηλεκτρονίων. Έτσι, π.χ. για το $3s^1$ ηλεκτρόνιο του $_{11}Na$ ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$) προκύπτει: $Z_{eff} = 11 - 10 = 1$, ενώ για τα $3s^2$ ηλεκτρόνια του $_{12}Mg$: $Z_{eff} = 12 - 10 = 2$.

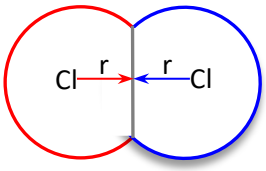
Το δραστικό πυρηνικό φορτίο είναι κατά προσέγγιση το φορτίο του πυρήνα μειωμένο κατά το φορτίο των ηλεκτρονίων των εσωτερικών στιβάδων.



Γενικά, το δραστικό πυρηνικό φορτίο, για τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας των στοιχείων μιας περιόδου, αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά.

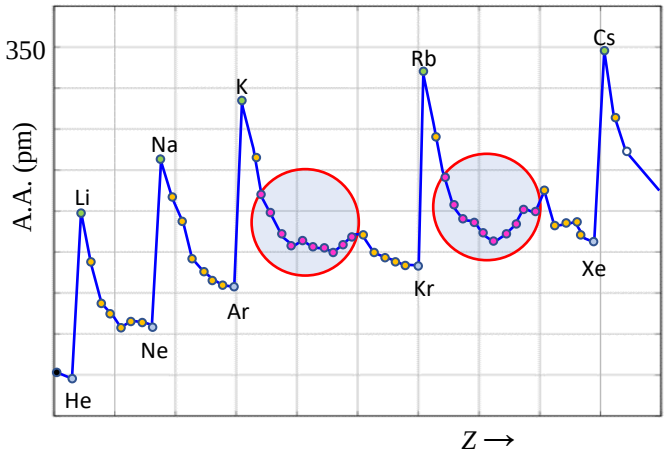
2. Πώς μεταβάλλεται η ατομική ακτίνα στον Π.Π.;

Η ατομική ακτίνα (Α.Α. ή r) είναι η ακτίνα ενός ατόμου αν το θεωρήσουμε ως σφαίρα τα όρια της οποίας είναι τα ηλεκτρόνια σθένους του ατόμου. Είναι δύσκολο να οριστεί, καθώς η πιθανότητα παρουσίας ενός ηλεκτρονίου (μαθηματικά) δε μηδενίζεται ποτέ. Πειραματικά, η ατομική ακτίνα ενός στοιχείου μπορεί να προσδιοριστεί ως το μισό της απόστασης μεταξύ δύο πυρήνων στο κρυσταλλικό πλέγμα του στοιχείου, όταν αυτό βρίσκεται σε στοιχειακή κατάσταση.

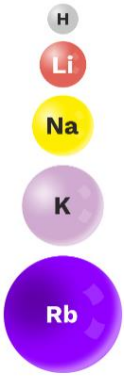


Σχήμα 1: *Η ατομική ακτίνα του Cl υπολογίζεται ως το μισό της απόστασης μεταξύ των δύο πυρήνων στο μόριο του Cl_2 στο κρυσταλλικό του πλέγμα.*

Η ατομική ακτίνα επηρεάζεται από τον αριθμό των στιβάδων αλλά και από το δραστικό πυρηνικό φορτίο (Z_{eff}) για τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας ενός ατόμου. Στο διάγραμμα που ακολουθεί εμφανίζονται οι ατομικές ακτίνες των στοιχείων (σε pm, πικόμετρα) του Περιοδικού Πίνακα, ως συνάρτηση του ατομικού αριθμού (Z).



Σχήμα 2: *Διάγραμμα της ατομικής ακτίνας (Α.Α.) των στοιχείων σε σχέση με τον ατομικό αριθμό (Z). Στους δύο κύκλους αντιστοιχούν τα στοιχεία μετάπτωσης της 4ης και της 5ης περιόδου.*



Ατομικές ακτίνες των πέντε πρώτων στοιχείων της 1ης ομάδας του Περιοδικού Πίνακα.

Παρατηρούμε ότι:

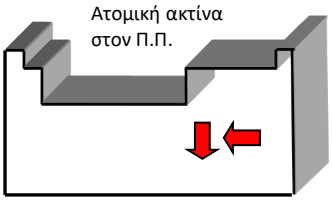
α) *Η ατομική ακτίνα αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω σε μια ομάδα του Π.Π.*

Έστω, π.χ. τα στοιχεία $_3$Li, $_{11}$Na και $_{19}$K της 1ης ομάδας του Περιοδικού Πίνακα. Το δραστικό φορτίο σε όλα τα στοιχεία της ομάδας είναι περίπου το ίδιο και η αύξηση της ατομικής ακτίνας οφείλεται στην προσθήκη νέας στιβάδας από το ένα στοιχείο στο επόμενο, που έχει ως αποτέλεσμα να αυξάνεται η μέση απόσταση των ηλεκτρονίων της εξωτερικής στιβάδας και να μειώνεται η έλξη των ηλεκτρονίων αυτών από τον πυρήνα.

Όσο πηγαίνουμε προς τα κάτω σε μία ομάδα του περιοδικού πίνακα, η αύξηση του πυρηνικού φορτίου εξουδετερώνεται από την αυξανόμενη προστασία από τα όλο και περισσότερα εσωτερικά ηλεκτρόνια, με αποτέλεσμα το δραστικό πυρηνικό φορτίο να μην μεταβάλλεται πολύ.

β) *Γενικά, κατά μήκος μιας περιόδου του Π.Π. η ατομική ακτίνα μειώνεται θεαματικά πηγαίνοντας από αριστερά προς τα δεξιά.*

Κατά μήκος μιας περιόδου το δραστικό φορτίο του πυρήνα αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά, οπότε η έλξη των ηλεκτρονίων της εξωτερικής στιβάδας από τον πυρήνα γίνεται όλο και πιο σημαντική, με αποτέλεσμα τη σταδιακή μείωση της ατομικής ακτίνας (κατά μήκος μίας περιόδου ο αριθμός των στιβάδων μένει ο ίδιος και ίσος με τον αύξοντα αριθμό της περιόδου).



Οι ατομικές ακτίνες των στοιχείων μετάπτωσης. Σε μία σειρά στοιχείων μετάπτωσης, π.χ. της 4ης περιόδου, αρχικά η ατομική ακτίνα μειώνεται αλλά στη συνέχεια τα άτομα έχουν λίγο-πολύ το ίδιο μέγεθος. Μπορούμε να δώσουμε μία εξήγηση γι' αυτό;



Σε μία σειρά των στοιχείων μετάπτωσης, όπως έχουμε δει, τα επιπλέον ηλεκτρόνια πηγαίνουν σε εσωτερικές ηλεκτρονιακές στιβάδες τύπου d, όπου και προστατεύουν αποτελεσματικά τα εξωτερικά ηλεκτρόνια από την έλξη του πυρήνα. Έτσι, όμως, το δραστικό πυρηνικό φορτίο μεταβάλλεται ελάχιστα κατά μήκος μιας περιόδου.

Ας δούμε δύο στοιχεία μετάπτωσης της 4ης περιόδου, τον $_{26}$Fe και το $_{28}$Ni. Στα στοιχεία αυτά η εξωτερική στιβάδα έχει δομή $4s^2$, ενώ τα εσωτερικά ηλεκτρόνια είναι 24 και 26, αντίστοιχα. Έτσι, το Z_{eff} έχει μικρή διαφορά για τα δύο άτομα και η ατομική ακτίνα το ίδιο. Πάντως, το άτομο του Fe έχει λίγο μεγαλύτερη ατομική ακτίνα (140 pm για τον Fe έναντι 135 pm για το Ni).

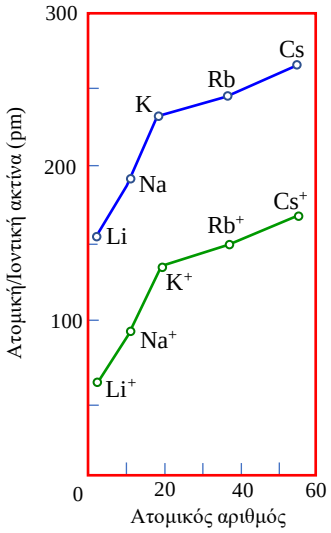
3. Πώς επηρεάζονται οι ακτίνες των ιόντων;

Το άτομο του $_{12}$Mg διαθέτει δύο ηλεκτρόνια στη στιβάδα Μ. Όταν αυτά τα χάσει και μετατραπεί σε κατιόν Mg^{2+} εξωτερική στιβάδα είναι η L με αποτέλεσμα το μέγεθος του κατιόντος να είναι σημαντικά μικρότερο από αυτό του αντίστοιχου ατόμου.

Όταν το άτομο ενός στοιχείου αποβάλλει ηλεκτρόνιο-α σχηματίζοντας κατιόν ο αριθμός των ηλεκτρονίων που περιβάλλουν τον πυρήνα μειώνεται με αποτέλεσμα οι απώσεις μεταξύ τους να εξασθενίζουν. Επομένως:

Τα κατιόντα είναι μικρότερα από τα άτομα από τα οποία προέρχονται.

Έτσι, π.χ. το Na^+ είναι μικρότερο από το άτομο του Na, το Mg^{2+} μικρότερο από το άτομο του Mg κτλ.



Όταν το άτομο ενός αμέταλλου προσλάβει ηλεκτρόνιο-α, σχηματίζοντας ανιόν, οι απώσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων αυξάνονται, τα ηλεκτρόνια «διαχέονται» περισσότερο στο χώρο και η ατομική ακτίνα μεγαλώνει. Γενικά:

Τα ανιόντα είναι μεγαλύτερα σε μέγεθος από τα αντίστοιχα άτομα.

Ας δούμε και μία τελευταία περίπτωση σχετικά με τα σωματίδια: $_8O^{2-}$, $_9F^-$, $_{10}$Ne, $_{11}Na^+$ και $_{12}Mg^{2+}$. Τα σωματίδια αυτά χαρακτηρίζονται ως **ισοηλεκτρονιακά**, καθώς διαθέτουν τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων και επομένως έχουν την ίδια δομή ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6$). Τα ηλεκτρόνια αυτά έλκονται όλο και ισχυρότερα από τον πυρήνα πηγαίνοντας από το $_8O^{2-}$ προς το $_{12}Mg^{2+}$, καθώς έτσι αυξάνεται το πυρηνικό φορτίο (Z). Δηλαδή, για το μέγεθος των παραπάνω σωματιδίων ισχύει: $_8O^{2-} > {}_9F^- > {}_{10}\text{Ne} > {}_{11}Na^+ > {}_{12}Mg^{2+}$. Γενικά:

Στα ισοηλεκτρονιακά άτομα και ιόντα, το μέγεθος αυξάνεται με τη μείωση του πυρηνικού φορτίου (Z).

4. Τι είναι η ενέργεια ιοντισμού;

Ενέργεια ιοντισμού (E_{i1}) είναι η ελάχιστη ενέργεια που πρέπει να απορροφήσει ένα ελεύθερο άτομο στη θεμελιώδη του κατάσταση και σε αέρια φάση, έτσι ώστε να αποσπαστεί πλήρως ένα ηλεκτρόνιο.

$$Mg(g) \rightarrow Mg^+(g) + e^-,\ E_{i1} = 738\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Η ενέργεια ιοντισμού μπορεί να προσδιοριστεί πειραματικά με τη μέτρηση της ελάχιστης ενέργειας των φωτονίων ($E_{\text{min}} = h\cdot\nu_{\text{min}}$) που απαιτείται για την απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από ένα συγκεκριμένο άτομο.

Γενικά, η ενέργεια ιοντισμού δείχνει την τάση που έχει ένα άτομο να χάσει ηλεκτρόνιο και να μετατραπεί σε κατιόν. Όσο μικρότερη είναι η ενέργεια ιοντισμού, τόσο πιο εύκολα μετατρέπεται σε κατιόν και τόσο πιο έκδηλος είναι ο μεταλλικός χαρακτήρας. Π.χ.:

$$Na(g) \rightarrow Na^+(g) + e^-,\ E_{i1} = 496\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$Si(g) \rightarrow Si^+(g) + e^-,\ E_{i1} = 786{,}5\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Από τις εξισώσεις αυτές φαίνεται ότι η απόσπαση ηλεκτρονίου από το άτομο του Na είναι σημαντικά πιο εύκολη σε σχέση με το άτομο του Si.

Γενικά, οι παράμετροι που καθορίζουν την ενέργεια ιοντισμού είναι:

- **Η ατομική ακτίνα** (όσο μεγαλύτερη είναι η ατομική ακτίνα, τόσο μικρότερη η ενέργεια ιοντισμού)
- **Το φορτίο του πυρήνα** (όσο μεγαλύτερο το φορτίο του πυρήνα, δηλαδή ο ατομικός αριθμός Z, τόσο μεγαλύτερη η έλξη του πυρήνα στα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας και τόσο μεγαλύτερη η ενέργεια ιοντισμού)
- **Τα ενδιάμεσα ηλεκτρόνια** (τα ηλεκτρόνια που μεσολαβούν μεταξύ του πυρήνα και των εξωτερικών ηλεκτρονίων, απωθούν τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας με αποτέλεσμα να μειώνεται η ενέργεια ιοντισμού).

Οι δύο τελευταίοι παράγοντες καθορίζουν το δραστικό πυρηνικό φορτίο (Z_{eff}).

5. Διαδοχικές ενέργειες ιοντισμού

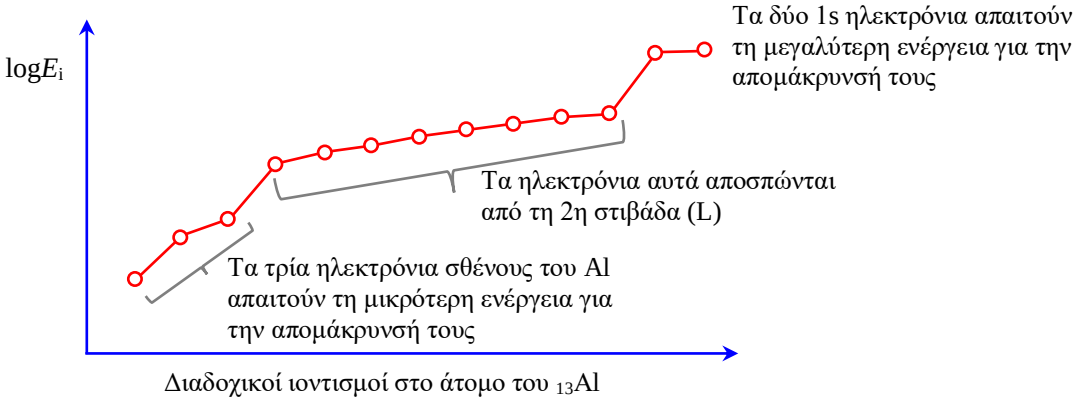
Ο ορισμός της ενέργειας ιοντισμού αφορά στην ενέργεια 1ου ιοντισμού (E_{i1}) και σχετίζεται με την απόσπαση ηλεκτρονίου από το ουδέτερο άτομο. Κατ' αναλογία, ενέργεια 2ου ιοντισμού E_{i2} λέγεται η απόσπαση ενός ηλεκτρονίου από κατιόν με φορτίο +1, σε αέρια κατάσταση. Επιπλέον ενέργειες ιονισμού συμβολίζονται διαδοχικά ως E_{i3}, E_{i4} κτλ. Π.χ. οι διαδοχικές ενέργειες ιοντισμού για το άτομο του $_{13}$Al: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^1$ είναι οι εξής:

$$Al(g) \rightarrow Al^+(g) + e^-,\ E_{i1} = 577\ kJ\cdot mol^{-1}$$
$$Al^+(g) \rightarrow Al^{2+}(g) + e^-,\ E_{i2} = 1816\ kJ\cdot mol^{-1}$$
$$Al^{2+}(g) \rightarrow Al^{3+}(g) + e^-,\ E_{i3} = 2881\ kJ\cdot mol^{-1}$$
$$Al^{3+}(g) \rightarrow Al^{4+}(g) + e^-,\ E_{i3} = 11.600\ kJ\cdot mol^{-1}$$

Παρατηρούμε ότι $E_{i4} > E_{i3} > E_{i2} > E_{i1}$, δηλαδή απαιτείται μεγαλύτερη ενέργεια για την απόσπαση ενός ηλεκτρονίου από ένα κατιόν σε σχέση με το ουδέτερο άτομο. Αυτό είναι άμεσο αποτέλεσμα του νόμου του Coulomb, καθώς το ιόν είναι θετικά φορτισμένο και δυσχεραίνει την επιπλέον απόσπαση ηλεκτρονίου σε σχέση με το ουδέτερο άτομο. Παρατηρούμε επίσης ότι στο $_{13}$Al η E_{i4} έχει πολύ μεγαλύτερη τιμή από την E_{i3} καθώς το 4ο ηλεκτρόνιο αποσπάται από εσωτερική στιβάδα (την L), πολύ πιο κοντά στον πυρήνα και επομένως έλκεται πολύ πιο ισχυρά από αυτόν σε σχέση με τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας. Παράλληλα, με την απομάκρυνση του 4ου ηλεκτρονίου διασπάται η σταθερή δομή ευγενούς αερίου.

Η απότομη διαφορά στις διαδοχικές ενέργειες ιοντισμού φανερώνει τον αριθμό ηλεκτρονίων της εξωτερικής στιβάδας. Με άλλα λόγια, μετά τη διαδοχική απομάκρυνση των ηλεκτρονίων σθένους, η επόμενη ενέργεια ιοντισμού «εκτοξεύεται» καθώς το επόμενο ηλεκτρόνιο αποσπάται από εσωτερική στιβάδα διασπώντας τη σταθερή δομή ευγενούς αερίου!

Στο σχήμα που ακολουθεί εμφανίζονται ο λογάριθμος των διαδοχικών ενεργειών ιοντισμού ($\log E_i$) για το άτομο του $_{13}$Al:



6. Πώς μεταβάλλεται η ενέργεια ιοντισμού (E_{i1}) στον Περιοδικό Πίνακα

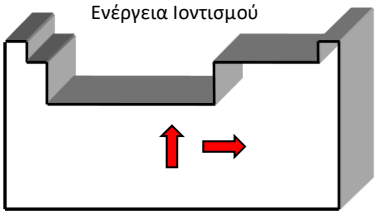
Η ενέργεια πρώτου ιοντισμού είναι μία από τις πιο χαρακτηριστικές περιοδικές ιδιότητες των στοιχείων.

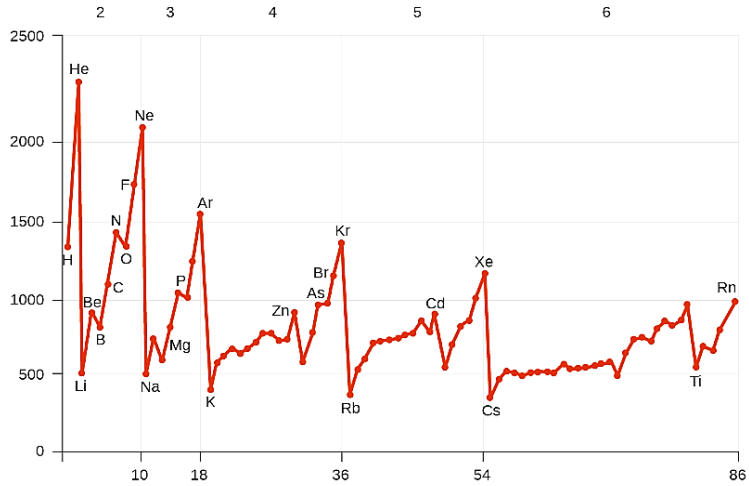
Γενικά:

Η ενέργεια ιοντισμού των ατόμων αυξάνεται από τα αριστερά προς τα δεξιά σε μία περίοδο του του Περιοδικού Πίνακα και από τα κάτω προς τα πάνω σε μια ομάδα.

Έτσι, το Fr (φράγκιο 1η ομάδα, 7η περίοδος) παρουσιάζει τη χαμηλότερη ενέργεια ιοντισμού, ενώ το He (18η ομάδα, 1η περίοδος) την υψηλότερη.

Το διάγραμμα που ακολουθεί επιβεβαιώνει -με κάποιες εξαιρέσεις- το νόμο της περιοδικότητας στις τιμές της E_{i1} των στοιχείων του Π.Π.

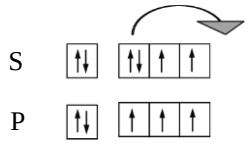




Σχήμα 3: Διάγραμμα της μεταβολής της ενέργειας (πρώτου) ιοντισμού (σε kJ·mol^{-1}) σε σχέση με τον ατομικό αριθμό (Z) για τα πρώτα 86 στοιχεία του περιοδικού πίνακα.

Χαρακτηριστικό του διαγράμματος είναι οι υψηλές τιμές E_{i1} των ευγενών αερίων, λόγω της σταθερής ηλεκτρονιακής τους δομής. Παρατηρείται επίσης ότι τα αλκάλια (1η ομάδα του Περιοδικού Πίνακα, εκτός του υδρογόνου) εμφανίζουν ελάχιστα στις τιμές της ενέργειας ιοντισμού. Αυτό σημαίνει ότι στα μέταλλα αυτά είναι σχετικά εύκολη η απόσπαση ενός ηλεκτρονίου, ότι μετατρέπονται εύκολα σε κατιόντα και ότι παρουσιάζουν αυξημένο μεταλλικό χαρακτήρα.

Οι ενέργειες πρώτου ιοντισμού, E_{i1}, των $_{15}$P και $_{16}$S είναι, αντίστοιχα, 1012 και 1000 kJ·mol^{-1}. Δηλαδή, ο P έχει μεγαλύτερη E_{i1} από το S, ενώ θα περιμέναμε το αντίστροφο. Εδώ, ο λόγος είναι διαφορετικός σε σχέση με τη διπλανή εξαίρεση. Ας θυμηθούμε τις δομές των δύο στοιχείων στη στιβάδα M:



Στην περίπτωση του P όλα τα p τροχιακά έχουν την ίδια ενέργεια, οπότε όποιο και να αποσπαστεί θα είναι το ίδιο. Στην περίπτωση, όμως του S, έχουμε ένα ζεύγος ηλεκτρονίων σε 3p τροχιακό. Το ένα από τα δύο ηλεκτρόνια του ζεύγους είναι «εύκολο» να αποσπαστεί λόγω της αμοιβαίας άπωσης μεταξύ των ηλεκτρονίων. Αυτές, όμως, οι περιπτώσεις εκφεύγουν από τα πλαίσια της ύλης.

Ας δούμε μία ενδιαφέρουσα εξαίρεση. Οι ενέργειες πρώτου ιοντισμού, E_{i1}, των $_{12}$Mg και $_{13}$Al είναι, αντίστοιχα, 738 και 578 kJ·mol^{-1}. Δηλαδή, το Mg έχει μεγαλύτερη E_{i1} από το Al, ενώ θα περιμέναμε, σύμφωνα με τη θέση των στοιχείων στον περιοδικό πίνακα, το αντίστροφο. Γιατί; Εδώ θα καταλάβουμε καλύτερα τι ρόλο παίζουν οι υποστιβάδες. Τόσο το Mg, όσο και το Al χάνουν ηλεκτρόνιο από τη στιβάδα M (n = 3), αλλά το Mg χάνει ηλεκτρόνιο 3s, ενώ το Al χάνει ηλεκτρόνιο 3p και καθώς η υποστιβάδα 3p είναι υψηλότερα ενεργειακά από την υποστιβάδα 3s, το ηλεκτρόνιο από την 3p απομακρύνεται ευκολότερα.

Γενικά, τα μέταλλα έχουν χαμηλές ενέργειες ιοντισμού, ενώ τα αμέταλλα υψηλές ενέργειες ιοντισμού. Έτσι, τα μέταλλα έχουν την τάση να αποβάλλουν ηλεκτρόνια και να μετατρέπονται σε κατιόντα και για το λόγο αυτό τα μέταλλα χαρακτηρίζονται ως **ηλεκτροθετικά** στοιχεία. Από την άλλη μεριά, τα αμέταλλα στοιχεία έχουν την τάση να προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια και να μετατρέπονται σε ανιόντα και έτσι χαρακτηρίζονται ως **ηλεκτραρνητικά** στοιχεία.

7. Πώς αποσπώνται ηλεκτρόνια από τα στοιχεία μετάπτωσης;

Ποια ηλεκτρόνια αποσπώνται πρώτα στα στοιχεία μετάπτωσης; Θα θυμηθούμε το παράδειγμα του $_{29}$Cu. Η ηλεκτρονιακή δομή του είναι $_{29}$Cu: [$_{18}$Ar] $3d^{10}$ $4s^1$, καθώς η d^{10} ηλεκτρονιακή δομή είναι ιδιαίτερα σταθερή.

Με απόσπαση δύο ηλεκτρονίων προκύπτει το ιόν Cu^{2+}, ενώ με απόσπαση ενός ηλεκτρονίου, το ιόν Cu^+:

Cu^+: [$_{18}$Ar] $3d^{10}$ $\qquad$ Cu^{2+}: [$_{18}$Ar] $3d^9$

Γενικά, τα *n*s ηλεκτρόνια αποσπώνται πριν από τα (*n*−1)d ή τα (*n*−2)f ηλεκτρόνια. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο οι συμβολισμοί για την ηλεκτρονιακή δομή γράφονται συνήθως κατά τη σειρά αυξανόμενου *n* και όχι σύμφωνα με τη σειρά πλήρωσης. Καθώς τα στοιχεία μετάπτωσης μπορούν να χάσουν ηλεκτρόνια και από d υποστιβάδες διαθέτουν, συνήθως, πολλούς αριθμούς οξείδωσης (και επομένως σχηματίζουν πολλές ενώσεις), αν και ο πιο κοινός αριθμός οξείδωσης είναι ο +2 (αποβολή των δύο s ηλεκτρονίων).

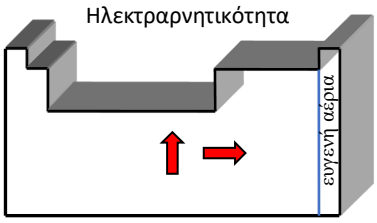
Θυμάστε τι είχαμε πει στη σειρά πλήρωσης των υποστιβάδων με ηλεκτρόνια; Αρχικά η 4s υποστιβάδα έχει μικρότερη ενέργεια από την 3d και για το λόγο αυτό συμπληρώνεται πρώτα. Στη συνέχεια, όμως, με την έναρξη της πλήρωσης της 3d υποστιβάδας, αυτή αποκτά μικρότερη ενέργεια. Για το λόγο αυτό, στην ηλεκτρονιακή δομή γράφουμε την 4s υποστιβάδα μετά την 3d, παρόλο που η σειρά πλήρωσης είναι η αντίστροφη.

8. Πώς μεταβάλλεται η ηλεκτραρνητικότητα στον Περιοδικό Πίνακα;

Το πιο ηλεκτραρνητικό στοιχείο είναι το $_9$F, ενώ το λιγότερο ηλεκτραρνητικό στοιχείο το $_{87}$Fr (φράγκιο). Οι ηλεκτραρνητικότητες των υπολοίπων στοιχείων κυμαίνονται μεταξύ των δύο αυτών ορίων. Στους κλασικούς πίνακες ηλεκτραρνητικότητας δεν συμπεριλαμβάνονται συνήθως τα ευγενή αέρια (He, Ne, Ar) αν και κάποια από αυτά (Kr, Xe) σχηματίζουν αρκετές ενώσεις.

Ως ηλεκτραρνητικότητα (χ) ορίζεται η ικανότητα έλξης με την οποία ένα άτομο έλκει δεσμικά ηλεκτρόνια προς τα μέρος του (δηλαδή ηλεκτρόνια που συμμετέχουν στο σχηματισμό χημικού δεσμού μεταξύ δύο ατόμων) μέσα στο μόριο μίας ένωσης. Κατά Pauling οι τιμές της ηλεκτραρνητικότητας κυμαίνονται από 0,8-4.

Παρατηρώντας την ηλεκτραρνητικότητα σε σχέση με τη θέση ενός στοιχείου στον περιοδικό πίνακα, βλέπουμε ότι σε μια περίοδο εμφανίζεται μία διαρκής αύξηση της ηλεκτραρνητικότητας από αριστερά προς τα δεξιά, δηλαδή από τα μέταλλα προς τα αμέταλλα στοιχεία. Παρατηρώντας την ηλεκτραρνητικότητα μεταξύ στοιχείων της ίδιας ομάδας βλέπουμε ότι η ηλεκτραρνητικότητα αυξάνεται από κάτω προς τα πάνω, δηλαδή μειώνεται με αύξηση του ατομικού αριθμού Z:



Τα ευγενή αέρια Kr, Xe (και Rn) εμφανίζουν ηλεκτραρνητικότητα και μάλιστα αρκετά υψηλή, την υψηλότερη από όλα τα στοιχεία της περιόδου τους. Σχηματίζουν μάλιστα αρκετές ενώσεις! Το γεγονός αυτό όμως εκφεύγει από τα πλαίσια αυτού του βιβλίου.

Οι σχετικές τιμές ηλεκτραρνητικότητας ενός στοιχείου μπορούν να χρησιμεύσουν στην πρόβλεψη:

- Της δραστικότητας ενός στοιχείου (π.χ. μέταλλα με μικρή ηλεκτραρνητικότητα ή αμέταλλα με υψηλή ηλεκτραρνητικότητα θα είναι πολύ δραστικά στοιχεία).
- Του τύπου του δεσμού (μεγάλη διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ δύο στοιχείων οδηγεί στο σχηματισμό ιοντικού δεσμού).
- Της πολικότητας ενός ομοιοπολικού δεσμού A−B (η μεγαλύτερη διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ των στοιχείων A, B αυξάνει την πολικότητα του δεσμού A−B).

9. Πώς μεταβάλλονται οι ιδιότητες των στοιχείων με βάση τον Π.Π.;

Τα στοιχεία διακρίνονται, γενικά, σε μέταλλα και αμέταλλα. Τα περισσότερα μέταλλα είναι καλοί αγωγοί της θερμότητας και του ηλεκτρισμού, μετατρέπονται εύκολα σε φύλλα και σύρματα, ενώ παρουσιάζουν σχετικά υψηλά σημεία τήξης. Αντίθετα, τα αμέταλλα δεν παρουσιάζουν τις παραπάνω ιδιότητες, ενώ αρκετά απ' αυτά είναι αέρια.

Τα μέταλλα έχουν την τάση να εμφανίζονται σαν κατιόντα και μηδαμινή τάση να εμφανίζονται σαν ανιόντα.

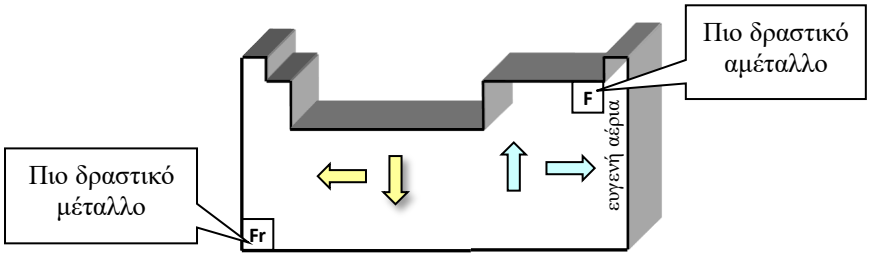
Τα αμέταλλα έχουν την τάση να εμφανίζονται σαν ανιόντα και μηδαμινή τάση να εμφανίζονται σαν κατιόντα.

Τα ¾ περίπου των στοιχείων του Περιοδικού Πίνακα είναι μέταλλα και καταλαμβάνουν το μέσο και το αριστερό άκρο του. Τα αμέταλλα βρίσκονται στο δεξιό άκρο του Περιοδικού Πίνακα ενώ τέλος τα λεγόμενα μεταλλοειδή σχηματίζουν μία διαχωριστική διαγώνιο μεταξύ μετάλλων και αμετάλλων.

Τα μεταλλοειδή ή ημιμέταλλα (π.χ. το Ge, το Si, το As κτλ.) παρουσιάζουν κάποιες από τις ιδιότητες των μετάλλων και κάποιες ιδιότητες αμετάλλων.

Ο μεταλλικός χαρακτήρας είναι ισχυρότερος για τα μέταλλα στο αριστερό μέρος του Περιοδικού Πίνακα και έχει την τάση να μειώνεται από τα αριστερά προς τα δεξιά σε μία δοσμένη περίοδο. Σε μία ομάδα του Περιοδικού Πίνακα ο μεταλλικός χαρακτήρας αυξάνεται προοδευτικά από πάνω προς τα κάτω. Ισχυρός μεταλλικός χαρακτήρας συνεπάγεται μικρή ενέργεια ιοντισμού, μικρή ηλεκτραρνητικότητα και μεγάλη ηλεκτροθετικότητα, δηλαδή μεγάλη τάση για αποβολή ηλεκτρονίων.

Η μείωση του μεταλλικού χαρακτήρα αντιστοιχεί στην αύξηση του μη μεταλλικού χαρακτήρα (αμέταλλα στοιχεία). Τα δραστικά αμέταλλα στοιχεία έχουν μεγάλη ενέργεια ιοντισμού και μεγάλη ηλεκτραρνητικότητα. Συνοπτικά, όλες αυτές οι τάσεις εμφανίζονται στον πίνακα που ακολουθεί:



Αυξανόμενος μεταλλικός χαρακτήρας, μικρή ενέργεια ιοντισμού, μεγάλη ατομική ακτίνα, μεγάλη ηλεκτροθετικότητα, μικρή ηλεκτραρνητικότητα.

Αυξανόμενος χαρακτήρας αμετάλλου, μεγάλη ενέργεια ιοντισμού, μικρή ατομική ακτίνα, μικρή ηλεκτροθετικότητα, μεγάλη ηλεκτραρνητικότητα.

10. Αιτιολογήσεις

Συγκρίσεις ακτίνων (ατομικών και ιοντικών)

α) Τα στοιχεία ανήκουν στην ίδια ομάδα του Περιοδικού Πίνακα. Αν με βάση την ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων στη θεμελιώδη κατάσταση προκύπτει ότι τα στοιχεία ανήκουν στην ίδια ομάδα, τότε όποιο είναι πιο κάτω θα έχει την μεγαλύτερη ατομική ακτίνα καθώς διαθέτει επιπλέον στιβάδες με ηλεκτρόνια.

β) Τα στοιχεία ανήκουν στην ίδια περίοδο του Περιοδικού Πίνακα. Πιστοποιούμε ότι ανήκουν στην ίδια περίοδο (με βάση την ηλεκτρονιακή τους δομή στη θεμελιώδη κατάσταση) και έτσι όποιο είναι πιο δεξιά θα έχει τη μικρότερη ατομική ακτίνα, καθώς προς τα δεξιά αυξάνεται το δραστικό πυρηνικό φορτίο και άρα οι έλξεις από τον πυρήνα στα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας.

Αν τα στοιχεία δεν ανήκουν όλα στην ίδια περίοδο ή στην ίδια ομάδα, τότε με βάση την ηλεκτρονιακή τους δομή σημειώνουμε τη θέση τους στον Περιοδικού Πίνακα (ομάδα, περίοδος) και όποιο είναι πιο πάνω και πιο δεξιά θα έχει τη μικρότερη ατομική ακτίνα.

Στην περίπτωση σωματιδίων (ατόμων, ανιόντων ή κατιόντων) που είναι ισοηλεκτρονιακά (ίδιος αριθμός ηλεκτρονίων), τότε όποιο έχει το μεγαλύτερο πυρηνικό φορτίο (Z) θα ασκεί ισχυρότερες έλξεις στα εξωτερικά του ηλεκτρόνια και επομένως το μέγεθος του σωματιδίου θα είναι μικρότερο.

Συγκρίσεις ενεργειών ιοντισμού (E_{i1})

α) Τα στοιχεία ανήκουν στην ίδια ομάδα του Περιοδικού Πίνακα. Προσδιορίζουμε τη θέση των στοιχείων με βάση την ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων στη θεμελιώδη κατάσταση και αν προκύπτει ότι τα στοιχεία ανήκουν στην ίδια ομάδα, τότε όποιο είναι πιο πάνω θα έχει την μεγαλύτερη ενέργεια ιοντισμού. Όσο πάμε προς τα πάνω σε μία ομάδα του Π.Π. μειώνεται ο αριθμός των ενδιάμεσων ηλεκτρονίων και η ατομική ακτίνα του ατόμου με αποτέλεσμα να είναι δυσκολότερη η απόσπαση του ηλεκτρονίου.

β) Τα στοιχεία ανήκουν στην ίδια περίοδο του Περιοδικού Πίνακα. Προσδιορίζουμε τη θέση των στοιχείων με βάση την ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων στη θεμελιώδη κατάσταση και αν προκύπτει ότι τα στοιχεία ανήκουν στην ίδια περίοδο τότε όποιο είναι πιο δεξιά θα έχει τη μεγαλύτερη ενέργεια ιοντισμού. Όσο πάμε προς τα δεξιά αυξάνεται το δραστικό πυρηνικό φορτίο άρα και η έλξη του πυρήνα στα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας με αποτέλεσμα η απόσπαση του ηλεκτρονίου να απαιτεί μεγαλύτερη ενέργεια.

Αν τα στοιχεία δεν ανήκουν όλα στην ίδια περίοδο ή στην ίδια ομάδα, τότε με βάση την ηλεκτρονιακή τους δομή σημειώνουμε τη θέση τους στον Περιοδικού Πίνακα (ομάδα, περίοδος) και όποιο είναι πιο πάνω και πιο δεξιά θα έχει τη μεγαλύτερη τιμή της E_{i1}.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΡΩΤΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΩΝ

1. Να εξετάσετε την ισχύ των προτάσεων που ακολουθούν.

α) Το άτομο του στοιχείου $_{Z}X$ **έχει πάντοτε μεγαλύτερη ατομική ακτίνα από το άτομο του στοιχείου** $_{Z+1}Y$**.**

β) Για τις ενέργειες ιοντισμού του $_{8}O$ **και του** $_{16}S$**, ισχύει:** $E_i(O) > E_i(S)$**.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Η πρόταση είναι γενικά λανθασμένη. Αν τα δύο στοιχεία ανήκουν στην ίδια περίοδο, το στοιχείο που βρίσκεται προς τα αριστερά θα έχει μεγαλύτερη ατομική ακτίνα, καθώς η ατομική ακτίνα αυξάνεται από δεξιά προς τα αριστερά στην ίδια περίοδο. Αν όμως το στοιχείο X είναι ευγενές αέριο (18η ομάδα) το στοιχείο Y θα ανήκει στην 1η ομάδα της επόμενης περιόδου με αποτέλεσμα να παρουσιάζει μεγαλύτερη ατομική ακτίνα.

β) Η πρόταση είναι σωστή. Με βάση την ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων των δύο στοιχείων στη θεμελιώδη τους κατάσταση προκύπτει ότι τα δύο στοιχεία ανήκουν στη 16η ομάδα του Π.Π., το O στη 2η περίοδο και το S στην 3η περίοδο. Η ενέργεια ιοντισμού αυξάνεται όσο πηγαίνουμε προς τα πάνω στην ίδια ομάδα και επομένως το O διαθέτει μεγαλύτερη ενέργεια ιοντισμού από το S. Αυτό συμβαίνει γιατί το άτομο του S έχει περισσότερα ενδιάμεσα ηλεκτρόνια και μεγαλύτερη ατομική ακτίνα με αποτέλεσμα η απόσπαση του ηλεκτρονίου να είναι ευχερέστερη.

2. Να υπολογίσετε την ενέργεια ιοντισμού του ατόμου του υδρογόνου σε $kJ \cdot mol^{-1}$**. Ο αριθμός του Avogadro είναι:** $N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}$**.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Για ένα άτομο υδρογόνου η ενέργεια ιοντισμού είναι η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται ώστε το ηλεκτρόνιό του να μεταβεί από τη στιβάδα Κ εκτός της έλξης του πυρήνα, δηλαδή να αποκτήσει ενέργεια ίση με το 0. Καθώς η ενέργεια της στιβάδα Κ είναι ίση με $-2{,}18 \cdot 10^{-18}$ J, η ενέργεια ιοντισμού για ένα άτομο του υδρογόνου θα είναι $2{,}18 \cdot 10^{-18}$ J = $2{,}18 \cdot 10^{-21}$ kJ/άτομο. Για 1 mol ατόμων υδρογόνου που αντιστοιχεί σε N_A άτομα, όπου $N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ ο αριθμός Avogadro, η ενέργεια ιοντισμού θα είναι:

$$E_i(H) = 2{,}18 \cdot 10^{-21} \text{ kJ/άτομο} \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23} \text{ άτομα/mol} \approx 1312 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3. Για το άτομο του $_{13}Al$ **οι τιμές των** E_{i1}**,** E_{i2} **και** E_{i3} **έχουν τιμές αντίστοιχα ίσες με** 577, 1.816 **και** 2.881 $kJ \cdot mol^{-1}$**.**

α) Να γράψετε τις εξισώσεις που αντιστοιχούν στους τρεις πρώτους ιοντισμούς του $_{13}Al$ **αναφέροντας και τη φυσική κατάσταση.**

β) Γιατί για τις διαδοχικές ενέργειες ιοντισμού ισχύει: $E_{i1} < E_{i2} < E_{i3} <$ **… ;**

γ) Η τιμή της E_{i4} **είναι ίση με** 11.600 $kJ \cdot mol^{-1}$ **και παρουσιάζει απότομη αύξηση σε σχέση με την αμέσως προηγούμενή της** E_{i3}**. Να εξηγήσετε το φαινόμενο αυτό.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α)

$Al(g) \rightarrow Al^+(g) + e^-$	$E_{i1} = 577 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$Al^+(g) \rightarrow Al^{2+}(g) + e^-$	$E_{i2} = 1.816 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$Al^{2+}(g) \rightarrow Al^{3+}(g) + e^-$	$E_{i3} = 2.881 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

β) Η απόσπαση ενός ηλεκτρονίου από ένα ιόν με φορτίο +2 είναι προφανώς πιο δύσκολη από ότι η απόσπαση ενός ηλεκτρονίου από ένα ιόν με φορτίο +1 και αυτή με τη σειρά της πιο δύσκολη από ότι η απόσπαση ενός ηλεκτρονίου από ένα ουδέτερο άτομο. Όσο δυσκολότερη είναι, όμως, η απόσπαση του ηλεκτρονίου, τόσο μεγαλύτερη ενέργεια απαιτεί και συνεπώς θα ισχύει: $E_{i1} < E_{i2} < E_{i3}$ …

γ) Η απόσπαση του 4ου ηλεκτρονίου από το άτομο του Al είναι σημαντικά πιο δύσκολη από την απόσπαση του 3ου ηλεκτρονίου, καθώς το Al^{3+} παρουσιάζει δομή ευγενούς αερίου ($_{13}Al$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^1$, Al^{3+}: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$). Επίσης, η απόσπαση του 4ου ηλεκτρονίου αυτού γίνεται από την προηγούμενη στιβάδα, την L, ενώ η απόσπαση των προηγούμενων τριών ηλεκτρονίων ήταν από τη στιβάδα Μ. Επομένως, η E_{i4} είναι σημαντικά μεγαλύτερη από τη E_{i3}.

4. Να συγκρίνετε τις ενέργειες ιοντισμού των στοιχείων $_6C$ **και** $_9F$**. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.** [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

$_6C$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ 14η ομάδα, 2η περίοδος, $_9F$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$ (17η ομάδα, 2η περίοδος). Τα στοιχεία ανήκουν στην ίδια περίοδο και επομένως ο C έχει μικρότερη ενέργεια πρώτου ιοντισμού. Πράγματι, όσο πηγαίνουμε προς τα δεξιά στην ίδια περίοδο αυξάνεται το δραστικό πυρηνικό φορτίο (Z_{eff}) και επομένως αυξάνεται η έλξη στα ηλεκτρόνια σθένους με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ενέργεια ιοντισμού.

5. Δίνονται τα άτομα των στοιχείων: $_{19}K$, $_{12}Mg$, $_{11}Na$, $_{10}Ne$ **και** $_{14}Si$.
α) Να ταξινομήσετε τα ηλεκτρόνια των στοιχείων αυτών σε στιβάδες και σε υποστιβάδες και να εντοπίσετε την ομάδα και την περίοδο που ανήκει το καθένα.
β) Να ταξινομήσετε τα άτομα αυτά κατά σειρά αυξανόμενης E_{i1}**.**
γ) Ποιο από τα παραπάνω στοιχεία είναι το πιο ηλεκτροθετικό;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ
α) $_{19}K$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1$ ($K^2\ L^8\ M^8\ N^1$), 4η περίοδος, 1η ομάδα
$_{12}Mg$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2$ ($K^2\ L^8\ M^2$), 3η περίοδος, 2η ομάδα
$_{11}Na$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$ ($K^2\ L^8\ M^1$), 3η περίοδος, 1η ομάδα
$_{10}Ne$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ ($K^2\ L^8$), 2η περίοδος, 18η ομάδα
$_{14}Si$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^2$ ($K^2\ L^8\ M^4$), 3η περίοδος, 14η ομάδα.

β) Για την ενέργεια ιοντισμού των στοιχείων της 3ης περιόδου ισχύει: Na < Mg < Si. Το Ne έχει μεγαλύτερη ενέργεια ιοντισμού από το ευγενές αέριο της 3ης περιόδου, ενώ το K έχει μικρότερη ενέργεια ιοντισμού από το Na που ανήκει στην ίδια ομάδα. Επομένως: K < Na < Mg < Si < Ne.

γ) Το πιο ηλεκτροθετικό από τα παραπάνω στοιχεία είναι το K (η ηλεκτροθετικότητα αυξάνεται προς τα αριστερά σε μία περίοδο του Π.Π. και προς τα κάτω σε μία ομάδα).

6. Να συγκρίνετε το μέγεθος των εξής ανιόντων, κατιόντων και ουδέτερων ατόμων: $_{16}S^{2-}$, $_{17}Cl^-$, $_{18}Ar$, $_{19}K^+$, $_{20}Ca^{2+}$**.**

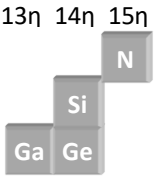
ΑΠΑΝΤΗΣΗ
Όλα τα παραπάνω σωματίδια είναι ισοηλεκτρονιακά με δομή: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$. Στα ισοηλεκτρονιακά κατιόντα, όσο μεγαλύτερο είναι το πυρηνικό φορτίο, τόσο μικρότερο είναι το κατιόν. Επομένως $Ca^{2+} < K^+$. Επίσης, λόγω μεγαλύτερου πυρηνικού φορτίου, το K^+ είναι μικρότερο από το Ar. Τα ισοηλεκτρονιακά ανιόντα, τώρα, είναι τόσο μεγαλύτερα, όσο μεγαλύτερο φορτίο διαθέτουν, δηλαδή: $Cl^- < S^{2-}$. Τελικά:

$$Ca^{2+} < K^+ < Ar < Cl^- < S^{2-}$$

Το «κουμπί» της άσκησης είναι να δει κανείς ότι όλα τα σωματίδια είναι ισοηλεκτρονιακά.

7. Τα άτομα τεσσάρων στοιχείων του p **τομέα** N**,** Si**,** Ga **και** Ge **έχουν δομή εξωτερικής στιβάδας** $2s^2\ 2p^3$, $3s^2\ 3p^2$, $4s^2\ 4p^1$ και $4s^2\ 4p^2$**, αντίστοιχα.**
α) Να ταξινομηθούν τα στοιχεία αυτά κατ' αύξουσα ατομική ακτίνα.
β) Ποιο είναι το σταθερότερο ανιόν που μπορεί να σχηματίσει το στοιχείο N**;**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ
α) Με βάση την ηλεκτρονιακή δομή της εξωτερικής στιβάδας συμπεραίνουμε ότι τα στοιχεία N, Si, Ga και Ge ανήκουν, αντίστοιχα, στην 2η περίοδο και 15η ομάδα, στην 3η περίοδο και 14η ομάδα, στην 4η περίοδο και 13η ομάδα και τέλος στην 4η περίοδο και 14η ομάδα. Γνωρίζοντας ότι η ενέργεια ιοντισμού αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά σε μία περίοδο και από τα κάτω προς τα πάνω σε μία ομάδα συμπεραίνουμε ότι η σειρά με την οποία αυξάνεται η ατομική ακτίνα θα είναι ακριβώς η αντίστροφη: N, Si, Ge, Ga.



β) Το σταθερότερο ανιόν θα πρέπει να έχει δομή ευγενούς αερίου. Επομένως, καθώς είναι ηλεκτραρνητικό στοιχείο θα πρέπει να προσλάβει τρία ηλεκτρόνια: N^{3-}.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Όλα τα θέματα αναφέρονται στη θεμελιώδη κατάσταση των ατόμων, εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά.

4.1. Σε ένα διάγραμμα της ατομικής ακτίνας των στοιχείων ως συνάρτηση του ατομικού τους αριθμού (Z) παρατηρούμε ότι:
Α) τα ευγενή αέρια βρίσκονται στα ελάχιστα και τα αλογόνα στα μέγιστα
Β) τα αλκάλια βρίσκονται στα μέγιστα και τα ευγενή αέρια στα ελάχιστα
Γ) τα ευγενή αέρια βρίσκονται στα μέγιστα και τα αλογόνα στα ελάχιστα
Δ) τα στοιχεία μετάπτωσης βρίσκονται στα μέγιστα και τα αλογόνα στα ελάχιστα

4.2. Η ενέργεια πρώτου ιοντισμού E_{i1} για το άτομο του Mg είναι η ενέργεια που απαιτείται για τη διεργασία που περιγράφεται από την εξίσωση:
Α) $Mg(g) \rightarrow Mg^+(g)$ Β) $Mg(g) \rightarrow Mg^+(g) + 2e^-$
Γ) $Mg^+(g) \rightarrow Mg^{2+}(g) + e^-$ Δ) $Mg(g) \rightarrow Mg^+(g) + e^-$

4.3. Οι πέντε πρώτες ενέργειες ιοντισμού του $_{13}Al$ είναι: 577, 1816, 2881, 11.600 και 14.831 (σε $kJ \cdot mol^{-1}$). Από ποια τροχιακά αποσπώνται τα πέντε πρώτα ηλεκτρόνια αρχίζοντας από αυτό που αποσπάται πρώτο;
Α) 3p, 3s, 3s, 2p, 2p Β) 1s, 1s, 2s, 2s, 2p
Γ) 3p, 3s, 2p, 2s, 1s Δ) 1s, 2s, 2p, 3s, 3p

4.4. Σχετικά με τα αλκάλια και τις αλκαλικές γαίες <u>της ίδιας περιόδου</u>, τι από τα παρακάτω ισχύει;
Α) Τα αλκάλια έχουν μεγαλύτερη τιμή E_{i1}
Β) Οι αλκαλικές γαίες έχουν μεγαλύτερη τιμή E_{i2}
Γ) Τα αλκάλια έχουν μικρότερη ατομική ακτίνα
Δ) Τα αλκάλια έχουν αριθμό οξείδωσης +1 ενώ οι αλκαλικές γαίες έχουν αριθμό οξείδωσης +2

4.5. **i.** Ποιο από τα παρακάτω άτομα έχει τη μικρότερη E_{i1};
Α) το $_4Be$ Β) το $_{11}Na$ Γ) το $_{19}K$ Δ) το $_{20}Ca$
ii. Για ποιο από τα παρακάτω άτομα απαιτείται μικρότερη ενέργεια για την απόσπαση ενός ηλεκτρονίου;
Α) $_3Li$ Β) $_{11}Na$ Γ) $_{12}Mg$ Δ) $_{18}Ar$

4.6. Ποιος από τους παρακάτω ομοιοπολικούς δεσμούς είναι περισσότερο πολωμένος;
Α) C–O Β) C–S Γ) B–S Δ) B–O
Οι ατομικοί αριθμοί των στοιχείων B, C, O, S είναι ίσοι με 5, 6, 8 και 16, αντίστοιχα.

4.7. Η σειρά αυξανόμενης ενέργειας ιοντισμού για τα στοιχεία $_3Li$, $_6C$, $_{10}Ne$ και $_{11}Na$, είναι:
Α) Li, C, Na, Ne Β) Na, Li, C, Ne
Γ) Ne, C, Na, Li Δ) C, Na, Ne, Li

4.8. Ποια από τις παρακάτω δομές εξωτερικής στιβάδας στη θεμελιώδη κατάσταση αντιστοιχεί σε άτομο με τη μεγαλύτερη E_{i1};
Α) $3s^2\ 3p^1$ Β) $3s^2\ 3p^2$ Γ) $3s^2\ 3p^3$ Δ) $4s^2\ 4p^3$

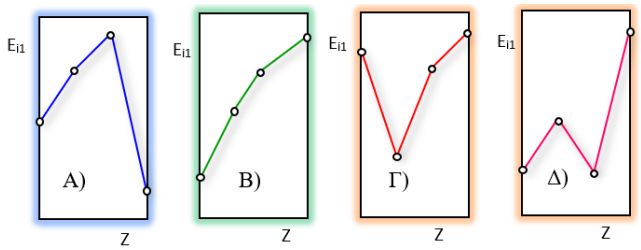
4.9. Οι τρεις πρώτες ενέργειες ιοντισμού του Al είναι E_{i1} = 580 $kJ \cdot mol^{-1}$, E_{i2} = 1820 $kJ \cdot mol^{-1}$ και E_{i3} = 2740 $kJ \cdot mol^{-1}$. Με βάση τα δεδομένα αυτά, ποια ενέργεια απαιτείται για το σχηματισμό του ιόντος $Al^{3+}(g)$ από Al(g);
Α) 5140 $kJ \cdot mol^{-1}$ Β) 2400 $kJ \cdot mol^{-1}$
Γ) 2740 $kJ \cdot mol^{-1}$ Δ) 580 $kJ \cdot mol^{-1}$

4.10. Ποιο από τα στοιχεία $_{13}A$, $_{16}B$, $_{19}Γ$, $_{21}Δ$ είναι το πιο ηλεκτροθετικό;
Α) Το A Β) Το B Γ) Το Γ Δ) Το Δ

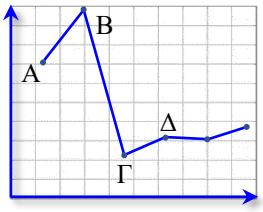
4.11. Δίνονται τα στοιχεία $_{17}Cl$, $_{16}S$, $_{18}Ar$ και $_{53}I$. Ποιο στοιχείο έχει τη μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα;
Α) Το $_{17}Cl$ Β) Το $_{16}S$ Γ) Το $_{18}Ar$ Δ) Το $_{53}I$

4.12. Το στοιχείο της 3ης περιόδου του Περιοδικού Πίνακα με τη μεγαλύτερη ατομική ακτίνα έχει ηλεκτρονιακή δομή:
Α) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$ Β) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2$
Γ) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^1$ Δ) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2$

4.13. Να θεωρήσετε τα στοιχεία με ατομικούς αριθμούς Z = 8-11. Ποιο από τα παρακάτω διαγράμματα παριστάνει τη μεταβολή στην ενέργεια πρώτου ιοντισμού (E_{i1}) των στοιχείων αυτών σε σχέση με τον ατομικό τους αριθμό;



4.14. Στο παρακάτω διάγραμμα εμφανίζονται οι ενέργειες δεύτερου ιοντισμού (E_{i2}) για μία σειρά στοιχείων με <u>διαδοχικούς</u> ατομικούς αριθμούς (Z).



Ποιο από τα στοιχεία του διαγράμματος μπορεί να είναι το $_3Li$;
Α) Το A Β) Το B Γ) Το Γ Δ) Το Δ

4.15. Για το άτομο του $_{11}Na$ η ενέργεια πρώτου ιοντισμού είναι E_{i1} = 496 $kJ \cdot mol^{-1}$ και η ατομική του ακτίνα είναι ίση με 180 pm. Ποιες μπορεί να είναι οι αντίστοιχες τιμές για το άτομο του $_{12}Mg$;
Α) 738 $kJ \cdot mol^{-1}$ και 200 pm Β) 738 $kJ \cdot mol^{-1}$ και 150 pm
Γ) 290 $kJ \cdot mol^{-1}$ και 150 pm Δ) 290 $kJ \cdot mol^{-1}$ και 200 pm

4.16. Για το $_{12}$Mg δίνονται οι ενέργειες ιοντισμού, E_{i1} = 738 kJ·mol^{-1}, E_{i3} = 7733 kJ·mol^{-1}, E_{i4} = 11.000 kJ·mol^{-1}. Ποια μπορεί να είναι η τιμή της E_{i2} του Mg;
Α) 1451 kJ·mol^{-1} Β) 6544 kJ·mol^{-1}
Γ) 7500 kJ·mol^{-1} Δ) 8943 kJ·mol^{-1}

4.17. Ποια είναι η σωστή σειρά κατά μειούμενη ακτίνα των σωματιδίων $_9F^-$, $_{10}$Ne και $_{11}Na^+$;
Α) $F^- > Ne > Na^+$ Β) $Ne > Na^+ > F^-$
Γ) $Na^+ > F^- > Ne$ Δ) $F^- > Na^+ > Ne$

4.18. **Πρόκληση!** Η ενέργεια ιοντισμού (E_{i1}) για το $_{16}$S είναι 999 kJ·mol^{-1}, ενώ η E_{i1} για το $_{15}$P είναι 1012 kJ·mol^{-1}. Πώς ερμηνεύονται τα δεδομένα αυτά;
Α) Παραβιάζεται ο κανόνας του Hund
Β) Οι ενέργειες ιοντισμού μειώνονται από τα δεξιά προς τα αριστερά σε μία περίοδο του περιοδικού πίνακα
Γ) Η ημισυμπληρωμένη δομή p^3 είναι πιο σταθερή από μία ηλεκτρονιακή δομή με ένα ηλεκτρόνιο περισσότερο
Δ) Οι ενέργειες ιοντισμού μειώνονται από κάτω προς τα πάνω σε μία ομάδα του περιοδικού πίνακα

4.19. Ποια είναι τα τυπικά χαρακτηριστικά των ηλεκτροθετικών στοιχείων (μετάλλων);
Α) Μικρή ενέργεια ιοντισμού και μεγάλη ατομική ακτίνα
Β) Μικρή ενέργεια ιοντισμού και μικρή ατομική ακτίνα
Γ) Μεγάλη ενέργεια ιοντισμού και μεγάλη ατομική ακτίνα
Δ) Μεγάλη ενέργεια ιοντισμού και μικρή ατομική ακτίνα

4.20. Να εξηγήσετε αν οι προτάσεις που ακολουθούν είναι σωστές (Σ) ή λανθασμένες (Λ). Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας στις περιπτώσεις λανθασμένων προτάσεων.
Α) Η ενέργεια που απαιτείται για την απομάκρυνση του ηλεκτρονίου ενός ατόμου Η σε διεγερμένη κατάσταση είναι μικρότερη από την ενέργεια ιοντισμού του.
Β) Η ενέργεια πρώτου ιοντισμού του ατόμου ενός στοιχείου με ατομικό αριθμό Z είναι πάντα μικρότερη από την ενέργεια πρώτου ιοντισμού του ατόμου ενός άλλου στοιχείου με ατομικό αριθμό (Z + 1).
Γ) Γενικά, στον Περιοδικό Πίνακα η ατομική ακτίνα μεταβάλλεται όπως και η τιμή της E_{i1}.
Δ) Το στοιχείο Χ με δομή εξωτερικής στιβάδας $3s^1$ έχει μικρότερη ενέργεια πρώτου ιοντισμού από αυτή του στοιχείου Υ με δομή εξωτερικής στιβάδας $3s^2\ 3p^6$.
Ε) Τα αμέταλλα έχουν μικρότερες ατομικές ακτίνες από τα μέταλλα που ανήκουν στην ίδια περίοδο του Π.Π.
ΣΤ) Στα στοιχεία μεταπτώσεως μιας περιόδου, η αύξηση του ατομικού αριθμού συνοδεύεται από μικρές μόνο διαφορές στην ατομική ακτίνα καθώς τα επιπλέον ηλεκτρόνια συμπληρώνουν εσωτερικές στιβάδες d, που ελάχιστα επηρεάζουν την ατομική ακτίνα.

4.21. Να εξηγήσετε αν οι προτάσεις που ακολουθούν είναι σωστές ή όχι.
Α) Η E_{i1} του $_{37}$Rb είναι μικρότερη από την E_{i1} του $_{11}$Na.
Β) Το στοιχείο με Z = 87 είναι το πιο δραστικό μέταλλο και έχει τη μεγαλύτερη ατομική ακτίνα από όλα τα στοιχεία του Περιοδικού Πίνακα.
Γ) Το στοιχείο με ατομικό αριθμό Z = 36 έχει πολύ μεγάλη E_{i1}, μικρότερη πάντως από την E_{i1} του στοιχείου με ατομικό αριθμό Z = 2.
Δ) Η E_{i2} του $_3$Li είναι πολύ μεγαλύτερη της αντίστοιχης του $_4$Be.
Ε) Από τα ισοηλεκτρονιακά σωματίδια, O^{2-}, F^-, Ne και Na^+ το μικρότερο μέγεθος έχει το Na^+.
ΣΤ) Η ενέργεια που απαιτείται για τη μετάβαση του ηλεκτρονίου του ατόμου του υδρογόνου από τη στιβάδα Κ στη στιβάδα L αντιστοιχεί στα ¾ της ενέργειας ιοντισμού του υδρογόνου.

4.22. Να γράψετε τον ορισμό της ενέργειας ιοντισμού (E_{i1}) και να αναφέρετε τις παραμέτρους που την καθορίζουν.

4.23. α) Σε ποιο από τα παρακάτω ζεύγη τα δύο σωματίδια μπορεί να έχουν παραπλήσιο μέγεθος;
Α) $_3$Li και $_{11}$Na Β) $_{11}$Na και $_{12}$Mg
Γ) $_{25}$Mn και $_{26}$Fe Δ) $_{26}Fe^{2+}$ και $_{26}Fe^{3+}$
β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

4.24. Δίνονται τα στοιχεία $_{20}$Ca και $_{16}$S.
α) Να γίνει η ηλεκτρονιακή δόμηση σε υποστιβάδες των παραπάνω στοιχείων.
β) Ποιο από τα παραπάνω στοιχεία έχει μεγαλύτερη ενέργεια 3ου ιοντισμού; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

4.25. Να αντιστοιχήσετε τα στοιχεία με τις ατομικές τους ακτίνες (1 Å = 10^{-8} cm).

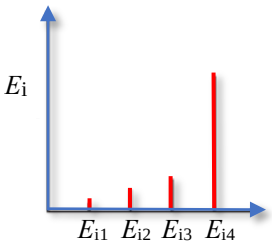
Α.	$_{11}$Na	1.	2,27 Å
Β.	$_{17}$Cl	2.	1,54 Å
Γ.	$_{19}$K	3.	2,48 Å
Δ.	$_{37}$Rb	4.	0,99 Å

4.26. Δίνονται τα στοιχεία: $_{11}$Na, $_{17}$Cl, $_{19}$K.
α) Να βρείτε τη θέση των παραπάνω στοιχείων στον περιοδικό πίνακα, δηλαδή την ομάδα, την περίοδο και τον τομέα.
β) Να ταξινομήσετε τα παραπάνω στοιχεία κατά αύξουσα ατομική ακτίνα και να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

4.27. Οι 4 διαδοχικές ενέργειες ιοντισμού του $_4$Be είναι κατά σειρά (σε kJ·mol^{-1}): E_{i1} = 899,5, E_{i2} = 1757,1, E_{i3} = 14.848,7, E_{i4} = 21006,6.
α) Ποια από τις παρακάτω τιμές σε kJ·mol^{-1} αντιστοιχεί στην ενέργεια του ηλεκτρονίου του Be^{3+} στη θεμελιώδη κατάσταση;
1. 21006,6 2. −21006,6 3. −899,5
4. 14.848,7 5. 1757,1 6. $-(E_{i1} + E_{i2} + E_{i3})$
β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

4.28. Να εξηγήσετε γιατί είναι ενεργειακά πολύ πιο ασύμφορη η ύπαρξη του Na^{2+} παρά του ιόντος Mg^{2+}.
Για το $_{11}$Na: E_{i1} = 496 kJ·mol^{-1} και E_{i2} = 4562 kJ·mol^{-1} και για το $_{12}$Mg: E_{i1} = 738 kJ·mol^{-1}, E_{i2} = 1451 kJ·mol^{-1}.

4.29. Στο διάγραμμα εμφανίζονται οι 4 πρώτες διαδοχικές ενέργειες ιοντισμού για στοιχείο της 3ης περιόδου του Π.Π.



α) Ποια η ηλεκτρονιακή δομή του ατόμου του στοιχείου στη θεμελιώδη κατάσταση;
Α) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2$
Β) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^3$
Γ) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^1$
Δ) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1\ 3p^2$
β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

4.30. Ο πίνακας που ακολουθεί δίνει τις τιμές των διαδοχικών ενεργειών ιοντισμού (σε $kJ \cdot mol^{-1}$) πέντε στοιχείων Α, Β, Γ, Δ και Ε με διαδοχικούς ατομικούς αριθμούς. Ποιο στοιχείο μπορεί να ανήκει στη 2η ομάδα του περιοδικού πίνακα; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

	E_{i1}	E_{i2}	E_{i3}	E_{i4}
Α.	1681	3374	6051	8408
Β.	2081	3952	6122	9370
Γ.	496	4563	6913	9544
Δ.	738	1451	7733	10.541
Ε.	578	1817	2745	11.578

4.31. Δίνονται τα χημικά στοιχεία: $_{15}P$, $_{20}Ca$, $_{33}As$ και $_{38}Sr$.
α) Να γραφούν οι ηλεκτρονιακές δομές των 4 στοιχείων.
β) Να συγκριθούν τα στοιχεία της ίδιας περιόδου ως προς το μέγεθος και να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.
γ) Να συγκριθούν τα στοιχεία της ίδιας ομάδας ως προς την ενέργεια πρώτου ιοντισμού (E_{i1}) και να αιτιολογήσετε την απάντησή σας. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

4.32. Να θεωρήσετε τα στοιχεία της 3ης περιόδου του Π.Π. Ποιος ο ατομικός αριθμός του στοιχείου (Χ), που:
α) Έχει τη μικρότερη ατομική ακτίνα.
β) Είναι το πιο ηλεκτραρνητικό.
γ) Είναι το πιο δραστικό μέταλλο.
δ) Σχηματίζει οξείδιο του τύπου ΧΟ με υψηλό σημείο τήξης.

4.33. α) Ποιος ο ατομικός αριθμός του μικρότερου ατόμου της 13ης (ΙΙΙΑ) ομάδας του Περιοδικού Πίνακα;
β) Από τα άτομα, $_{38}Sr$, $_{49}In$, $_{51}Sb$, $_{52}Te$, $_{84}Po$, ποιο έχει τη μικρότερη ατομική ακτίνα; Εξηγείστε.

4.34. α) Να γίνει ηλεκτρονιακή δόμηση σε υποστιβάδες των $_8O$, $_{15}P^{3-}$, $_{16}S$, $_{16}S^{2-}$.
β) Να κατατάξετε τα σωματίδια κατά αυξανόμενο μέγεθος . Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

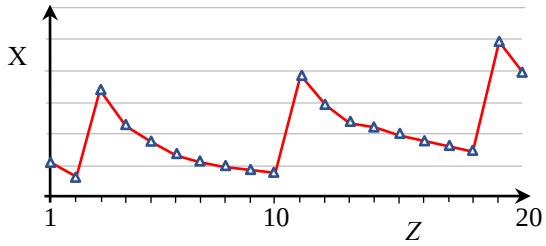
4.35. Έστω τα σωματίδια, $_1H$, $_2He^+$ και $_3Li^{2+}$ σε αέρια φάση.
α) Ποιο από τα τρία αυτά σωματίδια απαιτεί τη μεγαλύτερη ενέργεια (E) για την απόσπαση του ηλεκτρονίου και ποιο έχει το μεγαλύτερο μέγεθος;
Α) Και τα τρία σωματίδια απαιτούν την ίδια ενέργεια (E) και έχουν το ίδιο μέγεθος
Β) Τη μεγαλύτερη ενέργεια απαιτεί το Η και το μεγαλύτερο μέγεθος έχει επίσης το Η
Γ) Τη μεγαλύτερη ενέργεια απαιτεί το He^+ και το μεγαλύτερο μέγεθος έχει το Li^{2+}
Δ) Τη μεγαλύτερη ενέργεια απαιτεί το Li^{2+} και το μεγαλύτερο μέγεθος έχει το Η
β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

4.36. Να ταξινομήσετε τα άτομα που ακολουθούν κατά σειρά αυξανόμενης ατομικής ακτίνας: $_6C$, $_9F$, $_{11}Na$ και $_{13}Al$.

4.37. Να ταξινομήσετε τα σωματίδια, $_8O$, $_9F$, $_{16}S$ και $_{16}S^{2-}$ κατά αυξανόμενο μέγεθος. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

4.38. Να εξηγήσετε τη διαφορά στην ενέργεια πρώτου ιοντισμού, E_{i1}, μεταξύ των στοιχείων:
α) $_1H$ και $_2He$. β) $_3Li$ και $_{19}K$.

4.39. Στο διάγραμμα που ακολουθεί εμφανίζεται μία περιοδική ιδιότητα (Χ) ως συνάρτηση του ατομικού αριθμού (Z) για τα 20 πρώτα στοιχεία του Περιοδικού Πίνακα.



α) Πώς μεταβάλλεται (αυξάνεται, μειώνεται) η περιοδική αυτή ιδιότητα σε μία περίοδο του Π.Π. από αριστερά προς τα δεξιά; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.
β) Πώς μεταβάλλεται (αυξάνεται, μειώνεται) η περιοδική αυτή ιδιότητα σε μία ομάδα του Π.Π. από κάτω προς τα πάνω; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.
γ) Σε ποια περιοδική ιδιότητα αναφέρεται το διάγραμμα;
1. Ενέργεια (πρώτου) ιοντισμού 2. Ηλεκτραρνητικότητα
3. Ατομική ακτίνα 4. Σχετική ατομική μάζα
Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

4.40. Το κατιόν K^+ και το ανιόν F^- έχουν την ίδια ιοντική ακτίνα (1,34 Å). Να συγκρίνετε τις ατομικές ακτίνες του Κ και του F. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

4.41. Δύο αλογόνα Χ και Υ σχηματίζουν διατομικά μόρια του τύπου Χ−Υ. Σε ποιο από τα μόρια, Cl−F, Br−F, I−F, Br−Cl, I−Cl και I−Br, ο ομοιοπολικός δεσμός είναι περισσότερο πολωμένος; Εξηγείστε.

4.42. Δίνονται τα στοιχεία $_7N$ και $_5B$.
α) Να γράψετε τις εξισώσεις που αντιστοιχούν στον 4ο ιοντισμό του Ν και στον 2ο ιοντισμό του Β (να αναφέρετε και τις φυσικές καταστάσεις).
β) Ποια η σχέση μεταξύ της Ei_4(N) και της Ei_2(B);
1. Ei_4(N) = Ei_2(B) 2. Ei_4(N) > Ei_2(B) 3. Ei_4(N) < Ei_2(B)
4. Δεν μπορεί να εξαχθεί ασφαλές συμπέρασμα
Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.
γ) Να συγκρίνετε το μέγεθος των ιόντων B^{2+} και N^{4+}. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

Για καλούς… λύτες

4.43. Οι τιμές για τις ενέργειες ιοντισμού E_{i1}, E_{i2}, E_{i3} και E_{i4} ενός στοιχείου είναι αντίστοιχα, 738, 1451, 7733 και 11.000 kJ·mol^{-1}.
α) Να πιθανολογήσετε την αιτία της μεγάλης διαφοράς μεταξύ E_{i2} και E_{i3} και να προβλέψετε την ομάδα του Π.Π. που μπορεί να ανήκει το στοιχείο αυτό.
β) Αν είναι επιπλέον γνωστό ότι ανήκει στην τρίτη περίοδο:
i. Να ταξινομήσετε τα ηλεκτρόνιά του σε στιβάδες και σε υποστιβάδες, στη θεμελιώδη κατάσταση.
ii. Να προσδιορίσετε το άθροισμα των κβαντικών αριθμών spin.

4.44. Να συγκρίνετε:
α) Το μέγεθος του ατόμου $_2$He με το μέγεθος του ιόντος $_3$Li$^+$ (μεγαλύτερο, μικρότερο, ίσο). Να αιτιολογήσετε το αποτέλεσμα της σύγκρισης.
β) Την ενέργεια πρώτου ιοντισμού του $_2$He με την ενέργεια δεύτερου ιοντισμού του $_3$Li (μεγαλύτερη, μικρότερη, ίση). Να αιτιολογήσετε το αποτέλεσμα της σύγκρισης.

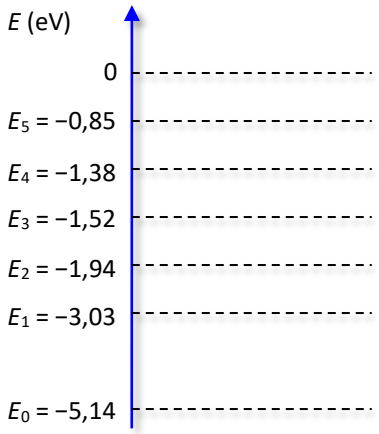
4.45. Οι διαδοχικές ενέργειες ιοντισμού για τα 5 ηλεκτρόνια του $_5$B, είναι: 801, 2430, 3.670, 25.000 και 32.800 kJ·mol^{-1}.
α) Γιατί υπάρχει αύξηση των διαδοχικών τιμών των ενεργειών ιοντισμού;
β) Γιατί υπάρχει τόσο μεγάλη διαφορά μεταξύ των E_{i3} και E_{i4};
γ) Οι τιμές των τεσσάρων πρώτων ενεργειών ιοντισμού για το B είναι πολύ μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες τιμές για το $_{13}$Al. Να εξηγήσετε γιατί.

4.46. Δίνονται τα στοιχεία: $_9$F, $_{11}$Na, $_{13}$Al, $_{15}$P, $_{17}$Cl και $_{19}$K.
α) Να αντιστοιχήσετε τα στοιχεία με τις τιμές των E_{i1} στον πίνακα που ακολουθεί.

	Στοιχεία		E_{i1} (kJ·mol^{-1})
Α.	F	1.	578
Β.	Na	2.	419
Γ.	Al	3.	496
Δ.	P	4.	1012
Ε.	Cl	5.	1251
ΣΤ.	K	6.	1681

β) Ένα από τα στοιχεία που ανήκει στην 3η περίοδο έχει E_{i2} = 4562 kJ·mol^{-1} και E_{i3} = 6910 kJ·mol^{-1}. Ποιο μπορεί να είναι το στοιχείο αυτό;
γ) Ποιο από τα παραπάνω στοιχεία περιμένετε να έχει τη μεγαλύτερη ατομική ακτίνα και ποιο τη μικρότερη. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.
δ) Να συγκρίνετε τις ιοντικές ακτίνες των K$^+$ και Cl$^-$.

4.47. **Πρόκληση!** Το απλουστευμένο διάγραμμα των ενεργειών του ατόμου του $_{11}$Na δίνεται στο διπλανό σχήμα (1 eV = 1,6·10^{-19} J). Το διάγραμμα αυτό αναφέρεται στο ηλεκτρόνιο σθένους του Na.



α) Να γράψετε την ηλεκτρονιακή δομή ενός ατόμου Na στη θεμελιώδη του κατάσταση. Ποια η ενέργεια (σε eV) της κατάστασης αυτής, σύμφωνα με το διάγραμμα;

β) i. Ποιες από τις ενέργειες που εμφανίζονται στο διπλανό σχήμα αντιστοιχούν σε διεγερμένες καταστάσεις του ηλεκτρονίου σθένους ενός ατόμου Na;
ii. Ποια η πιθανή ηλεκτρονιακή δομή για ένα άτομο Na που διαθέτει ενέργεια ίση με −3,03 eV;

γ) Οι λυχνίες Na περιέχουν ατμούς Na σε χαμηλή πίεση και χρησιμοποιούνται για το φωτισμό οδικών σηράγγων, παράγοντας ένα έντονο κίτρινο φωτισμό. Στις λυχνίες αυτές τα άτομα Na διεγείρονται από δέσμη ηλεκτρονίων που διατρέχει το σωλήνα της λυχνίας. Ο κίτρινος φωτισμός προκύπτει από τη μετάπτωση ενός ηλεκτρονίου από την πρώτη διεγερμένη του κατάσταση στη θεμελιώδη. i. Ποια η ενέργεια του φωτονίου (σε eV) και ii. ποιο το μήκος κύματος λ που παράγεται κατά τη μετάπτωση αυτή; Δίνονται: h = 6,62·10^{-34} J·s και c = 3·10^8 m·s^{-1}.



δ) Ένα άτομο Na που βρίσκεται στην κατάσταση E_1 απορροφά ένα φωτόνιο ενέργειας 1,09 eV.
i. Τι αποτέλεσμα θα έχει η απορρόφηση αυτή; ii. Ποια η ηλεκτρονιακή δομή της νέας αυτής κατάστασης του ατόμου του Na;

ε) i. Ποια η τιμή της ενέργειας πρώτου ιοντισμού σε eV για το άτομο του Na με βάση το παραπάνω διάγραμμα; ii. Να συγκρίνετε την ενέργεια αυτή με την ενέργεια ιοντισμού ενός ατόμου Mg (Z = 12).

Χημεία και… τέρατα: «Μέχρι την άκρη του κόσμου!»

Το 1999 δημιουργείται πανικός καθώς ένας ινδικός δορυφόρος αρχίζει να κάνει σπιράλ πτώσης προς την επιφάνεια της Γης. Έτσι αρχίζει η ταινία επιστημονικής φαντασίας και περιπέτειας του Βιμ Βέντερς, «Until the end of the world», που μέσα σε τρεις ώρες διατρέχει όλο τον πλανήτη, από το Παρίσι, το Βερολίνο, τη Λισαβώνα, τη Μόσχα, το Σαν Φρανσίσκο, την Αυστραλία μέχρι την Ιαπωνία. Εκεί που αρχίζει η δική μας ιστορία με τον... όγδοο σαμουράι. Αυτόν που με την ομάδα του ανακάλυψε το τελευταίο στοιχείο του σύγχρονου Περιοδικού Πίνακα, το νιχόνιο (Nh), που ονομάστηκε έτσι από τη λέξη Nihon (Ιαπωνία, στα ιαπωνικά = η χώρα του ανατέλλοντος ηλίου). Ανακαλύφθηκε στον ιαπωνικό επιταχυντή RIKEN της Ιαπωνίας και είναι το πρώτο που ανακαλύφθηκε σε ασιατική χώρα και η ερευνητική ομάδα ελπίζει ότι η πίστη στην επιστήμη θα αποκατασταθεί μετά το πλήγμα που υπέστη εξαιτίας της καταστροφής στο πυρηνικό κέντρο της Φουκουσίμα, το 2011.

«Μέχρι τώρα, όλα τα στοιχεία του Περιοδικού Πίνακα είχαν ανακαλυφθεί στην Ευρώπη και στις ΗΠΑ. Το γεγονός ότι εμείς, στην Ιαπωνία, βρήκαμε ένα από τα μόλις 118 ατομικά στοιχεία που είναι γνωστά, κάνει την ανακάλυψή μας σπουδαία», είπε ο **Kosuke Morita** (δεξιά στη φωτογραφία γεμάτος υπερηφάνεια), επικεφαλής της ερευνητικής ομάδας που έκανε την ανακάλυψη.



Για το στοιχείο αυτό είναι πολύ λίγα γνωστά καθώς καταστρέφεται μέσα σε δευτερόλεπτα. Έχει υπολογιστεί ότι διαθέτει ανάλογες ιδιότητες με τα υπόλοιπα στοιχεία της 13ης ομάδας (βόριο, αργίλιο, γάλλιο κτλ), αν και η πιο σταθερός αριθμός οξείδωσης θα πρέπει να είναι ο +1 και όχι ο +3.

Τα τελευταία χρόνια, τα στοιχεία με ατομικούς αριθμούς Z = 110-118 έχουν ονομαστεί Darmstadtium ($_{110}$Ds), Roentgenium ($_{111}$Rg), Copernicium ($_{112}$Cn), νιχόνιο ($_{113}$Nh), φλερόβιο ($_{114}$Fl), μοσκόβιο ($_{115}$Mc), λιβερμόριο ($_{116}$Lv), τεννεσίνιο ($_{117}$Ts) και ογκάνεσον, ($_{118}$Og). Τα στοιχεία είναι τόσο μεγάλα και ασταθή που μπορούν να δημιουργηθούν μόνο στο εργαστήριο και γρήγορα (ακαριαία, σχεδόν) διασπώνται σε άλλα στοιχεία. Είναι γνωστά ως υπερβαρέα στοιχεία. Η ονομασία των τεσσάρων από αυτά τα στοιχεία (Z = 113, 115, 117 και 118) ανακοινώθηκε σχετικά πρόσφατα (2016) και με αυτά έκλεισε και η 7η περίοδος του περιοδικού πίνακα. Τα ονόματα «κλείδωσαν» από τις Διεθνείς Ενώσεις Καθαρής και Εφαρμοσμένης Χημείας (IUPAC) και Φυσικής (IUPAP), έπειτα από 5μηνη διαβούλευση.

Οι μελέτες που οδήγησαν στην ανακάλυψη νέων στοιχείων προσέφεραν μια ενθαρρυντική ένδειξη: δεν αποκλείεται να υπάρχουν ακόμα βαρύτερα στοιχεία που παραμένουν σταθερά για περισσότερο χρόνο, κάτι που θα διευκόλυνε την ανίχνευσή τους. Ήδη, ερευνητές σε όλο τον κόσμο εργάζονται ήδη για τη δημιουργία των στοιχείων 119 και 120, των πρώτων στοιχείων της 8ης περιόδου του περιοδικού πίνακα!

Σύμφωνα με τους κανόνες της IUPAC τα ονόματα των νέων στοιχείων θα πρέπει να σχετίζονται με τη μυθολογία ή κάποιο ορυκτό ή τοποθεσία (χώρα) ή κάποια ιδιότητα ή τέλος με το όνομα κάποιου επιστήμονα. Επίσης, τα νέα στοιχεία πρέπει να έχουν την κατάληξη «-ium» για τις ομάδες 1-16, «-ine» για την ομάδα 17 και «-on» για την ομάδα 18 (International Union of Pure and Applied Chemistry, 2015). Το μοσκόβιο, φέρει το όνομα της Μόσχας, καθώς ανακαλύφθηκε από το ρωσικό Κοινό Ινστιτούτο Πυρηνικών Ερευνών Ντούμπνα. Το τενεσίνο, παραπέμπει στο Τενεσί, την πολιτεία όπου βρίσκονται το Εθνικό Εργαστήριο Όακ Ριντζ και το Πανεπιστήμιο Βάντερμπιλτ, που έκαναν και τη σχετική ανακάλυψη. Τέλος το ογκάνεσον, πήρε το όνομά του από τον Ρώσο καθηγητή πυρηνικής φυσικής Γιούρι Ογκανεσιάν, ο οποίος έπαιξε καθοριστικό ρόλο στην ανακάλυψή του.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 4

Στις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής 1 - 13 να σημειώσετε απλά τη σωστή απάντηση.

1. Στοιχείο έχει ηλεκτρονιακή δομή: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2$. Σε ποια από τα ηλεκτρόνιά του εμφανίζεται το μεγαλύτερο δραστικό πυρηνικό φορτίο (Z_{eff}) και σε ποια η μεγαλύτερη προστασία από το πυρηνικό φορτίο;

	μεγαλύτερο Z_{eff}	μεγαλύτερη προστασία
Α)	Τα $1s^2$	Τα $2s^2$
Β)	Τα $1s^2$	Τα $3s^2$
Γ)	Τα $2s^2$	Τα $3s^2$
Δ)	Τα $3s^2$	Τα $1s^2$
Ε)	Τα $3s^2$	Τα $2p^6$

2. Από τα επόμενα στοιχεία τη μικρότερη ατομική ακτίνα έχει το στοιχείο: [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]
Α) $_6$C Β) $_8$O Γ) $_9$F Δ) $_{17}$Cl

3. Σε ποια από τις περιπτώσεις που ακολουθούν τα άτομα ή τα ιόντα είναι ταξινομημένα κατά αυξανόμενο μέγεθος;
Α) N, O, F Β) Na, Mg, K
Γ) Cr, Cr^{2+}, Cr^{3+} Δ) Cl, Cl^-, S^{2-}
Ατομικοί αριθμοί, N:7, O:8, F:9, Na:11, Mg:12, K:19, Cr:24, Cl:17, S:16.

4. Ποιο από τα άτομα των στοιχείων που ακολουθούν σχηματίζει ιόν με δομή ευγενούς αερίου με το μεγαλύτερο μέγεθος;
Α) $_{15}$P Β) $_{16}$S Γ) $_{19}$K Δ) $_{20}$Ca

5. Για τα άτομα των στοιχείων της 3ης περιόδου από αριστερά προς τα δεξιά, παρατηρούμε:
Α) αύξηση της ατομικής ακτίνας και αύξηση της ενέργειας ιοντισμού
Β) αύξηση της ατομικής ακτίνας και μείωση της ενέργειας ιοντισμού
Γ) μείωση της ατομικής ακτίνας και αύξηση της ενέργειας ιοντισμού
Δ) μείωση της ατομικής ακτίνας και μείωση της ενέργειας ιοντισμού

6. Ποια από τις ηλεκτρονιακές δομές εξωτερικής στιβάδας αντιστοιχεί σε άτομο στοιχείου με τη μεγαλύτερη E_{i1};
Α) $2s^2\ 2p^1$ Β) $2s^2\ 2p^2$ Γ) $2s^2\ 2p^3$ Δ) $3s^2\ 3p^3$

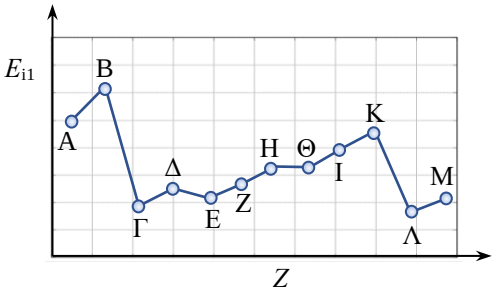
7. Η ενέργεια 10ου ιοντισμού του $_{15}$P είναι ίση με 40.950 kJ. Σε ποια χημική εξίσωση αντιστοιχεί η διαδικασία αυτή;
Α) $P^{9+}(g) \rightarrow P^{10+}(g) + e^-$, E_{i10} = 40.950 kJ
Β) $P^{9+}(g) \rightarrow P^{10+}(g) + e^-$, E_{i9} = 40.950 kJ
Γ) $P^{10+}(g) \rightarrow P^{11+}(g) + e^-$, E_{i10} = 40.950 kJ
Δ) $P^{10+}(g) \rightarrow P^{11+}(g) + e^-$, E_{i10} = −40.950 kJ

8. Ποιο από τα παρακάτω σωματίδια σε αέρια φάση και στη θεμελιώδη κατάσταση απαιτεί λιγότερη ενέργεια για την απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου;
Α) $_3$Li Β) $_{11}$Na Γ) $_{18}$Ar Δ) $_{11}Na^+$

9. Αν η 2η ενέργεια ιοντισμού του στοιχείου $_{12}$Mg είναι E_{i2} = 1451 kJ·mol^{-1}, τότε η 2η ενέργεια ιοντισμού του στοιχείου $_{11}$Na μπορεί να είναι:
Α) 4563 kJ·mol^{-1} Β) 725 kJ·mol^{-1}
Γ) 1350 kJ·mol^{-1} Δ) 1451 kJ·mol^{-1} [Π.Μ.Δ.Χ.]

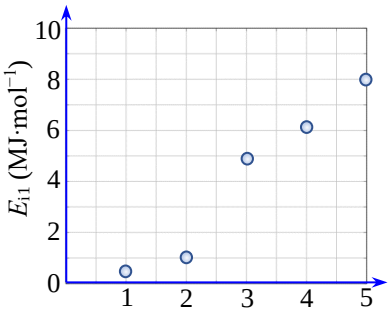
10. Ποια από τις ακόλουθες δομές αντιστοιχεί σε άτομο στοιχείου με μεγαλύτερη τιμή της E_{i1} από τον $_6$C;
Α) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^2$ Β) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2$
Γ) $1s^2\ 2s^2\ 2p^1$ Δ) $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$

11. Στο διάγραμμα που ακολουθεί εμφανίζονται οι ενέργειες πρώτου ιοντισμού, σε kJ·mol^{-1}, για μία διαδοχική σειρά στοιχείων (με διαδοχικούς ατομικούς αριθμούς, αρχίζοντας από Z = 1) που συμβολίζονται αυθαίρετα ως Α, Β, Γ, Δ κτλ.



Ποιο από τα στοιχεία αυτά μπορεί να είναι αλογόνο;
Α) Το Ι Β) Το Κ Γ) Το Λ Δ) Το Μ

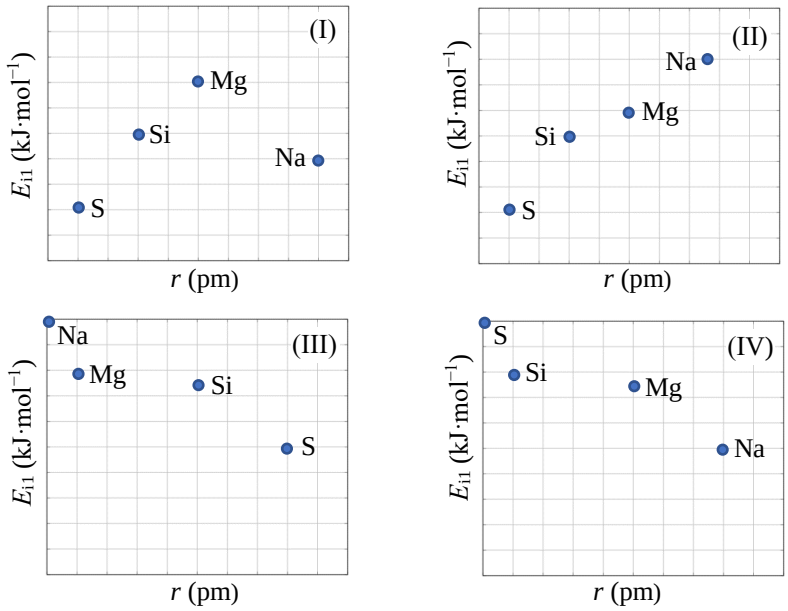
12. Οι πέντε διαδοχικές ενέργειες ιοντισμού (σε MJ·mol^{-1}) του ατόμου ενός στοιχείου εμφανίζονται στο διάγραμμα που ακολουθεί.



Σύμφωνα με το διάγραμμα αυτό, ποιο από τα παρακάτω μπορεί να είναι το στοιχείο;
Α) $_{13}$Al Β) $_{20}$Ca Γ) $_5$B Δ) $_6$C

13. Ένα στοιχείο έχει ισχυρότερο μεταλλικό χαρακτήρα (πιο ηλεκτροθετικό στοιχείο), όταν έχει:
Α) μεγαλύτερη ατομική ακτίνα
Β) μικρότερη ατομική ακτίνα
Γ) μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα
Δ) μεγαλύτερη τιμή της E_{i1}

14. Για τα στοιχεία $_{11}$Na, $_{12}$Mg, $_{14}$Si και $_{16}$S, ποιο από τα διαγράμματα που ακολουθούν αποδίδει τη σχέση μεταξύ της ενέργειας (πρώτου) ιοντισμού, E_{i1} και της ατομικής ακτίνας (r); Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.



15. Να αιτιολογήσετε την ισχύ της πρότασης που ακολουθεί.
Αν η ενέργεια ιοντισμού ενός ατόμου είναι E_{i1} (σε kJ·mol^{-1}), η ελάχιστη συχνότητα φωτός (σε s^{-1} ή Hz) που μπορεί να προκαλέσει ιοντισμό στο άτομο δίνεται από τη σχέση,

$$\nu = \frac{1000 \cdot E_{i1}}{N_A \cdot h},$$

όπου N_A ο αριθμός του Avogadro και h η σταθερά του Planck.

.....

.....

.....

16. Για τα στοιχεία Α, Β, Γ με ατομικούς αριθμούς Z, Z+1, Z+2, αντίστοιχα, δίνονται οι ακόλουθες ενέργειες ιοντισμού σε kJ·mol^{-1}.

Στοιχείο	E_{i1}	E_{i2}	E_{i3}
Α	2081	3952	6122
Β	496	4562	6910
Γ	738	1451	7733

α) Σε ποια ομάδα του περιοδικού πίνακα ανήκει το στοιχείο Β;
β) Να αιτιολογήσετε γιατί η E_{i2} του Β είναι μεγαλύτερη από την E_{i2} του Γ.
γ) Να κατατάξετε τα στοιχεία Α, Β, Γ κατά αύξουσα ατομική ακτίνα. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

.....

.....

.....

.....

17. Το 2019) εορτάστηκαν τα 150 έτη από την επινόηση του Περιοδικού Πίνακα. Η γνώση της ηλεκτρονιακής δομής των στοιχείων που απαρτίζουν τον Περιοδικό Πίνακα βοηθά να αντιληφθούμε και τις ιδιότητές τους όπως τις ενέργειες ιοντισμού τους.

α) Να γράψετε την εξίσωση του 1ου ιοντισμού του βορίου ($^{10}_{5}B$) και την εξίσωση του 2ου ιοντισμού του άνθρακα ($^{12}_{6}C$).

β) Η ενέργεια 1ου ιοντισμού του βορίου είναι 800,6 kJ/mol. Η ενέργεια του 2ου ιοντισμού του άνθρακα είναι 2352,6 kJ/mol. Η μεγάλη αυτή διαφορά μεταξύ των ενεργειών ιοντισμού μπορεί να αποδοθεί:

1. Στην ατομική ακτίνα των ατόμων.
2. Στο φορτίο των πυρήνων.
3. Στον αριθμό των ενδιαμέσων ηλεκτρονίων.

Ποιος συνδυασμός των ανωτέρω παραγόντων ερμηνεύει την παρατηρούμενη διαφορά:

i. 1 και 2 ii. 2 και 3 iii. 1 και 3 iv. 1 και 2 και 3

Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

.....

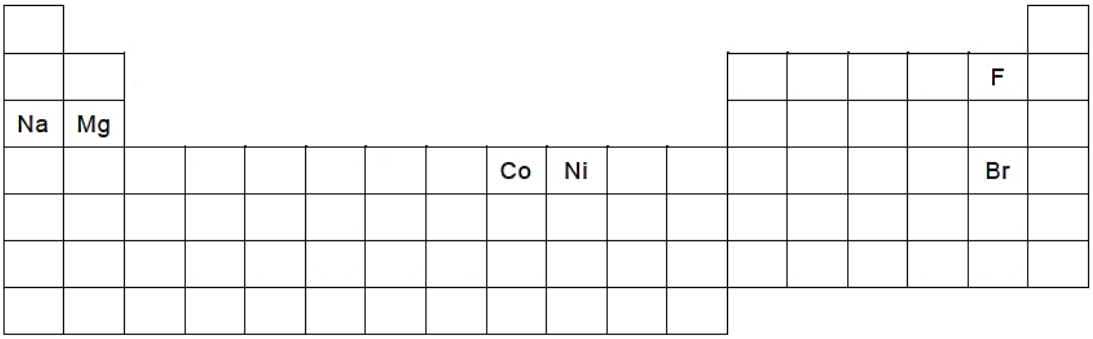
.....

.....

.....

.....

18. Ο παρακάτω πίνακας αναπαριστά ένα μέρος του Περιοδικού Πίνακα στο οποίο σημειώνονται μερικά στοιχεία με τα σύμβολά τους.



α) Να εξηγήσετε για ποιο από τα παραπάνω στοιχεία είναι πιο δύσκολο να δημιουργηθεί το κατιόν του με φορτίο +1.

β) Δίνονται τρία ζεύγη ατομικών ακτίνων σε Å: i. (1,86, 1,60), ii. (1,25, 1,24) και iii. (1,14, 0,73). Να αντιστοιχήσετε κάθε ζεύγος ακτίνων στα ζεύγη των στοιχείων (Na, Mg), (Co, Ni) και (Br, F). Να εξηγήσετε την απάντησή σας.

γ) Για τα ζεύγη (Co, Ni) και (Br, F) να εξηγήσετε αν τα δύο στοιχεία κάθε ζεύγους έχουν παρόμοιες ή διαφορετικές χημικές ιδιότητες μεταξύ τους.

δ) Να γράψετε την ηλεκτρονιακή δομή του κατιόντος Co^{3+}. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....



ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑ (1)
ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΑΤΟΜΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ

Θέμα Α

Για τις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής Α1 - Α5 να γράψετε τον αριθμό της ερώτησης και δίπλα το γράμμα που αντιστοιχεί στη σωστή απάντηση (5x5 = 25 μόρια).

Α1. Σχετικά με το ατομικό πρότυπο του Bohr για το άτομο του Η, ποια από τις προτάσεις που ακολουθούν είναι λανθασμένη;

Α) Η ενέργεια του ηλεκτρονίου αυξάνεται όσο αυξάνεται η τιμή του κύριου κβαντικού αριθμού

Β) Σύμφωνα με τη μηχανική συνθήκη, το ηλεκτρόνιο κινείται γύρω από τον πυρήνα σε ορισμένες μόνο επιτρεπόμενες κυκλικές τροχιές καθορισμένης ενέργειας, με άλλα λόγια η ενέργεια του ηλεκτρονίου είναι κβαντισμένη

Γ) Σύμφωνα με την οπτική συνθήκη, το ηλεκτρόνιο εκπέμπει ενέργεια υπό μορφή ακτινοβολίας, μόνον όταν μεταπηδήσει από τροχιά μεγαλύτερης ενέργειας E_i σε τροχιά μικρότερης ενέργειας E_f

Δ) Η διαφορά ενέργειας μεταξύ της στιβάδας Κ και της στιβάδας L είναι μικρότερη από τη διαφορά ενέργειας μεταξύ της L και της Μ

Α2. Το ηλεκτρόνιο ενός ατόμου υδρογόνου έχει $m_\ell = 0$. Το ηλεκτρόνιο αυτό:

Α) βρίσκεται στη στιβάδα Κ

Β) βρίσκεται σε τροχιακό s

Γ) βρίσκεται σε τροχιακό s ή σε τροχιακό p

Δ) μπορεί να βρίσκεται σε οποιοδήποτε τροχιακό

Α3. Ποιος είναι ο μικρότερος ατομικός αριθμός στοιχείου που έχει στη θεμελιώδη του κατάσταση ένα ζεύγος ηλεκτρονίων σε p υποστιβάδα;

Α) 4 Β) 8 Γ) 6 Δ) 9

Α4. Ποια από στις παρακάτω ηλεκτρονιακές δομές εξωτερικής στιβάδας αντιστοιχεί σε άτομο με τη μεγαλύτερη ενέργεια πρώτου ιοντισμού σε σχέση με όλα τα υπόλοιπα;

Α) $2s^2\ 2p^1$ Β) $2s^2\ 2p^4$ Γ) $3s^2\ 3p^3$ Δ) $2s^2$

Α5. Σε ποια κατεύθυνση υπάρχει μεγαλύτερη πιθανότητα παρουσίας ενός ηλεκτρονίου i. σε τροχιακό 2s, ii. σε τροχιακό $2p_x$;

Α) i. Στον άξονα x, ii. στον άξονα x

Β) i. Στον άξονα x, ii. στο επίπεδο που ορίζεται από τους άξονες y και z

Γ) i. Στον άξονα x, ii. στους άξονες y και z

Δ) i. Σε όλες τις κατευθύνσεις, ii. στον άξονα x

Θέμα Β

Β1. *Να χαρακτηρίσετε τις προτάσεις που ακολουθούν ως σωστές ή λανθασμένες. Δεν απαιτείται αιτιολόγηση.*

Α) Ο κύριος κβαντικός αριθμός (n) είναι ενδεικτικός της έλξης πυρήνα - ηλεκτρονίου.

Β) Όλα τα στοιχεία που έχουν 2 ηλεκτρόνια στην εξωτερική στοιβάδα ανήκουν στη 2η (ΙΙΑ) ομάδα του περιοδικού πίνακα.

Γ) Το Al_2O_3 είναι επαμφοτερίζον οξείδιο.

Δ) Από τα στοιχεία $_{13}Al$, $_{16}S$, $_{17}Cl$ και $_{20}Ca$ το πιο ηλεκτροθετικό στοιχείο είναι το $_{20}Ca$.

Ε) Στην κβαντομηχανική εικόνα για το άτομο του Η, το ψ^2 εκφράζει την πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο σε στοιχειώδη περιοχή (ΔV) του χώρου γύρω από τον πυρήνα, ενώ το $-e\psi^2$ εκφράζει την κατανομή ή την πυκνότητα του ηλεκτρονιακού νέφους στο χώρο γύρω από τον πυρήνα. [5 μόρια]

Β2. Το ηλεκτρόνιο ενός ατόμου υδρογόνου, σε διεγερμένη κατάσταση, έχει ενέργεια:

$$E = -\frac{2{,}18 \cdot 10^{-18}}{16} \text{ (J)}$$

α) Σε ποιες υποστιβάδες μπορεί να βρίσκεται το ηλεκτρόνιο, αν είναι επίσης γνωστό ότι έχει $m_\ell = 2$;

β) Πόσα φωτόνια διαφορετικών συχνοτήτων μπορούν να παραχθούν κατά την αποδιέγερση του ηλεκτρονίου (μετάβαση στη θεμελιώδη κατάσταση είτε απευθείας είτε μέσω ενδιάμεσων στιβάδων); [7 μόρια]

Β3. Να θεωρήσετε την 3η περίοδο του περιοδικού πίνακα.

α) Πόσα στοιχεία διαθέτει η περίοδος αυτή;

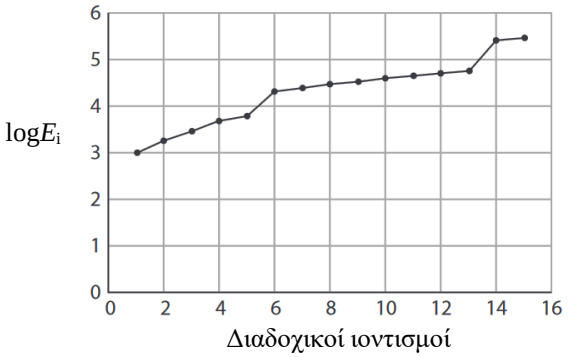
β) Να γράψετε τις ηλεκτρονιακές δομές (σε υποστιβάδες) του αλκαλίου και του αλογόνου της 3ης περιόδου, στη θεμελιώδη κατάσταση.

γ) Ποιος ο ατομικός αριθμός του στοιχείου της 3ης περιόδου με τα περισσότερα μονήρη (ασύζευκτα) ηλεκτρόνια;

δ) Να προσδιορίσετε τον ατομικό αριθμό (Z) του στοιχείου της 3ης περιόδου με τη μεγαλύτερη ατομική ακτίνα και του στοιχείου με τη μεγαλύτερη τιμή της E_{i1}.

Σε όλες τις περιπτώσεις να αιτιολογήσετε τις απαντήσεις σας. [9 μόρια]

Β4. Στο διάγραμμα που ακολουθεί εμφανίζεται ο λογάριθμος των ενεργειών ιοντισμού του ατόμου ενός στοιχείου.



α) Σε ποια ομάδα του περιοδικού πίνακα ανήκει το στοιχείο αυτό;

1. Στη 2η (ΙΙΑ) 2. Στη 4η (IVB) 3. Στη 14η (IVA) 4. Στη 15η (VA)

β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας. [4 μόρια]

Θέμα Γ

Γ1. Ένα άτομο στη θεμελιώδη κατάσταση διαθέτει 2 μονήρη ηλεκτρόνια στη στιβάδα Μ. Να προσδιορίσετε τους δυνατούς ατομικούς του αριθμούς. [10 μόρια]

Γ2. Ένα ηλεκτρόνιο ενός ατόμου του στοιχείου Χ ανήκει στη στιβάδα σθένους του και χαρακτηρίζεται από τους κβαντικούς αριθμούς: 0, +1/2, 1 και 3 (με τυχαία σειρά).
α) Ποιος κβαντικός αριθμός αντιστοιχεί σε κάθε τιμή;
β) Το άτομο του στοιχείου, στη θεμελιώδη κατάσταση, έχει στη στιβάδα σθένους άλλα τρία ηλεκτρόνια που έχουν την ίδια ενέργεια με το ηλεκτρόνιο που διαθέτει την παραπάνω τετράδα κβαντικών αριθμών.
i. Ποιος είναι ο ατομικός αριθμός του στοιχείου Χ;
ii. Ποιος ο ατομικός αριθμός του σεληνίου (Se) αν ξέρουμε ότι βρίσκεται ακριβώς κάτω στον περιοδικό πίνακα από το στοιχείο Χ;
iii. Να συγκρίνετε τις ατομικές ακτίνες του στοιχείου Χ με την ατομική ακτίνα του Se.
Σε όλες τις περιπτώσεις να αιτιολογήσετε τις απαντήσεις σας. [15 μόρια]

Θέμα Δ

Δ1. Στο απόσπασμα του περιοδικού πίνακα που ακολουθεί εμφανίζονται 5 στοιχεία που ανήκουν στις περιόδους 2, 3 και 4 και στις ομάδες 14η (IVA), 15η (VA) και 16η (VIA).

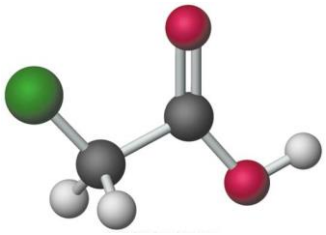
	14	15	16
2η			O
3η			S
4η	Ge	As	Se

α) i. Σε ποιο τομέα του περιοδικού πίνακα ανήκουν τα στοιχεία αυτά;
ii. Ποιο ή ποια από τα στοιχεία αυτά διαθέτουν συμπληρωμένη υποστιβάδα τύπου d;
β) i. Να γραφεί η ηλεκτρονιακή δομή της εξωτερικής στιβάδας όλων των παραπάνω στοιχείων.
ii. Ποιο από τα στοιχεία αυτά έχει μεγαλύτερο άθροισμα κβαντικών αριθμών spin;
γ) Ποιο από τα στοιχεία αυτά εμφανίζει τη μεγαλύτερη ατομική ακτίνα και ποιο τη μεγαλύτερη ενέργεια ιοντισμού;
δ) Ποιο από τα στοιχεία σχηματίζει με το $_{12}$Mg ένωση με τον περισσότερο ιοντικό χαρακτήρα; Ποιος ο τύπος της ένωσης αυτής; [13 μόρια]

Δ2. Το δισθενές κατιόν X^{2+} του ατόμου ενός στοιχείου Χ έχει ηλεκτρονιακή δομή στη θεμελιώδη του κατάσταση: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$.
α) Ποιος είναι ο ατομικός αριθμός του στοιχείου Χ; Ποια η θέση του στοιχείου Χ στον περιοδικό πίνακα (ομάδα, περίοδος, τομέας);
β) Το μονοσθενές κατιόν Y^+ έχει ηλεκτρονιακή δομή επίσης $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ στη θεμελιώδη του κατάσταση. i. Να συγκρίνετε την ιοντική ακτίνα του κατιόντος X^{2+} με την ιοντική ακτίνα του κατιόντος Y^+. ii. Να συγκρίνετε τις ατομικές ακτίνες των στοιχείων Χ και Υ.
Να αιτιολογήσετε τις απαντήσεις σας. [12 μόρια]

.....

.....



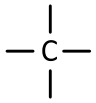
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Εισαγωγή στην Οργανική Χημεία

ΘΕΜΑΤΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Χαρακτηριστικές ομάδες και ομόλογες σειρές

Ο άνθρακας (C) είναι τετρασθενές στοιχείο.



Χαρακτηριστική Ομάδα (Χ.Ο.) είναι άτομα ή συγκροτήματα ατόμων στα οποία οφείλονται οι κοινές χαρακτηριστικές ιδιότητες των μελών μιας ομόλογης σειράς οργανικών ενώσεων, π.χ. το υδροξύλιο (−OH) στις αλκοόλες, το καρβοξύλιο (−COOH) στα καρβοξυλικά οξέα κτλ.

Με τον όρο **ομόλογη σειρά** εννοούμε ένα σύνολο οργανικών ενώσεων με κοινά χαρακτηριστικά γνωρίσματα, όπως: ανάλογη σύνταξη και την ίδια Χ.Ο., τον ίδιο Γενικό Μοριακό Τύπο (Γ.Μ.Τ.), παρόμοιους τρόπους παρασκευής και ανάλογες χημικές ιδιότητες. Κάθε μέλος της σειράς διαφέρει από το προηγούμενο και το επόμενο κατά τη δισθενή ομάδα $-CH_2-$.

Παράδειγμα: Κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες, Χ.Ο.: −OH (υδροξύλιο), Γ.Μ.Τ.: $C_\nu H_{2\nu+1}OH$ ($\nu \geq 1$).

Συντακτικός τύπος	Ονομασία	M_r
CH_3OH	μεθανόλη ($\nu = 1$)	32
$CH_3\mathbf{CH_2}OH$	αιθανόλη ($\nu = 2$)	46
$CH_3CH_2\mathbf{CH_2}OH$	1-προπανόλη ($\nu = 3$)	60
$CH_3CH_2CH_2\mathbf{CH_2}OH$	1-βουτανόλη ($\nu = 4$)	74

2. Ρίζες αλκύλια (ή αλκυλόριζες)

Τα αλκάνια είναι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες με γενικό μοριακό τύπο: $C_\nu H_{2\nu+2}$.

Αν από το γενικό μοριακό τύπο των αλκανίων αφαιρεθεί ένα άτομο Η απομένει ο γενικός τύπος της μονοσθενούς ομάδας,

$$C_\nu H_{2\nu+2} \xrightarrow{-H} C_\nu H_{2\nu+1}-$$

που ονομάζεται **αλκύλιο** και συμβολίζεται γενικά με το γράμμα R (Radical = ρίζα). Ανάλογα με τον αριθμό των ατόμων C που συνδέονται με το τρισθενές άτομο C, τα αλκύλια διακρίνονται σε πρωτοταγή, δευτεροταγή ή τριτοταγή.

ΠΙΝΑΚΑΣ: Κυριότερα αλκύλια (*)

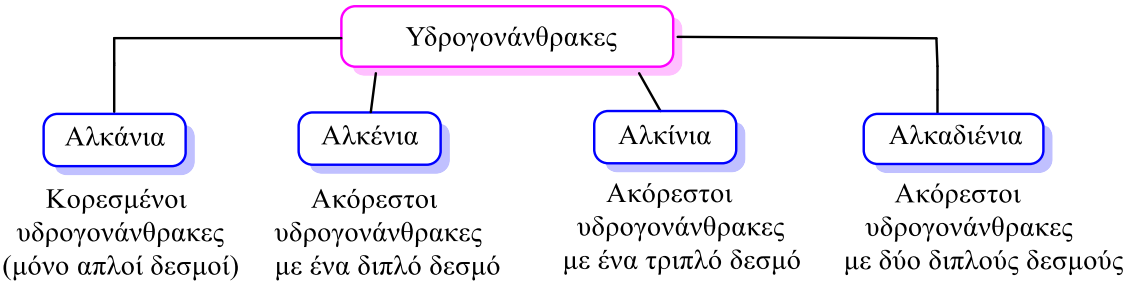
ΑΛΚΑΝΙΟ	ΑΛΚΥΛΙΟ	ΟΝΟΜΑΣΙΑ ΑΛΚΥΛΙΩΝ
CH_4	CH_3-	μεθύλιο
CH_3CH_3	CH_3CH_2-	αιθύλιο
$CH_3CH_2CH_3$	$CH_3CH_2CH_2-$ CH_3CHCH_3 ή $(CH_3)_2CH-$	προπύλιο ισοπροπύλιο
$CH_3CH_2CH_2CH_3$	$CH_3CH_2CH_2CH_2-$ $CH_3CHCH_2CH_3$	βουτύλιο δευτεροταγές βουτύλιο
CH_3CHCH_3 (CH₃)	CH_3CHCH_2- ή $(CH_3)_2CHCH_2-$ $(CH_3)_3C-$ ή	ισοβουτύλιο τριτοταγές βουτύλιο

αιθύλιο: πρωτοταγές αλκύλιο
ισοπροπύλιο: δευτεροταγές
τριτοταγές βουτύλιο: τριτοταγές

(*) Να γίνει απομνημόνευση του πίνακα.

3. Ομόλογες σειρές των υδρογονανθράκων

Ως υδρογονάνθρακες χαρακτηρίζονται οι οργανικές ενώσεις που αποτελούνται αποκλειστικά από C και H. Οι σπουδαιότερες ομόλογες σειρές των υδρογονανθράκων είναι οι εξής:



Γενικοί μοριακοί τύποι:

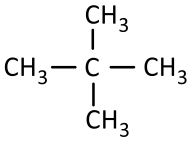
Αλκάνια: C_vH_{2v+2} ($v \geq 1$)	**Αλκίνια: C_vH_{2v-2} ($v \geq 2$)**
Αλκένια: C_vH_{2v} ($v \geq 2$)	Αλκαδιένια: C_vH_{2v-2} ($v \geq 3$)

Πρώτα μέλη

Αλκάνια: CH_4 (μεθάνιο), CH_3CH_3 (αιθάνιο), $CH_3CH_2CH_3$ (προπάνιο) κτλ.
Αλκένια: $CH_2=CH_2$ (αιθένιο ή αιθυλένιο), $CH_3CH=CH_2$ (προπένιο ή προπυλένιο) κτλ.
Αλκίνια: $CH\equiv CH$ (αιθίνιο ή ακετυλένιο), $CH_3C\equiv CH$ (προπίνιο) κτλ.
Αλκαδιένια: $CH_2=C=CH_2$ (προπαδιένιο), $CH_2=CH-CH=CH_2$ (1,3-βουταδιένιο) κτλ.

4. Κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες - Κορεσμένοι μονοαιθέρες

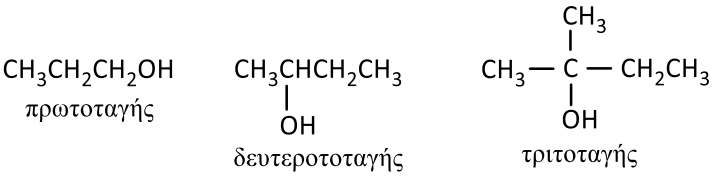
Ως πρωτοταγές χαρακτηρίζεται ένα άτομο C που συνδέεται άμεσα μόνο με ένα άλλο άτομο C, ως δευτεροταγές αυτό που ενώνεται με δύο άλλα άτομα C, ενώ ως τριτοταγές αυτό που ενώνεται με τρία άλλα άτομα C. Προφανώς, υπάρχει και τεταρτοταγές άτομο άνθρακα, αλλά όχι και τεταρτοταγής αλκοόλη!



Οι **κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες** είναι οργανικές ενώσεις που περιέχουν ένα **–OH** (υδροξύλιο) ως χαρακτηριστική ομάδα, ενώ διαθέτουν μόνο απλούς δεσμούς μεταξύ των ατόμων άνθρακα.

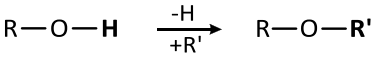
Γ.Μ.Τ.: $\mathbf{C_\nu H_{2\nu+1}OH}$, ν ≥ 1. Πρώτα μέλη: CH_3OH (μεθανόλη), CH_3CH_2OH (αιθανόλη ή οινόπνευμα).

Οι αλκοόλες διακρίνονται σε <u>πρωτοταγείς, δευτεροταγείς ή τριτοταγείς,</u> ανάλογα με το αν το υδροξύλιο ενώνεται με πρωτοταγές, δευτεροταγές ή τριτοταγές άτομο άνθρακα, αντίστοιχα.



Όταν τα δύο αλκύλια είναι ίδια ο αιθέρας χαρακτηρίζεται ως απλός, ενώ στην αντίθετη περίπτωση ως μικτός.

Οι **κορεσμένοι μονοαιθέρες** είναι οι οργανικές ενώσεις που προκύπτουν θεωρητικά από τις κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες με αντικατάσταση του ατόμου **H** του –O**H** με ένα άλλο αλκύλιο, ίδιο ή διαφορετικό με το προηγούμενο:



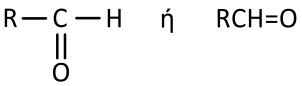
Γενικός μοριακός τύπος: $\mathbf{C_\nu H_{2\nu+2}O}$ (ν ≥ 2). Πρώτα μέλη: CH_3OCH_3 (διμεθυλαιθέρας), $CH_3CH_2OCH_3$ (αιθυλομεθυλαιθέρας) κτλ.

5. Καρβονυλικές ενώσεις

Οι καρβονυλικές ενώσεις διαθέτουν τη δισθενή χαρακτηριστική ομάδα καρβονύλιο:



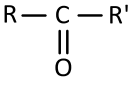
Οι καρβονυλικές ενώσεις διακρίνονται σε **αλδεΰδες** και σε **κετόνες**. Στην περίπτωση κατά την οποία η μία τουλάχιστον ελεύθερη μονάδα σθένους του καρβονυλίου συνδέεται με άτομο H, προκύπτουν οι κορεσμένες μονοσθενείς αλδεΰδες:



RCHO ή $C_\nu H_{2\nu+1}\mathbf{CHO}$ (ν ≥ 0). Γ.Μ.Τ.: $\mathbf{C_\nu H_{2\nu}O}$ (ν ≥ 1).
Πρώτα μέλη: HCHO (μεθανάλη ή φορμαλδεΰδη), CH_3CHO (αιθανάλη ή ακεταλδεΰδη) κτλ.

CH_3COCH_3
προπανόνη ή ακετόνη
$CH_3CH_2COCH_3$
2-βουτανόνη ή απλά βουτανόνη

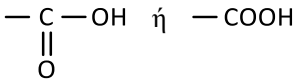
Στην περίπτωση που **και οι δύο** μονάδες σθένους του καρβονυλίου συνδέονται με αλκύλια προκύπτουν οι κορεσμένες μονοσθενείς κετόνες:



$C_\mu H_{2\mu+1}COC_\omega H_{2\omega+1}$ (μ, ω ≥ 1). Γ.Μ.Τ.: $\mathbf{C_\nu H_{2\nu}O}$ (ν ≥ 3). Πρώτα μέλη: CH_3COCH_3 (προπανόνη ή ακετόνη), $CH_3COCH_2CH_3$ (2-βουτανόνη) κτλ.

6. Κορεσμένα μονοκαρβοξυλικά (ή λιπαρά) οξέα

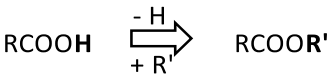
Οι ενώσεις αυτές διαθέτουν **ένα** καρβοξύλιο ως χαρακτηριστική ομάδα,



ενώ διαθέτουν μόνο απλούς δεσμούς μεταξύ ατόμων C.
RCOOH ή $C_νH_{2ν+1}COOH$ (ν ≥ 0). Γ.Μ.Τ.: $\mathbf{C_νH_{2ν}O_2}$ (ν ≥ 1). Πρώτα μέλη: HCOOH (μεθανικό ή μυρμηκικό οξύ), CH_3COOH (αιθανικό ή οξικό οξύ) κτλ.

7. Εστέρες

Λέγονται έτσι οι οργανικές ενώσεις που προκύπτουν θεωρητικά από τα καρβοξυλικά οξέα, με αντικατάσταση του Η της –COO**H** με ένα αλκύλιο R΄:



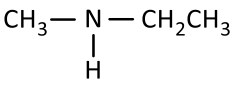
$C_μH_{2μ+1}COOC_yH_{2y+1}$ (μ ≥ 0, y > 0), Γ.Μ.Τ.: $\mathbf{C_νH_{2ν}O_2}$ (ν ≥ 2).
Πρώτα μέλη: $HCOOCH_3$ (μεθανικός μεθυλεστέρας), $HCOOCH_2CH_3$ (μεθανικός αιθυλεστέρας), CH_3COOCH_3 (αιθανικός ή οξικός μεθυλεστέρας) κτλ.

8. Αλκυλαλογονίδια

Τα αλκυλαλογονίδια είναι ενώσεις, που προκύπτουν θεωρητικά από τα αλκάνια, με αντικατάσταση ενός ατόμου Η από άτομο αλογόνου (Χ). Γενικός τύπος: $C_νH_{2ν+1}X$ ή RX (X = F, Cl, Br, I).
Πρώτα μέλη: CH_3Cl (χλωρομεθάνιο ή μεθυλοχλωρίδιο), CH_3CH_2Br (βρωμοαιθάνιο ή αιθυλοβρωμίδιο), $CH_3CH_2CH_2I$ (1-ιωδοπροπάνιο ή προπυλοϊωδίδιο), $(CH_3)_2CHBr$ (2-βρωμοπροπάνιο ή ισοπροπυλοβρωμίδιο).

9. Αμίνες

Πρόκειται για οργανικές ενώσεις, που προκύπτουν θεωρητικά από την αμμωνία (NH_3) με αντικατάσταση ενός, δύο ή και των τριών ατόμων Η της από αλκύλια. Η σπουδαιότερη κατηγορία αμινών είναι οι πρωτοταγείς αμίνες, RNH_2, στις οποίες το Ν ενώνεται με ένα αλκύλιο (R), π.χ. η μεθυλαμίνη (CH_3NH_2), η αιθυλαμίνη ($CH_3CH_2NH_2$) κτλ. Στις δευτεροταγείς αμίνες το Ν ενώνεται με δύο αλκύλια (ίδια ή διαφορετικά), ενώ στις τριτοταγείς αμίνες το Ν ενώνεται με τρία αλκύλια:



αιθυλομεθυλαμίνη

δευτεροτοταγής αμίνη

10. Πίνακας: Κυριότερες άκυκλες ομόλογες σειρές

Συνοπτικά, οι κυριότερες ομόλογες σειρές οργανικών ενώσεων εμφανίζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Ομόλογη σειρά	Γενικός τύπος	Πρώτα μέλη
ΑΛΚΑΝΙΑ (κορεσμένοι υδρογονάνθρακες)	RH C_vH_{2v+2} ($v \geq 1$)	CH_4 (μεθάνιο) CH_3CH_3 (αιθάνιο)
ΑΛΚΕΝΙΑ (ακόρεστοι υδρογονάνθρακες με 1 διπλό δεσμό C=C)	C_vH_{2v} ($v \geq 2$)	$CH_2=CH_2$ (αιθένιο ή αιθυλένιο) $CH_3CH=CH_2$ (προπένιο)
ΑΛΚΙΝΙΑ (ακόρεστοι υδρογονάνθρακες με 1 τριπλό δεσμό C≡C)	C_vH_{2v-2} ($v \geq 2$)	$CH{\equiv}CH$ (αιθίνιο ή ακετυλένιο) $CH_3C{\equiv}CH$ (προπίνιο)
ΑΛΚΑΔΙΕΝΙΑ (ακόρεστοι υδρογονάνθρακες με 2 διπλούς δεσμούς C=C)	C_vH_{2v-2} ($v \geq 3$)	$CH_2=C=CH_2$ (προπαδιένιο) $CH_2=CH–CH=CH_2$ (1,3-βουταδιένιο)
ΑΛΚΟΟΛΕΣ (κορεσμένες μονοσθενείς)	ROH $C_vH_{2v+2}O$ ($v \geq 1$)	CH_3OH (μεθανόλη) CH_3CH_2OH (αιθανόλη ή οινόπνευμα)
ΑΙΘΕΡΕΣ (κορεσμένοι μονοαιθέρες)	R–O–R′ $C_vH_{2v+2}O$ ($v \geq 2$)	CH_3OCH_3 (διμεθυλαιθέρας) $CH_3CH_2OCH_3$ (αιθυλομεθυλαιθέρας)
ΑΛΚΥΛΑΛΟΓΟΝΙΔΙΑ	RX, X = F, Cl, Br, I $C_vH_{2v+1}X$ ($v \geq 1$)	CH_3Br (βρωμομεθάνιο) CH_3CH_2Cl (χλωροαιθάνιο)
ΑΛΔΕΫΔΕΣ (κορεσμένες μονοσθενείς)	RCHO $C_vH_{2v}O$ ($v \geq 1$)	HCHO (μεθανάλη ή φορμαλδεΰδη) CH_3CHO (αιθανάλη ή ακεταλδεΰδη)
ΚΕΤΟΝΕΣ (κορεσμένες μονοσθενείς)	R — C — R' ‖ O $C_vH_{2v}O$ ($v \geq 3$)	CH_3COCH_3 (προπανόνη ή ακετόνη) $CH_3CH_2COCH_3$ (2-βουτανόνη)
ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΑ ΟΞΕΑ (κορεσμένα μονοκαρβοξυλικά)	RCOOH $C_vH_{2v}O_2$ ($v \geq 1$)	HCOOH (μεθανικό ή μυρμηκικό οξύ) CH_3COOH (αιθανικό ή οξικό οξύ)
ΕΣΤΕΡΕΣ (κορεσμένων μονοκαρβοξυλικών οξέων με κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες)	RCOOR′ $C_vH_{2v}O_2$ ($v \geq 2$)	$HCOOCH_3$ (μεθανικός μεθυλεστέρας) CH_3COOCH_3 (αιθανικός μεθυλεστέρας)
ΝΙΤΡΙΛΙΑ (κορεσμένα μονοσθενή)	RCN $C_vH_{2v+1}CN$ ($v \geq 0$)	HCN (υδροκυάνιο ή μεθανονιτρίλιο) CH_3CN (αιθανονιτρίλιο)
ΑΜΙΝΕΣ (κορεσμένες πρωτοταγείς μονοαμίνες)	RNH_2 $C_vH_{2v+3}N$ ($v \geq 1$)	CH_3NH_2 (μεθυλαμίνη) $CH_3CH_2NH_2$ (αιθυλαμίνη)

11. Άλλες ομόλογες σειρές

- Τα **νιτρίλια**. Διαθέτουν το κυάνιο (−C≡N ή πιο απλά −CN) ως χαρακτηριστική ομάδα. Γενικός τύπος: $C_vH_{2v+1}CN$ ($v \geq 0$) ή RCN. Πρώτα μέλη: HCN (μεθανονιτρίλιο ή υδροκυάνιο), CH_3CN (αιθανονιτρίλιο) κτλ.

- **Κορεσμένα διαλογονοπαράγωγα** (διβρωμοπαράγωγα, διχλωροπαράγωγα κτλ.). Περιέχουν δύο άτομα αλογόνου στο ίδιο ή σε διαφορετικά άτομα άνθρακα. Γ.Μ.Τ.: $C_vH_{2v}X_2$ (X = F, Cl, Br, I, ν ≥ 1). Π.χ.: CH_2Cl_2 (διχλωρομεθάνιο), CH_3CHCl_2 (1,1-διχλωροαιθάνιο) κτλ.
- Τα **αντιδραστήρια Grignard** είναι οργανομεταλλικές ενώσεις, παράγωγα των αλκυλαλογονιδίων, με τύπο RMgX (X = Cl, Br, I). Προκύπτουν από αλκυλαλογονίδια με επίδραση Mg σε διαλύτη τελείως άνυδρο (απόλυτο) αιθέρα:

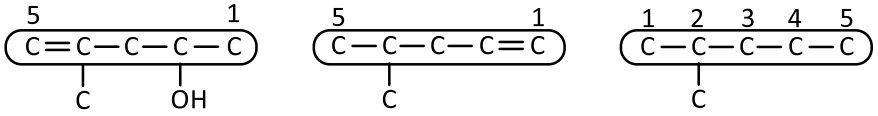
$$RX + Mg \xrightarrow{\text{αιθέρας}} RMgX$$

Π.χ.: $CH_3CH_2Br + Mg \longrightarrow CH_3CH_2MgBr$ (αιθυλομαγνησιοβρωμίδιο)

12. Κύρια ανθρακική αλυσίδα

Κύρια ανθρακική αλυσίδα είναι η μεγαλύτερη δυνατή αλληλουχία ατόμων άνθρακα σε μία οργανική ένωση η οποία όμως να περιέχει τον πολλαπλό δεσμό, διπλό ή τριπλό, καθώς και τη χαρακτηριστική ομάδα.

Η αρίθμηση της κύριας ανθρακικής αλυσίδας αρχίζει από το άκρο που είναι πιο κοντά στη Χ.Ο., ή αν δεν υπάρχει Χ.Ο. από το άκρο που είναι πιο κοντά στον πολλαπλό δεσμό ή τέλος από το άκρο που είναι πιο κοντά στη διακλάδωση (αν δεν υπάρχει ούτε Χ.Ο. ούτε πολλαπλός δεσμός):



Το όνομα της κύριας αλυσίδας προκύπτει από τα εξής 3 συνθετικά:

1ο συνθετικό	2ο συνθετικό	3ο συνθετικό
μεθ- : 1 άτομο C	**-αν-** : κορεσμένη ένωση	**-ιο**: υδρογονάνθρακας
αιθ- : 2 άτομα C	**-εν-** : 1 διπλός δεσμός	**-όλη**: αλκοόλη
προπ- : 3 άτομα C	**-ιν-** : 1 τριπλός δεσμός	**-άλη**: αλδεΰδη
βουτ- : 4 άτομα C	**-διεν-** : 2 διπλοί δεσμοί	**-όνη**: κετόνη
πεντ- : 5 άτομα C	**-διιν-** : 2 τριπλοί δεσμοί	**-ικό οξύ**: καρβοξυλικό οξύ
		-νιτρίλιο: νιτρίλιο

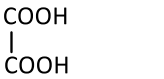
13. Ονοματολογία οργανικών ενώσεων χωρίς διακλαδώσεις

Η θέση της χαρακτηριστικής ομάδας (Χ.Ο.) καθορίζεται με έναν αριθμό που αναγράφεται στην αρχή του βασικού ονόματος και δηλώνει το άτομο C με το οποίο συνδέεται. Η θέση του διπλού ή του τριπλού δεσμού καθορίζεται με το μικρότερο στην αρίθμηση άτομο C του δεσμού. Π.χ.:

$CH_3CH_2CH_2CH=CH_2$ 1-πεντένιο	$CH_3CH_2C\equiv CH$ 1-βουτίνιο
$CH_3CH_2CH(OH)CH_3$ 2-βουτανόλη	$CH_3CH_2CH_2COCH_3$ 2-πεντανόνη
$CH_3CH_2CH_2COOH$ βουτανικό οξύ	CH_3CH_2CHO προπανάλη

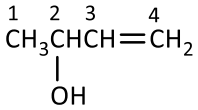
Με βάση τους κανόνες της IUPAC το 1-βουτίνιο ονομάζεται ως βουτ-1-ίνιο, η 2-βουτανόλη ως βουταν-2-όλη κτλ., αλλά αυτά δεν έχουν ακόμη υιοθετηθεί πλήρως από την ελληνική βιβλιογραφία.

Σημειώσεις ονοματολογίας:
1) Ο αριθμός 1 για τη θέση της αλδεϋδομάδας (−CHO) και της καρβοξυλομάδας (−COOH) παραλείπεται, καθώς βρίσκονται στην άκρη της κύριας ανθρακικής αλυσίδας καθορίζοντας την αρίθμησή της.
2) Το άτομο C της −CH=O και της −COOH (αλλά και του κυανίου, −CN) συμπεριλαμβάνεται στην αρίθμηση της κύριας ανθρακικής αλυσίδας.
3) Στην περίπτωση που η ένωση διαθέτει 2 ή περισσότερες ίδιες χαρακτηριστικές ομάδες, αυτό δηλώνεται με το πρόθεμα δι-, τρι- κτλ., ανάλογα με τον αριθμό των χαρακτηριστικών ομάδων, π.χ.:



αιθανοδιικό οξύ
(ή οξαλικό οξύ)

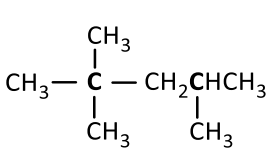
Στην περίπτωση που η ένωση διαθέτει και Χ.Ο. και πολλαπλό δεσμό, η θέση τους υποδηλώνεται με αριθμούς που μπαίνουν, για μεν τον πολλαπλό δεσμό στην αρχή της ονομασίας για δε την Χ.Ο. πριν από το συνθετικό που δηλώνει την ύπαρξή της, π.χ.:



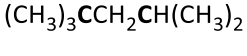
3-βουτεν-2-όλη

14. Ονοματολογία οργανικών ενώσεων με διακλαδώσεις

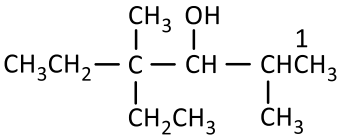
Αν η οργανική ένωση περιέχει διακλαδώσεις (αλκύλια, αλογόνα κτλ.), η θέση τους καθορίζεται με αριθμούς που μπαίνουν μπροστά από τα ονόματά τους:



3-χλωρο-1-προπένιο

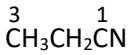
ή 

2,2,4-τριμεθυλοπεντάνιο



4-αιθυλο-2,4-διμεθυλο-3-εξανόλη

Τα νιτρίλια περιέχουν το κυάνιο, −CN, ως Χ.Ο. και στην ονομασία τους περιέχουν την κατάληξη -νιτρίλιο. Στην αρίθμηση συνυπολογίζεται και το άτομο C που περιέχει το −CN:



προπανονιτρίλιο

Ονομασία εστέρων. Οι εστέρες ονομάζονται με βάση το καρβοξυλικό οξύ από το οποίο προέρχονται, το αλκύλιο που έχει αντικαταστήσει το άτομο Η της −COO**H** και την κατάληξη εστέρας:

ΟΞΥ	ΕΣΤΕΡΑΣ
HCOOH μεθανικό οξύ	**HCOO**CH_3 **μεθανικός** μεθυλεστέρας
CH_3COOH αιθανικό οξύ	**CH_3COO**$CH(CH_3)_2$ **αιθανικός** ισοπροπυλεστέρας

Άλατα κορεσμένων μονοκαρβοξυλικών οξέων. Ονομάζονται από το αντίστοιχο οξύ και το όνομα του μετάλλου, π.χ.: $(CH_3COO)_2Ca$, αιθανικό ασβέστιο, HCOONa, μεθανικό ή μυρμηκικό νάτριο κτλ.

15. Ονομασίες με βάση τα αλκύλια

Η ονομασία των αιθέρων προκύπτει με βάση τα αλκύλια που συνδέονται με το άτομο Ο και την κατάληξη -αιθέρας. Αν τα αλκύλια είναι διαφορετικά παρατίθενται κατ' αλφαβητική σειρά, ενώ αν είναι ίδια με το πρόθεμα δι-:

$CH_3CH_2CH_2$**O**CH_3 μεθυλοπροπυλαιθέρας
CH_3CH_2**O**CH_2CH_3 διαιθυλαιθέρας

Οι αμίνες μπορούν επίσης να ονομαστούν με βάση τα αλκύλια που διαθέτουν. Έτσι, η ένωση $CH_3CH_2NH_2$ ονομάζεται συνήθως αιθυλαμίνη.

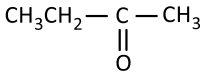
Ονομασία αντιδραστηρίων Grignard. Ονομάζονται με βάση το αλκύλιο που διαθέτουν και την κατάληξη –μαγνησιοαλογονίδιο. Π.χ.:

CH_3CH_2MgCl αιθυλομαγνησιοχλωρίδιο

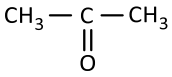
Κατά IUPAC, οι αιθέρες ονομάζονται επίσης με βάση τη μεγαλύτερη ανθρακική αλυσίδα και τη μικρότερη αλυσίδα να παίζει το ρόλο της διακλάδωσης (πρόθεμα αλκόξυ-), π.χ.:

$CH_3CH_2CH_2\mathbf{OCH_3}$
μεθυξυπροπάνιο

Με βάση τα αλκύλια που συνδέονται στο καρβονύλιο και την κατάληξη –κετόνη μπορούν να ονομαστούν και οι κετόνες, π.χ.:



βουτανόνη ή
αιθυλομεθυλοκετόνη

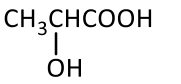


προπανόνη ή διμεθυλοκετόνη

16. Υδροξυνιτρίλια και υδροξυοξέα

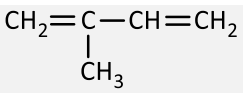
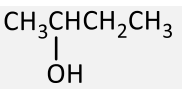
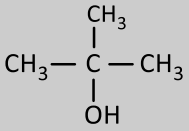
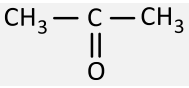
Τα υδροξυνιτρίλια περιέχουν δύο χαρακτηριστικές ομάδες, ένα −CN και ένα −OH. Ονομάζονται με την κατάληξη -νιτρίλιο και το –OH σαν διακλάδωση (με το πρόθεμα υδροξυ-). Ανάλογα ονομάζονται και τα υδροξυοξέα (που περιέχουν και −COOH και −OH), δηλαδή με την κατάληξη -ικό οξύ και το πρόθεμα υδροξυ-:

$HOCH_2CH_2CN$ 3-υδροξυπροπανονιτρίλιο



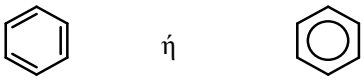
2-υδροξυπροπανικό οξύ (ή γαλακτικό οξύ)

17. Μερικές εμπειρικές ονομασίες

Αιθυλένιο ή αιθένιο	$CH_2=CH_2$
Ακετυλένιο ή αιθίνιο	$HC\equiv CH$
Ισοπρένιο ή 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο	
Βινυλοχλωρίδιο ή χλωροαιθένιο	$CH_2=CHCl$
Δευτεροταγής βουτανόλη ή 2-βουτανόλη	
Τριτοταγής βουτανόλη ή 2-μεθυλο-2-προπανόλη	
Φορμαλδεΰδη ή μεθανάλη	$HCH=O$
Ακεταλδεΰδη ή αιθανάλη	$CH_3CH=O$
Ακετόνη ή προπανόνη	
Μυρμηκικό οξύ ή μεθανικό οξύ	$HCOOH$
Οξικό οξύ ή αιθανικό οξύ	CH_3COOH
Οξαλικό οξύ ή αιθανοδιικό οξύ	$(COOH)_2$
Ακρυλονιτρίλιο ή προπενονιτρίλιο	$CH_2=CHCN$

18. Βενζόλιο και ρίζα φαινύλιο

Το βενζόλιο (C_6H_6) είναι η κύρια αρωματική ένωση και μπορεί να παρασταθεί με τους εξής τύπους:



Αν από το μόριο του βενζολίου αφαιρεθεί ένα άτομο Η προκύπτει η ρίζα **φαινύλιο**, που συμβολίζεται C_6H_5- ή Ph (ή Φ).

Δύο σημαντικά παράγωγα του βενζολίου είναι και τα εξής:

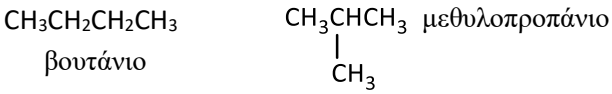


φαινόλη βενζοϊκό οξύ

19. Συντακτική ισομέρεια

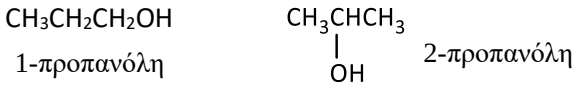
Ονομάζεται το φαινόμενο κατά το οποίο 2 ή και περισσότερες οργανικές ενώσεις διαθέτουν τον ίδιο μοριακό τύπο αλλά διαφορετικό συντακτικό και επομένως παρουσιάζουν διαφορετικές ιδιότητες. Διακρίνεται: α) στην ισομέρεια αλυσίδας, β) στην ισομέρεια θέσης και γ) στην ισομέρεια ομόλογης σειράς.

α) Ισομέρεια αλυσίδας. Οφείλεται αποκλειστικά στο διαφορετικό τρόπο σύνδεσης των ατόμων C στα μόρια των ισομερών ενώσεων και εμφανίζεται ως μοναδικό είδος συντακτικής ισομέρειας στα αλκάνια. Π.χ. στο μοριακό τύπο, C_4H_{10}, αντιστοιχούν τα εξής δύο συντακτικά ισομερή αλυσίδας:



βουτάνιο μεθυλοπροπάνιο

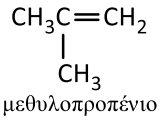
β) Ισομέρεια θέσης. Οφείλεται στη διαφορετική θέση μιας Χ.Ο. ή ενός διπλού (ή τριπλού) δεσμού, στα μόρια των ισομερών ενώσεων. Π.χ. οι ενώσεις,



1-προπανόλη 2-προπανόλη

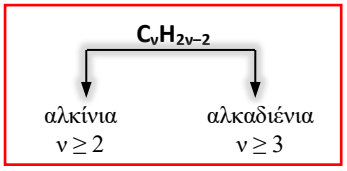
αντιστοιχούν στον ίδιο μοριακό τύπο (C_3H_8O), έχουν την ίδια ανθρακική αλυσίδα και διαφέρουν μόνο στην θέση του –OH.

Ισομέρεια θέσης παρουσιάζουν επίσης οι ενώσεις, $CH_3CH_2CH=CH_2$ (1-βουτένιο) και $CH_3CH=CHCH_3$ (2-βουτένιο) που αντιστοιχούν στο μοριακό τύπο C_4H_8 και διαφέρουν μόνο στη θέση του διπλού δεσμού. Στον ίδιο μοριακό τύπο αντιστοιχεί και το μεθυλοπροπένιο, αλλά αυτό διαθέτει διαφορετική ανθρακική αλυσίδα στην οποία εμφανίζεται ένα μεθύλιο ως διακλάδωση.



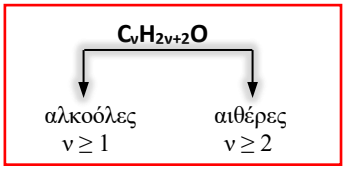
μεθυλοπροπένιο

γ) Ισομέρεια ομόλογης σειράς. Οφείλεται στη διαφορετική χαρακτηριστική ομάδα που περιέχουν οι ισομερείς ενώσεις (και που ανήκουν επομένως σε διαφορετικές ομόλογες σειρές). Χαρακτηριστικές περιπτώσεις ισομέρειας ομόλογης σειράς αποτελούν οι εξής:



i. Τα αλκίνια με τα αλκαδιένια με Γ.Μ.Τ.: C_vH_{2v-2} ($\nu \geq 2$ για τα αλκίνια και $\nu \geq 3$ για τα αλκαδιένια). Έτσι, στον τύπο C_3H_4 αντιστοιχούν ένα αλκίνιο (το προπίνιο, $CH_3C{\equiv}CH$) και ένα αλκαδιένιο (το προπαδιένιο, $CH_2=C=CH_2$).

ii. Οι αλκοόλες (κορεσμένες μονοσθενείς) με τους αιθέρες (κορεσμένοι μονοαιθέρες), με Γ.Μ.Τ.: $C_νH_{2ν+2}O$ ($ν \geq 1$ για τις αλκοόλες, $ν \geq 2$ για τους αιθέρες). Π.χ. στον τύπο C_2H_6O αντιστοιχούν μία αλκοόλη, η αιθανόλη (CH_3CH_2OH) και ένας αιθέρας, ο διαιθυλαιθέρας (CH_3OCH_3). Επίσης, στο μοριακό τύπο C_3H_8O αντιστοιχούν η 1-προπανόλη, η 2-προπανόλη και ο αιθυλομεθυλαιθέρας:

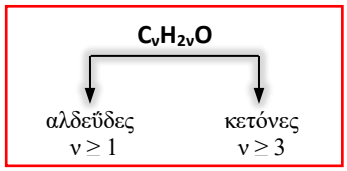


$CH_3CH_2CH_2OH$ 1-προπανόλη

CH_3CHCH_3 (OH) 2-προπανόλη

$CH_3CH_2OCH_3$ αιθυλομεθυλαιθέρας

iii. Οι αλδεΰδες (κορεσμένες, μονοσθενείς) με τις κετόνες (κορεσμένες, μονοσθενείς), με Γ.Μ.Τ.: $C_νH_{2ν}O$ ($ν \geq 1$ για τις αλδεΰδες, $ν \geq 3$ για τις κετόνες). Π.χ. στον τύπο C_3H_6O αντιστοιχούν η προπανάλη (CH_3CH_2CHO) και η προπανόνη (CH_3COCH_3). Επίσης, στον τύπο C_4H_8O αντιστοιχούν δύο αλδεΰδες, και μία κετόνη:

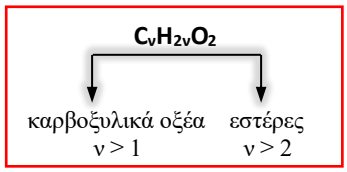


$CH_3CH_2CH_2CH{=}O$ βουτανάλη

$CH_3CH(CH_3)CH{=}O$ μεθυλοπροπανάλη

$CH_3CH_2{-}C(=O){-}CH_3$ βουτανόνη

iv. Τα οξέα (κορεσμένα μονοκαρβοξυλικά) με τους εστέρες (από κορεσμένα μονοκαρβοξυλικά οξέα και κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες), με Γ.Μ.Τ.: $C_νH_{2ν}O_2$ ($ν \geq 1$ για τα οξέα, $ν \geq 2$ για τους εστέρες). Π.χ. στον τύπο $C_2H_4O_2$ αντιστοιχούν το αιθανικό οξύ (CH_3COOH) και ο μεθανικός μεθυλεστέρας ($HCOOCH_3$). Επίσης, στον τύπο $C_3H_6O_2$ αντιστοιχούν το προπανικό οξύ, ο μεθανικός αιθυλεστέρας και ο αιθανικός μεθυλεστέρας:

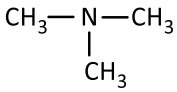


CH_3CH_2COOH προπανικό οξύ

$HCOOCH_2CH_3$ μεθανικός (μυρμηκικός) αιθυλεστέρας

CH_3COOCH_3 αιθανικός (οξικός) μεθυλεστέρας

Ισομέρεια αμινών. Οι αμίνες είναι αζωτούχες οργανικές ενώσεις και διακρίνονται σε πρωτοταγείς, δευτεροταγείς ή τριτοταγείς ανάλογα με τον αριθμό των ατόμων C που συνδέονται με το άτομο του N. Π.χ. η αμίνη, $CH_3CH_2NH_2$ (αιθυλαμίνη) είναι πρωτοταγής αμίνη, η αμίνη $CH_3CH_2{-}NH{-}CH_3$ είναι δευτεροταγής ενώ η αμίνη $(CH_3)_3N$ (τριμεθυλαμίνη) είναι τριτοταγής. Οι κορεσμένες μονοσθενείς αμίνες έχουν Γ.Μ.Τ.: $C_νH_{2ν+3}N$ ($ν \geq 1$) και μπορεί να εμφανίζουν ισομερή. Έτσι, στο μοριακό τύπο C_2H_7N αντιστοιχούν δύο αμίνες, μία πρωτοταγής και μία δευτεροταγής:



$CH_3CH_2NH_2$ αιθυλαμίνη, πρωτοταγής

$CH_3{-}NH{-}CH_3$ διμεθυλαμίνη, δευτεροταγής

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ



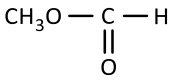
Οι σχετικές ατομικές μάζες των βασικών στοιχείων δίνονται στο τέλος του βιβλίου.

5.1. Να γραφούν οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων με τις εξής ονομασίες:
α) 3-μεθυλο-1-πεντίνιο
β) 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο
γ) 4-βρωμοβουτανάλη
δ) 3-βουτεν-2-όνη
ε) 4-εξενικό οξύ
στ) αιθυλομεθυλαιθέρας
ζ) 1,3-διβρωμοπροπάνιο
η) μεθυλοβουτανόνη
θ) δευτεροταγής βουτανόλη
ι) οξικό νάτριο (αιθανικό νάτριο)
κ) οξαλικό οξύ
λ) οξικός αιθυλεστέρας
μ) προπανικός ισοπροπυλεστέρας
ν) αιθυλαμίνη
ξ) προπανονιτρίλιο
ο) 3-μεθυλο-1-βουτανόλη

5.2. Η οργανική ένωση του τύπου $CH{\equiv}C{-}CH{=}CH_2$:
Α) είναι αλκίνιο
Β) είναι αλκίνιο ή αλκαδιένιο
Γ) ανήκει στους υδρογονάνθρακες με γενικό μοριακό τύπο C_vH_{2v-2}
Δ) είναι υδρογονάνθρακας

5.3. Η οργανική ένωση με τύπο $CH_3CH_2COCH_3$ ανήκει:
Α) στους εστέρες Β) στις αλδεΰδες
Γ) στα καρβοξυλικά οξέα Δ) στις κετόνες

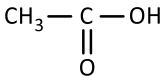
5.4. **i.** Η οργανική ένωση με τύπο,



είναι:
Α) εστέρας Β) αλδεΰδη
Γ) καρβοξυλικό οξύ Δ) κετόνη

[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

ii. Η οργανική ένωση με τύπο:



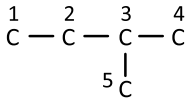
είναι:
Α) αλκοόλη Β) αλδεΰδη
Γ) καρβοξυλικό οξύ Δ) κετόνη

5.5. Η ομόλογη σειρά οργανικών ενώσεων που δεν περιέχουν διπλό δεσμό C=O στα μόριό τους είναι:
Α) οι κετόνες Β) οι αλδεΰδες
Γ) οι αλκοόλες Δ) οι εστέρες

5.6. Κορεσμένη οργανική ένωση διαθέτει στο μόριό της 4 άτομα C, 10 άτομα H και $x \geq 1$ άτομα O. Η ένωση αυτή μπορεί να είναι:
Α) αλκοόλη ή αιθέρας Β) αλδεΰδη ή κετόνη
Γ) καρβοξυλικό οξύ ή εστέρας Δ) αλκάνιο ή κετόνη

5.7. **i.** Κορεσμένη ένωση του τύπου C_2H_4O είναι:
Α) αλκοόλη ή αιθέρας
Β) αλδεΰδη ή κετόνη
Γ) καρβοξυλικό οξύ ή εστέρας
Δ) η ακεταλδεΰδη (αιθανάλη)
ii. Κορεσμένη ένωση του τύπου CH_2O_2 μπορεί να είναι:
Α) το καρβοξυλικό οξύ HCOOH Β) αλδεΰδη ή κετόνη
Γ) καρβοξυλικό οξύ ή εστέρας Δ) μεθανάλη

5.8. Στον παρακάτω ανθρακικό σκελετό, με ποιο άτομο άνθρακα πρέπει να ενωθεί ένα −OH, ώστε να προκύψει δευτεροταγής αλκοόλη;



Α) Με το C(1) Β) Με το C(2)
Γ) Με το C(3) Δ) Με το C(4)
Ε) Με το C(5)

5.9. Το μόριο μιας κετόνης διαθέτει τέσσερα άτομα C και ένα διπλό δεσμό C=C. Η ένωση αυτή έχει:
Α) μοριακό τύπο C_4H_8O
Β) 6 άτομα υδρογόνου στο μόριό της
Γ) 8 άτομα υδρογόνου στο μόριό της
Δ) 2 άτομα οξυγόνου στο μόριό της

5.10. Η ένωση 2-μεθυλοβουτανάλη έχει μοριακό τύπο:
Α) $C_5H_{10}O$ Β) C_4H_8O Γ) $C_4H_{10}O$ Δ) $C_5H_{10}O_2$

5.11. Η 2,3-διμεθυλο-2-βουτανόλη είναι:
Α) κορεσμένη μονοσθενής αλκοόλη
Β) δευτεροταγής αλκοόλη με 6 άτομα C
Γ) τριτοταγής αλκοόλη με 4 άτομα C
Δ) αλδεΰδη με 6 άτομα C στο μόριό της

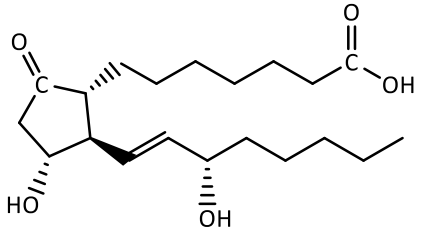
5.12. Κορεσμένη καρβονυλική ένωση έχει $M_r = 58$. Η ένωση αυτή είναι:
Α) η προπανάλη ή η ακετόνη Β) η προπανάλη
Γ) η προπανόνη Δ) το προπανικό οξύ

5.13. Από τις ενώσεις που ακολουθούν τα λιγότερα άτομα Η διαθέτει η ένωση:
Α) 1-προπανόλη
Β) βουτανικό οξύ
Γ) βουτανάλη
Δ) προπανικός αιθυλεστέρας
Ε) 1-βουτίνιο

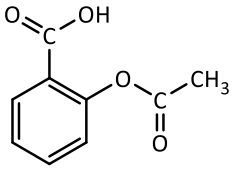
5.14. Από τις ενώσεις που ακολουθούν, ποια διαθέτει δύο άτομα Br σε γειτονικά άτομα C;
Α) 2-βρωμοβουτάνιο Β) 2,2-διβρωμοπροπάνιο
Γ) 1,2-διβρωμοαιθάνιο Δ) 1,1-διβρωμοαιθάνιο

5.15. Η ακεταλδεΰδη είναι το 2ο μέλος της ομόλογης σειράς των κορεσμένων μονοσθενών αλδεϋδών. Η ένωση αυτή:
Α) έχει τύπο CH_3CHO
Β) ονομάζεται μεθανάλη ή φορμαλδεΰδη
Γ) είναι ισομερής με κάποια κετόνη με μοριακό τύπο C_2H_4O
Δ) είναι ισομερής με κάποιο αιθέρα

5.16. **i.** Η προσταγλανδίνη E_1 είναι μια ουσία που παράγει το σώμα για να ρυθμίσει τη θρόμβωση του αίματος, τον πυρετό, τον πόνο και τις φλεγμονές. Έχει τον εξής τύπο (έχουν παραληφθεί τα περισσότερα άτομα C και H):



Τι από τα παρακάτω δεν διαθέτει το μόριο αυτό;
Α) Κετονοομάδα Β) Υδροξύλιο Γ) Αιθερομάδα
Δ) Διπλό δεσμό Ε) Καρβοξύλιο
ii. Ποιες χαρακτηριστικές ομάδες διαθέτει το μόριο της ασπιρίνης με τον τύπο που ακολουθεί;



Α) καρβοξύλιο και εστερομάδα
Β) υδροξύλιο και κετονομάδα
Γ) καρβοξύλιο και κετονομάδα
Δ) υδροξύλιο και αιθερομάδα

5.17. Να χαρακτηρίσετε τις παρακάτω προτάσεις ως σωστές ή λανθασμένες.
Α) Η ονομασία 1-βουτανόνη είναι λανθασμένη.
Β) Η ονομασία 2-βουτανάλη είναι λανθασμένη.
Γ) Η συστηματική ονομασία του οξικού οξέος, CH_3COOH, είναι μεθανικό οξύ.
Δ) Η ένωση με τύπο $CH_3CH_2CH_2OCH_3$ ονομάζεται προπανικός μεθυλαιθέρας.
Ε) Οι ενώσεις διμεθυλαιθέρας και 1-προπανόλη ανήκουν στην ίδια ομόλογη σειρά.

5.18. Ποιος ο μοριακός τύπος στον οποίο αντιστοιχούν 4 άκυκλες ισομερείς κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες;
Α) $C_5H_{12}O$ Β) $C_5H_{10}O$
Γ) $C_4H_{10}O$ Δ) C_4H_8O
Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

5.19. Σε ποια ομόλογη σειρά ανήκουν οι ενώσεις:
α) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$
β) $CH_3CH_2CH_2CH=CH_2$
γ) $CH_3CH_2CH_2C\equiv CH$
δ) $CH_3CH_2CH_2CH(OH)CH_3$
ε) $CH_3CH_2CH_2CHO$
στ) $CH_3CH_2OCH_2CH_3$
ζ) $CH_3CH(CH_3)CH_2COCH_3$
η) $CH_3CH_2CH_2COOH$
θ) CH_3CH_2Cl
ι) $CH_3COOCH_2CH_3$
Να γραφούν οι μοριακοί τύποι σε κάθε περίπτωση, καθώς και ο γενικός μοριακός τύπος της ομόλογης σειράς στην οποία ανήκουν.

5.20. Η ένωση 3,7-διμεθυλο-2,6-οκταδιεν-1-όλη ονομάζεται κοινά γερανιόλη και είναι μια ακόρεστη αλκοόλη, που εκκρίνεται από τη μέλισσα για να επισημανθούν λουλούδια πλούσια σε νέκταρ. Ποιος ο συντακτικός της τύπος;

5.21. Κορεσμένο μονοκαρβοξυλικό οξύ (Χ) έχει $M_r = 74$.
α) Ποιος ο συντακτικός τύπος του οξέος Χ;
β) Να γράψετε το συντακτικό τύπο, i. μιας κορεσμένης αλδεΰδης, ii. μιας κετόνης, iii. ενός κορεσμένου αιθέρα και iv. ενός κορεσμένου εστέρα, με τα ίδια άτομα C στο μόριό τους με αυτά του καρβοξυλικού οξέος Χ.

5.22. Το στυρόλιο είναι αρωματικός υδρογονάνθρακας, παράγωγο του αιθυλενίου, που διαθέτει μία ρίζα φαινύλιο. Ποιος ο συντακτικός του τύπος;

5.23. α) Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους όλων των αλκοολών με μοριακό τύπο $C_4H_{10}O$.
β) Να χαρακτηρίσετε τις αλκοόλες αυτές ως πρωτοταγείς, δευτεροταγείς ή τριτοταγείς.
γ) Να γράψετε το συντακτικό τύπο όλων των αιθέρων που παρουσιάζουν ισομέρεια ομόλογης σειράς με τις παραπάνω αλκοόλες.

5.24. Οργανική ένωση διαθέτει το μοριακό τύπο $C_5H_{12}O$.
α) Αν είναι επίσης γνωστό ότι είναι τριτοταγής αλκοόλη, ποιος ο συντακτικός της τύπος και ποια η ονομασία της;
β) Να γράψετε το συντακτικό τύπο μιας κορεσμένης οργανικής ένωσης με τον ίδιο μοριακό τύπο, που να ανήκει σε άλλη ομόλογη σειρά.

5.25. Κορεσμένη καρβονυλική ένωση έχει τύπο $C_5H_{10}O$. Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους όλων των δυνατών ισομερών.

5.26. Κορεσμένο μονοκαρβοξυλικό οξύ έχει τύπο $C_4H_8O_2$.
α) Να γράψετε και να ονομάσετε όλα τα δυνατά ισομερή καρβοξυλικά οξέα.
β) Να γράψετε και να ονομάσετε τους ισομερείς εστέρες των παραπάνω καρβοξυλικών οξέων.

5.27. Κορεσμένη οργανική ένωση έχει τύπο $C_4H_8Cl_2$. Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους όλων των δυνατών ισομερών.

5.28. Δίνονται οι ενώσεις: α. CH_3CH_2COONa, β. CH_3CN, γ. CH_3COOCH_3, δ. CH_3NH_2, καθώς και οι ονομασίες, 1. αιθανικός μεθυλεστέρας, 2. μεθυλαμίνη, 3. προπανικό νάτριο, 4. αιθανονιτρίλιο, 5. πεντίνιο. Να αντιστοιχίσετε τους παραπάνω τύπους με τις κατάλληλες ονομασίες.

[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

5.29. Τα καροτένια είναι πορτοκαλί χρωστικές ουσίες που απαντώνται στα καρότα και σε άλλα φρούτα και λαχανικά. Τα καροτένια είναι υδρογονάνθρακες του τύπου $C_{40}H_{56}$ και διαθέτουν διπλούς δεσμούς, αλλά όχι τριπλούς. Με πλήρη υδρογόνωση όλων των διπλών δεσμών που διαθέτουν μετατρέπονται σε ένωση (Α) με μοριακό τύπο $C_{40}H_{78}$.

α) Πόσοι διπλοί δεσμοί υπάρχουν στα καροτένια;
β) Να προβλέψετε αν η ένωση Α είναι (άκυκλο) αλκάνιο ή όχι. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

5.30. Άκυκλη κορεσμένη οργανική ένωση έχει μοριακό τύπο C_3H_xO. Ποιοι οι δυνατοί συντακτικοί τύποι της ένωσης;

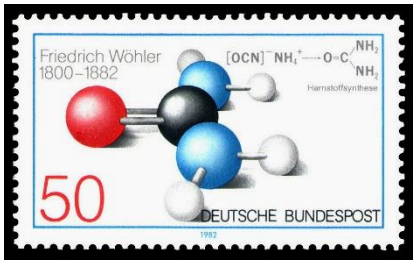
5.31. Άκυκλος υδρογονάνθρακας έχει τύπο C_xH_8 ($x \leq 5$). Ποιοι οι δυνατοί συντακτικοί τύποι του υδρογονάνθρακα;

5.32. Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους όλων των κορεσμένων μονοσθενών αμινών με μοριακό τύπο C_3H_9N. Να χαρακτηρίσετε κάθε ένα ισομερές ως πρωτοταγής, δευτεροταγής ή τριτοταγής αμίνη.

Χημεία και… τέρατα: «No way out...»

Το 1835 ο Friederich Wöhler, πρωτοπόρος στην Οργανική Χημεία, έγραψε ένα γράμμα σε έναν άλλον επιφανή επιστήμονα του 19ου αιώνα, τον Jöns Jacob Berzelius, στον οποίο επισήμανε:

«*Η Οργανική Χημεία ήδη είναι αρκετή για να με τρελάνει. Μου δίνει την εντύπωση ενός τροπικού δάσους, γεμάτη με ένα σωρό πράγματα, μιας τρομακτικής και ατέλειωτης ζούγκλας, στην οποία κανείς δεν τολμάει να μπει γιατί δεν υπάρχει διέξοδος...*».



ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 5

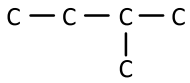


Α. Άκυκλος υδρογονάνθρακας (Χ) έχει τύπο C_4H_x ($x \geq 6$). Ποιοι οι δυνατοί συντακτικοί τύποι της ένωσης (Χ) και οι ονομασίες τους;

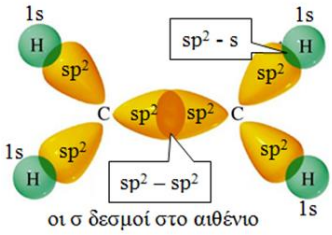
Β. Άκυκλη κορεσμένη οργανική ένωση (Υ) έχει τύπο C_4H_xO. Ποιοι οι δυνατοί συντακτικοί τύποι της ένωσης (Υ) και οι ονομασίες τους;

Γ. Άκυκλη κορεσμένη οργανική ένωση (Z) έχει τύπο $C_4H_8O_2$ και μπορεί να είναι καρβοξυλικό οξύ ή εστέρας. Ποιοι οι δυνατοί συντακτικοί τύποι της ένωσης (Z) και οι ονομασίες τους;

Δ. Μία ανθρακική αλυσίδα έχει την εξής δομή:



α) Πόσα και ποια αλκένια του τύπου C_5H_{10} διαθέτουν την παραπάνω ανθρακική αλυσίδα;
β) Πόσα αλκίνια του τύπου C_5H_8 διαθέτουν την παραπάνω ανθρακική αλυσίδα;
γ) Πόσες αλκοόλες του τύπου $C_5H_{12}O$ διαθέτουν την παραπάνω ανθρακική αλυσίδα;
δ) Πόσες αλδεΰδες του τύπου $C_5H_{10}O$ διαθέτουν την παραπάνω ανθρακική αλυσίδα;
ε) Πόσες κετόνες του τύπου $C_5H_{10}O$ διαθέτουν την παραπάνω ανθρακική αλυσίδα;
στ) Πόσα καρβοξυλικά οξέα του τύπου $C_5H_{10}O_2$ διαθέτουν την παραπάνω ανθρακική αλυσίδα;
Να γράψετε όλους τους δυνατούς συντακτικούς τύπους σε κάθε περίπτωση.



οι σ δεσμοί στο αιθένιο

ΚΕΦΑΛΑΙΟ

6 Θεωρία Δεσμού Σθένους - Υβριδισμός

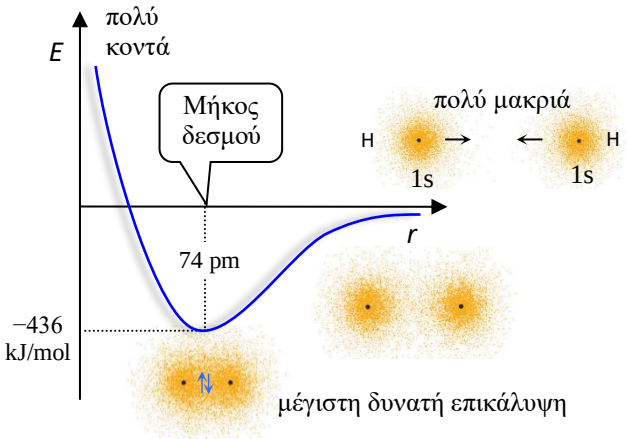
ΘΕΜΑΤΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Η Θεωρία Δεσμού Σθένους

Οι χημικοί δεσμοί περιγράφουν τον τρόπο με το οποίο σχηματίζονται οι χημικές ενώσεις. Μία πρώτη περιγραφή των χημικών δεσμών δίνουν οι ηλεκτρονιακοί τύποι κατά Lewis που στηρίζονται στον κανόνα της οκτάδας σύμφωνα με τον οποίο τα άτομα παραχωρούν, προσλαμβάνουν ή συνεισφέρουν ηλεκτρόνια για την απόκτηση δομής ευγενούς αερίου.

Με βάση τις αρχές της κβαντομηχανικής αναπτύχθηκαν δύο μοντέλα για την περιγραφή των χημικών δεσμών, η θεωρία δεσμού σθένους και η θεωρία των μοριακών τροχιακών. Εδώ θα εστιαστούμε στην πρώτη από τις θεωρίες αυτές, τη θεωρία δεσμού σθένους.

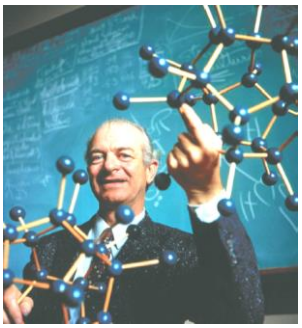
Ας φανταστούμε δύο άτομα Η να πλησιάζουν μεταξύ τους με σκοπό το σχηματισμό ενός μορίου H_2. Τα άτομα αυτά διαθέτουν από ένα ηλεκτρόνιο σε τροχιακό 1s. Με την προσέγγιση των δύο ατόμων Η τα 1s τροχιακά τους αλληλεπικαλύπτονται με αποτέλεσμα τη σταθεροποίηση του συστήματος, τη μείωση δηλαδή της ενέργειάς του. Όλα αυτά μέχρι τα δύο άτομα να πλησιάσουν σε μία ορισμένη απόσταση μεταξύ τους, οπότε περαιτέρω μείωση της απόστασης οδηγεί σε απότομη αποσταθεροποίηση (αύξηση της ενέργειας) του συστήματος, καθώς η άπωση μεταξύ των δύο πυρήνων αυξάνεται απότομα και υπερνικά τις ελκτικές δυνάμεις μεταξύ πυρήνων και ηλεκτρονίων:



Η απόσταση μεταξύ των δύο πυρήνων των ατόμων που αντιστοιχεί στην ελάχιστη ενέργεια του συστήματος ονομάζεται **μήκος δεσμού**.

Γενικά, σύμφωνα με τη θεωρία δεσμού σθένους, ο σχηματισμός ομοιοπολικού δεσμού ανάμεσα σε δύο άτομα προϋποθέτει την επικάλυψη δύο ατομικών τροχιακών της στιβάδας σθένους των ατόμων που το καθένα περιέχει μονήρες ηλεκτρόνιο.

valence bond theory στα Αγγλικά.



Linus Carl Pauling (1901-1994). Αμερικανός χημικός, θεμελιωτής της θεωρίας του δεσμού σθένους. Βραβείο Νόμπελ (Χημείας) το 1954 και (Ειρήνης) το 1962.

Το μήκος του δεσμού Η–Η είναι 0,74 Å ή 74 pm.

Με την επικάλυψη αυτή σχηματίζεται ένα κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων με αντιπαράλληλα spin. Η έλξη του ζεύγους αυτού από τους πυρήνες των δύο ατόμων υπερνικά τις απωστικές δυνάμεις που αναπτύσσονται παράλληλα μεταξύ των πυρήνων και μεταξύ των υπολοίπων ηλεκτρονίων των ατόμων, οπότε τα άτομα συγκρατούνται ενωμένα μεταξύ τους με το λεγόμενο ομοιοπολικό δεσμό.

Η θεωρία του δεσμού σθένους είναι μία κβαντομηχανική περιγραφή της κατανομής των ηλεκτρονίων στους (ομοιοπολικούς) δεσμούς.

Η ισχύς του (ομοιοπολικού) δεσμού είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο ο βαθμός επικάλυψης των ατομικών τροχιακών είναι μεγαλύτερος.

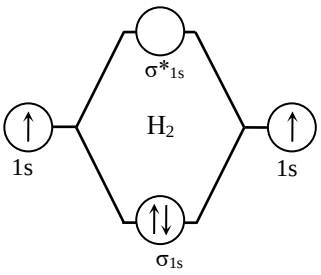
2. Η θεωρία των μοριακών τροχιακών

Η θεωρία των μοριακών τροχιακών ξεκινά με την παραδοχή ότι τα ηλεκτρόνια ενός μορίου δεν εντοπίζονται στην περιοχή γύρω από ένα πυρήνα, αλλά είναι αποκεντρωμένα και κινούνται σε όλο το χώρο γύρω από τους πυρήνες των ατόμων που συνδέονται. Με άλλα λόγια:

Τα ηλεκτρόνια που αντιστοιχούν στους δεσμούς δεν βρίσκονται πλέον σε ατομικά τροχιακά που ανήκουν σε ορισμένα άτομα, αλλά σε μοριακά τροχιακά, που επεκτείνονται σε όλο το μόριο.

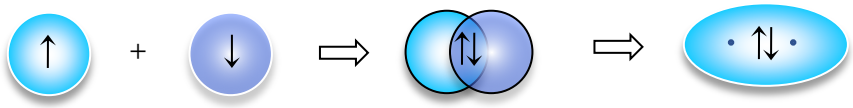
Όπως και τα ατομικά τροχιακά, τα μοριακά τροχιακά αντιστοιχούν σε συναρτήσεις που συσχετίζονται με την πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου σε στοιχειώδη περιοχή του χώρου, διαθέτουν δε πολλά από τα χαρακτηριστικά των ατομικών τροχιακών. Τα μοριακά τροχιακά καταλαμβάνουν συγκεκριμένες ενεργειακές στάθμες, οπτικοποιούνται δε με επιφάνειες, που περικλείουν ορισμένη πιθανότητα εύρεσης των ηλεκτρονίων του δεσμού.

Τα μοριακά τροχιακά προκύπτουν με συνδυασμό δύο ατομικών τροχιακών των ατόμων που συνδέονται. Προκύπτουν έτσι ισάριθμα μοριακά τροχιακά, ένα δεσμικό (σχετικά χαμηλής ενέργειας) και ένα αντιδεσμικό (σχετικά υψηλής ενέργειας), που το καθένα συμπληρώνεται με δύο το πολύ ηλεκτρόνια, όπως και στα ατομικά τροχιακά. Έτσι, π.χ. με συνδυασμό δύο 1s ατομικών τροχιακών δύο ατόμων Η (που διαθέτουν από ένα ηλεκτρόνιο) προκύπτουν δύο μοριακά τροχιακά για το μόριο του H_2, ένα δεσμικό (πλήρες) και ένα αντιδεσμικό (κενό), όπως φαίνεται στο σχήμα.



3. Δεσμοί σ (σίγμα)

Σύμφωνα με τη θεωρία δεσμού σθένους, περιγράψαμε τον απλό ομοιοπολικό δεσμό στο μόριο του H_2 με την επικάλυψη δύο 1s ατομικών τροχιακών. Η επικάλυψη αυτή οδηγεί στο σχηματισμό ηλεκτρονιακού νέφους, με κυλινδρική συμμετρία, που περιβάλλει και τους δύο πυρήνες. Ο δεσμός που σχηματίζεται κατά τον τρόπο αυτό χαρακτηρίζεται ως σ δεσμός:



Λόγω του σχήματός τους στα s τροχιακά η επικάλυψη γίνεται κατά μήκος του άξονα του δεσμού (αξονική επικάλυψη).

Γενικότερα, ένας δεσμός τύπου σ προκύπτει με αξονική επικάλυψη μεταξύ ατομικών τροχιακών s - s, s - p και p - p, ώστε να εξασφαλιστεί η μεγαλύτερη δυνατή επικάλυψη:



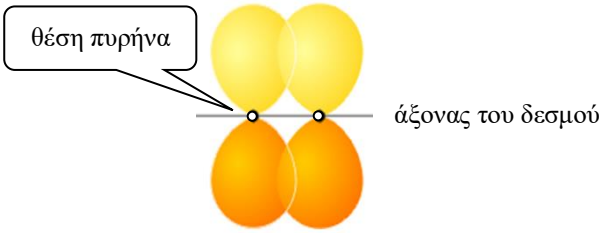
Χαρακτηριστικό των σ δεσμών είναι το ότι η επικάλυψη των τροχιακών είναι αξονική, δηλαδή οι άξονες συμμετρίας των τροχιακών ταυτίζονται με τον άξονα που ορίζει ο σχηματιζόμενος δεσμός.

Στους σ δεσμούς παρουσιάζεται μέγιστη ηλεκτρονιακή πυκνότητα στο χώρο μεταξύ των πυρήνων των ατόμων που συνδέονται.

Επειδή τα s τροχιακά παρουσιάζουν σφαιρική συμμετρία μπορούν να σχηματίσουν όταν συνδυαστούν μόνο σ δεσμούς.

4. Δεσμοί π (πι)

Υπάρχει, όμως, και ένας άλλος τρόπος επικάλυψης των p ατομικών τροχιακών: πλευρικά. Η επικάλυψη αυτή είναι μειωμένη σε σχέση με την αξονική και σχηματίζεται όταν οι άξονες των p τροχιακών είναι παράλληλοι:



Ο δεσμός που σχηματίζεται με πλευρική (παράλληλη) επικάλυψη δύο p τροχιακών λέγεται π δεσμός και εμφανίζει μέγιστη ηλεκτρονιακή πυκνότητα πάνω και κάτω από τον άξονα του δεσμού, ενώ ο άξονας που συνδέει τους δύο πυρήνες των ατόμων βρίσκεται σε επιφάνεια με μηδενική πιθανότητα ύπαρξης του ηλεκτρονίου (κομβική επιφάνεια).

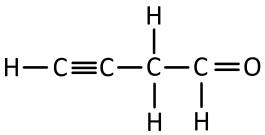
Κατά το σχηματισμού ενός σ δεσμού ή ενός π δεσμού το σύστημα σταθεροποιείται ενεργειακά. Όμως, κατά το σχηματισμό του π δεσμού η επικάλυψη είναι μικρότερη με αποτέλεσμα ο π δεσμός να εμφανίζεται ασθενέστερος από τον σ δεσμό.

Όλοι οι απλοί δεσμοί είναι πάντα σ δεσμοί. Ο διπλός ομοιοπολικός δεσμός αποτελείται από ένα σ δεσμό και ένα π δεσμό, ενώ στην περίπτωση τριπλού ομοιοπολικού δεσμού, ο ένας είναι σ δεσμός και οι άλλοι δύο είναι π δεσμοί. Με άλλα λόγια, μεταξύ δύο ατόμων δεν υπάρχει π δεσμός χωρίς την ύπαρξη και σ δεσμού.

Ο π δεσμός είναι μεν ασθενέστερος από τον σ δεσμό (λόγω μικρότερης επικάλυψης), όμως συνολικά ο διπλός δεσμός είναι ισχυρότερος από τον απλό δεσμό, ενώ ο τριπλός δεσμός είναι ισχυρότερος και από τους δύο. Και αυτό γιατί ο διπλός δεσμός απαιτεί τη διάσπαση και του σ δεσμού και του π δεσμού, ενώ στην περίπτωση του τριπλού δεσμού απαιτείται η διάσπαση δύο π δεσμών και ενός σ δεσμού.

5. Μεθοδολογία: Εύρεση του αριθμού των σ και π δεσμών από το μοριακό τύπο

Αν θέλουμε να προσδιορίσουμε τον αριθμό των σ και των π δεσμών σε μία οργανική ένωση, δεν έχουμε παρά να γράψουμε το συντακτικό της τύπο και να μετρήσουμε, θεωρώντας ότι οι απλοί δεσμοί είναι σ, οι διπλοί αποτελούνται από έναν σ και έναν π δεσμό, ενώ οι τριπλοί δεσμοί έναν σ και δύο π δεσμούς. Για παράδειγμα, η 3-βουτινάλη έχει 8 σ και 3 π δεσμούς:



Στην περίπτωση άκυκλης ένωσης, που ξέρουμε μόνο τον μοριακό της τύπο, μπορούμε να ακολουθήσουμε την παρακάτω μεθοδολογία.

α) Πολλαπλασιάζουμε τον αριθμό των ατόμων C επί 4, τον αριθμό των ατόμων H επί 1, τον αριθμό των ατόμων O επί 2 και τον αριθμό των ατόμων N επί 3. Διαιρώντας το άθροισμα με το 2, έχουμε τους συνολικούς δεσμούς σ και π της ένωσης.

β) Για τον αριθμό των σ δεσμών προσθέτουμε όλα τα άτομα της ένωσης και αφαιρούμε 1. Οι π δεσμοί προκύπτουν με αφαίρεση των σ δεσμών από τους συνολικούς.
Π.χ. για ένωση με μοριακό τύπο C_4H_4O έχουμε:

$(4\cdot4 + 1\cdot4 + 2\cdot1)/2 = 11$ συνολικά δεσμοί
$(4 + 4 + 1) - 1 = 8$ σ δεσμοί
$11 - 8 = 3$ π δεσμοί

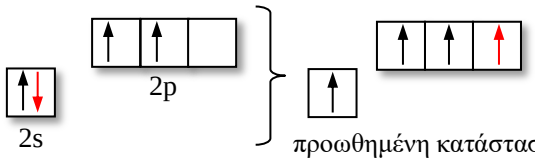
6. Υβριδισμός γενικά – Υβριδισμός sp^3: Τετραεδρική γεωμετρία

«Ο καλύτερος τρόπος να έχεις μία καλή ιδέα είναι να έχεις πολλές ιδέες…»
Linus Pauling

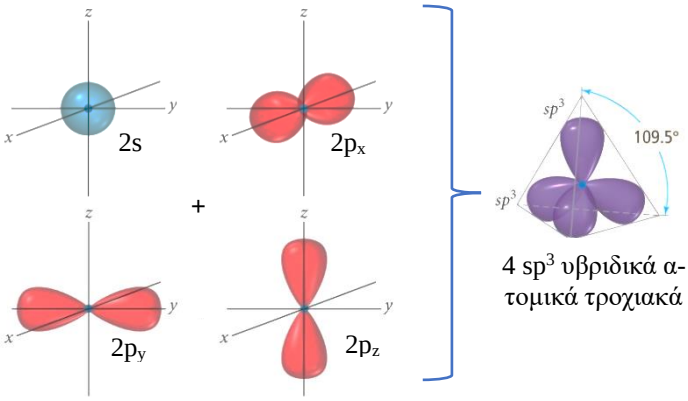
Για την εξήγηση των ομοιοπολικών δεσμών που δεν μπορούν να ερμηνευτούν με απλή επικάλυψη ατομικών τροχιακών σύμφωνα με τη θεωρία δεσμού σθένους, προτάθηκε το 1931 από τον «μεγάλο» Linus Pauling η θεωρία του υβριδισμού, που εφαρμόζεται σε οργανικές ενώσεις και όχι μόνο.

Υβριδισμός είναι ο γραμμικός συνδυασμός (πρόσθεση ή αφαίρεση) ατομικών τροχιακών (διαφορετικού τύπου) προς δημιουργία νέων ισότιμων ατομικών τροχιακών (υβριδικών τροχιακών).

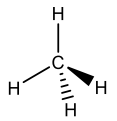
Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, στην περίπτωση του CH_4, δημιουργείται αρχικά μία προωθημένη κατάσταση με μετάβαση ενός από τα δύο ηλεκτρόνια 2s στο κενό τροχιακό 2p (δομή $2s^1\ 2p_x^1\ 2p_y^1\ 2p_z^1$).



Στη συνέχεια τα τέσσερα ατομικά τροχιακά του C (ένα s και τρία p) συνδυάζονται δημιουργώντας τέσσερα <u>ισότιμα ατομικά</u> τροχιακά με «ανάμιξη» (υβριδισμό), που το καθένα περιέχει ένα μονήρες ηλεκτρόνιο:



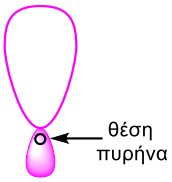
Τα τέσσερα αυτά ατομικά υβριδικά τροχιακά του C χαρακτηρίζονται ως sp^3 και έχουν όμοιο σχήμα, την ίδια ενέργεια και τετραεδρική διάταξη ώστε να προκύπτει η μέγιστη δυνατή απόσταση μεταξύ των 4 μονήρων ηλεκτρονίων.



Ξέρουμε ήδη, ότι το μόριο του μεθανίου (CH_4) είναι τετραεδρικό και το άτομο του C, που βρίσκεται στο κέντρο ενός κανονικού τετραέδρου, ενώνεται με τα τέσσερα άτομα H, που βρίσκονται στις κορυφές του, με αντίστοιχους απλούς ομοιοπολικούς δεσμούς. Το άτομο, όμως, του C έχει δομή $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$. Πως μπορεί να ερμηνευτεί το γεγονός ότι οι τέσσερις δεσμοί C–H είναι ισότιμοι μεταξύ τους (π.χ. έχουν την ίδια ακριβώς απόσταση και την ίδια ακριβώς γεωμετρία);

Στον υβριδισμό η ενέργεια που απαιτείται για την προώθηση του ηλεκτρονίου από τροχιακό 2s σε τροχιακό 2p «αποζημιώνεται» με την ενέργεια που ελευθερώνεται κατά το σχηματισμό των δεσμών.

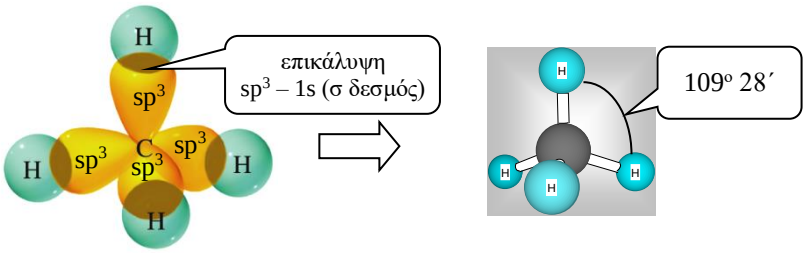
Στην πραγματικότητα ένα sp^3 υβριδικό τροχιακό (αλλά και τα sp^2 και sp που θα δούμε στη συνέχεια) δεν αποτελούνται από ένα λοβό αλλά από δύο, ένα μεγαλύτερο και ένα μικρότερο, αντιδιαμετρικά. Μάλιστα σε αντίθεση με τα αμιγή p τροχιακά στα οποία ο πυρήνας βρίσκεται στην κομβική επιφάνεια, στα υβριδικά τροχιακά ο πυρήνας βρίσκεται στο μικρότερο λοβό.



Καθώς η επικάλυψη με τη συμμετοχή υβριδικών τροχιακών γίνεται μέσω του μεγαλύτερου λοβού τους, ο βαθμός επικάλυψης των υβριδικών τροχιακών με τα ατομικά τροχιακά ενός άλλου ατόμου είναι μεγαλύτερος και αυτό οδηγεί σε ισχυρότερους δεσμούς.

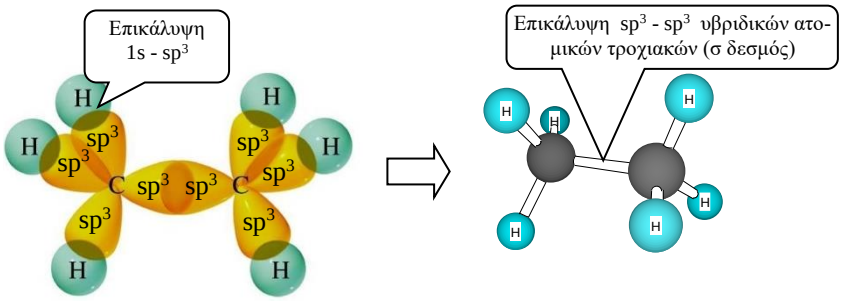
Το σημαντικό στην περίπτωση του απλού δεσμού C–C είναι ότι επιτρέπεται η περιστροφή των δύο $-CH_3$ γύρω από τον άξονα του δεσμού C–C, διατηρώντας το δεσμό, αλλά αλλάζοντας τις σχετικές θέσεις των δεσμών C–H.
Κατά την περιστροφή αυτή ο σ δεσμός μένει ανεπηρέαστος, καθώς η επικάλυψη μεταξύ των τροχιακών των δύο ατόμων C δεν μεταβάλλεται.

Οι τέσσερις δεσμοί C–H στο CH_4 εξηγούνται με την επικάλυψη ενός sp^3 υβριδικού τροχιακού του C με το ατομικό τροχιακό 1s του H. Το σχήμα που προκύπτει είναι πάλι τετραεδρικό. Έτσι, το άτομο C σχηματίζει τέσσερις ισότιμους σ δεσμούς:



Ο υβριδισμός δεν είναι ένα «φαινόμενο» που παθαίνει ο C όταν ενώνεται, αλλά μια μαθηματική επεξεργασία που γίνεται στις κυματοσυναρτήσεις εκ των υστέρων για να εξηγηθεί η συμπεριφορά του ατόμου του C (ή και άλλων στοιχείων) όταν σχηματίζει ενώσεις.

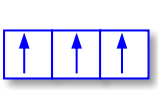
Στο μόριο του CH_3CH_3 η κατάσταση είναι ανάλογη με αυτή στο CH_4. Το καθένα από τα δύο άτομα C διαθέτει τέσσερα υβριδικά ατομικά τροχιακά sp^3. Ο σ δεσμός C–C δημιουργείται με επικάλυψη sp^3 - sp^3, ενώ οι σ δεσμοί C–H δημιουργούνται με επικάλυψη sp^3 - 1s. Κάθε άτομο C ενώνεται τετραεδρικά με ένα άλλο άτομο C και τρία άτομα H:



7. Υβριδισμός sp^2: Επίπεδη τριγωνική γεωμετρία

Ας χρησιμοποιήσουμε ως παράδειγμα το μόριο του αιθενίου ($CH_2=CH_2$). Πως εξηγεί η θεωρία του υβριδισμού τη γεωμετρία και το είδος των δεσμών στην ένωση αυτή;

Όπως και στην περίπτωση του υβριδισμού sp^3, αρχικά στη στιβάδα σθένους του C παράγεται η προωθημένη κατάσταση $1s^2\ 2s^1\ 2p^3$. Όμως, ο π δεσμός εξηγείται με την πλευρική επικάλυψη «αμιγών» p τροχιακών που πρέπει να μείνουν «έξω» από τον υβριδισμό. Στο μαθηματικό «μίξερ» επομένως του υβριδισμού μπαίνουν το ένα s και δύο από τα τρία p τροχιακά, δημιουργώντας τρία όμοια υβριδικά ατομικά τροχιακά του C, που χαρακτηρίζονται ως sp^2. Τα sp^2 τροχιακά εμφανίζουν επίπεδη τριγωνική γεωμετρία, ενώ το «αμιγές» p τροχιακό είναι κάθετο στο επίπεδο των τριών υβριδικών τροχιακών sp^2.

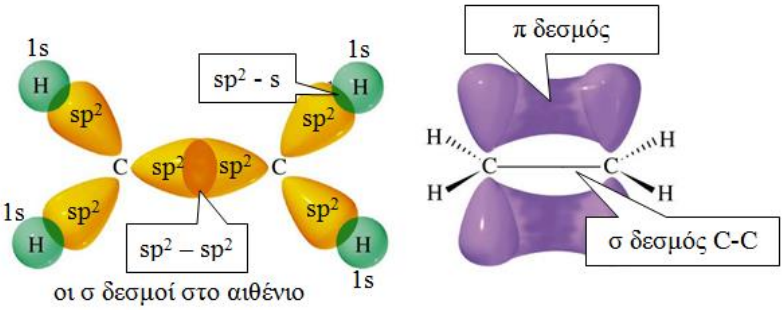


3 sp^2 ισότιμα υβριδικά ατομικά τροχιακά



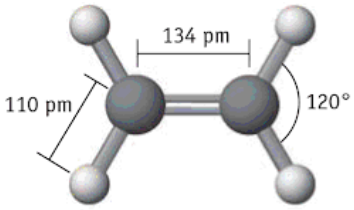
«αμιγές» p τροχιακό (δεν συμμετέχει στον υβριδισμό)

Οι σ δεσμοί C–H σχηματίζονται με επικάλυψη του τύπου sp^2 - 1s, ενώ ο σ δεσμός C–C με επικάλυψη sp^2 - sp^2. Ο π δεσμός σχηματίζεται με πλευρική (παράλληλη) επικάλυψη των δύο p ατομικών τροχιακών, που είχαν μείνει έξω από το «παιχνίδι» του υβριδισμού:



Σε αντίθεση με ότι συμβαίνει στο αιθάνιο (ελεύθερη περιστροφή γύρω από το δεσμό C–C), περιστροφή γύρω από το διπλό δεσμό C=C δεν μπορεί να γίνει, καθώς θα είχε ως αποτέλεσμα τη μειωμένη επικάλυψη των 2p τροχιακών των δύο ατόμων C και τελικά τη διάσπαση του π δεσμού.

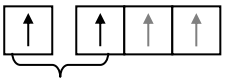
Χαρακτηριστικό είναι το ότι τα έξι άτομα που απαρτίζουν το μόριο του αιθενίου βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο και ότι όλες οι γωνίες δεσμών είναι περίπου 120°:



Ο π δεσμός είναι ασθενέστερος από το σ δεσμό και αυτό εξηγεί πολλές ιδιότητες των αλκενίων, π.χ. τις αντιδράσεις προσθήκης.

8. Υβριδισμός sp: Γραμμική γεωμετρία

Προωθημένη κατάσταση:

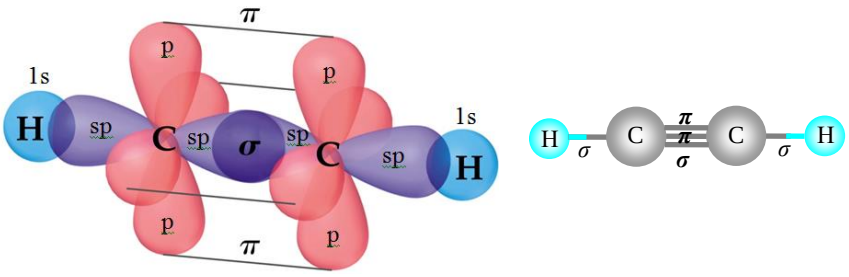


2 ισότιμα sp υβριδικά ατομικά τροχιακά.

Ας δούμε πως εξηγούνται οι δεσμοί στο αιθίνιο (CH≡CH) με τη θεωρία του υβριδισμού. Αρχικά επέρχεται πάλι η προωθημένη κατάσταση $2s^1\ 2p^3$. Οι π δεσμοί, όμως εξηγούνται μόνο με την πλευρική επικάλυψη «αμιγών» p τροχιακών που πρέπει να μείνουν έξω από τον υβριδισμό. Στο «μίξερ» επομένως του υβριδισμού μπαίνουν ένα s και ένα p ατομικά τροχιακά δημιουργώντας δύο ισότιμα υβριδικά ατομικά τροχιακά του C που χαρακτηρίζονται ως sp. Τα τροχιακά αυτά εμφανίζουν ευθύγραμμη γεωμετρία, ενώ τα δύο «αμιγή» p τροχιακά είναι κάθετα στον άξονα του δεσμού και κάθετα μεταξύ τους.

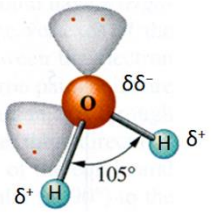
Πειραματικά δε μπορούμε να παρατηρήσουμε την ύπαρξη του διπλού ή του τριπλού δεσμού. Εκείνο που μπορούμε να παρατηρήσουμε είναι τη σχετική θέση των ατόμων στο μόριο, δηλαδή τη δομή ενός μορίου. Έτσι, το μήκος του δεσμού C–C στο $CH_2=CH_2$ είναι 134 pm, ενώ το αντίστοιχο μήκος στην περίπτωση του CH_3CH_3 είναι σημαντικά μεγαλύτερο (154 pm). Τέλος, ο δεσμός C–C στην περίπτωση του CH≡CH είναι ο σχετικά μικρότερος (120 pm).

Οι δεσμοί C–H σχηματίζονται με επικάλυψη sp - 1s, ενώ ο σ δεσμός C–C με επικάλυψη sp - sp. Τέλος, οι δύο π δεσμοί εξηγούνται με πλευρική (παράλληλη) επικάλυψη των ατομικών τροχιακών του C, που είχαν μείνει έξω από το «παιχνίδι» του υβριδισμού:



Ο τριπλός δεσμός στο ακετυλένιο (αιθίνιο) αποτελείται από ένα σ δεσμό και δύο π δεσμούς.

Η θεώρηση του υβριδισμού sp εξηγεί τους δεσμούς και σε κάποιες ανόργανες ενώσεις (δες τα λυμένα παραδείγματα) με βάση και τη θεωρία δεσμού σθένους.



Εκτός από τον υβριδισμό μεταξύ s και p ατομικών τροχιακών υπάρχει η δυνατότητα συμμετοχής και d ατομικών τροχιακών. Έτσι, π.χ. με το συνδυασμό ενός d, ενός s και δύο p ατομικών τροχιακών προκύπτουν 4 υβριδικά τροχιακά dsp^2.

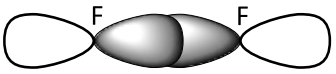
Η θεωρία του υβριδισμού μπορεί να εφαρμοστεί και σε άλλα άτομα, π.χ. άτομα O, άτομα N κτλ. Έτσι, στο H_2O το άτομο O εμφανίζει υβριδισμό sp^3 και αυτό δικαιολογεί το γεγονός ότι η γωνία H–O–H είναι περίπου 105°, κοντά στη γωνία 109,5° που αντιστοιχεί στην τετραεδρική γεωμετρία. Όλα αυτά, όμως, είναι έξω από τα πλαίσια αυτού του βιβλίου.

Παραδείγματα ερωτήσεων και ασκήσεων

1. Να εξηγηθούν οι δεσμοί στα μόρια που ακολουθούν, με βάση τη θεωρία του δεσμού σθένους: α) F_2**, β)** HF**, γ)** O_2 **και δ)** N_2**. Ατομικοί αριθμοί,** F:9, H:1, O:8, N:7**.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

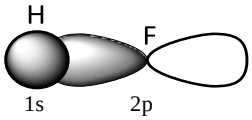
α) Το $_9F$ έχει την δομή: $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$ με ένα μονήρες ηλεκτρόνιο σε p τροχιακό. Δύο τέτοια ατομικά τροχιακά που ανήκουν σε δύο άτομα F επικαλύπτονται αξονικά σχηματίζοντας έναν απλό ομοιοπολικό δεσμό F–F τύπου σ:



επικάλυψη p - p: σ δεσμός

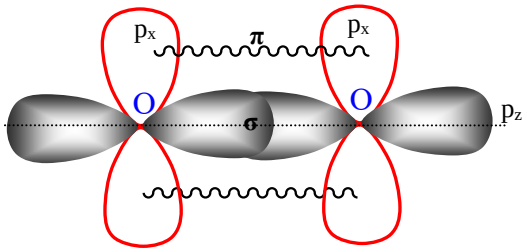
Σημείωση: Η επικάλυψη θα πρέπει να είναι υποχρεωτικά αξονική γιατί δεν μπορεί να γίνει π δεσμός χωρίς να υπάρχει σ δεσμός.

β) Το άτομο του F διαθέτει ένα ημισυμπληρωμένο ατομικό τροχιακό 2p, ενώ το άτομο του H ένα ημισυμπληρωμένο ατομικό τροχιακό 1s. Με επικάλυψη των 1s και 2p δημιουργείται ο ομοιοπολικός δεσμός H–F. Η επικάλυψη αυτή είναι αξονική και επομένως ο δεσμός είναι σ:



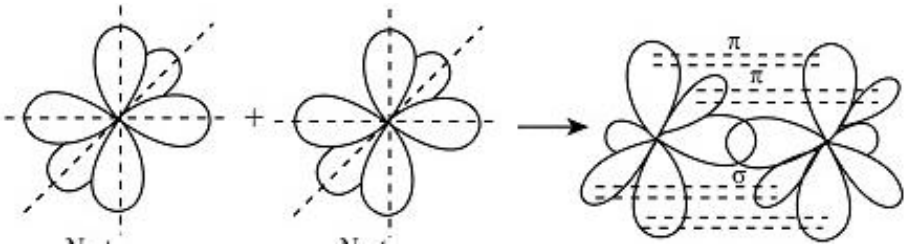
επικάλυψη s - p: σ δεσμός

γ) Το άτομο του $_8O$ έχει ηλεκτρονιακή δομή: $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$, διαθέτει επομένως δύο μονήρη ηλεκτρόνια σε τροχιακά τύπου p. Τα ημισυμπληρωμένα τροχιακά τύπου p είναι όπως γνωρίζουμε κάθετα μεταξύ τους και μπορούν να επικαλυφθούν αξονικά σχηματίζοντας το σ δεσμό και πλευρικά σχηματίζοντας τον π δεσμό. Τελικά σχηματίζεται ένας διπλός ομοιοπολικός δεσμός (O=O) που αποτελείται από ένα σ δεσμό και έναν π δεσμό:



δύο επικαλύψεις, μία αξονική (σ δεσμός) και μία πλευρική (π δεσμός)

δ) Το άτομο του $_7N$ έχει δομή: $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$ και διαθέτει επομένως τρία μονήρη ηλεκτρόνια σε p τροχιακά τα οποία είναι ανά δύο κάθετα μεταξύ τους. Ένα από τροχιακά αυτά μπορεί να επικαλυφθεί αξονικά με ένα τροχιακό p του άλλου ατόμου N σχηματίζοντας το σ δεσμό μεταξύ των δύο ατόμων N ενώ τα δύο άλλα τροχιακά μπορούν να επικαλυφθούν και πλευρικά σχηματίζοντας δύο π δεσμούς. Τελικά σχηματίζεται ένας τριπλός ομοιοπολικός δεσμός (N≡N) που αποτελείται από ένα σ δεσμό και δύο π δεσμούς:



2. Να αναφέρετε τρεις διαφορές μεταξύ των υβριδικών τροχιακών και των ατομικών τροχιακών από τα οποία προέκυψαν. **[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Τα υβριδικά τροχιακά αποτελούν γραμμικό συνδυασμό των ατομικών τροχιακών από τα οποία προέκυψαν, ενώ τα ατομικά τροχιακά προκύπτουν από τη λύση της εξίσωσης του Schrödinger για το άτομο του Η και προσεγγιστικά στην περίπτωση των πολυηλεκτρονιακών ατόμων.

β) Τα υβριδικά τροχιακά έχουν την ίδια ενέργεια ενώ τα ατομικά τροχιακά από τα οποία προήλθαν έχουν διαφορετικές ενέργειες μεταξύ τους.

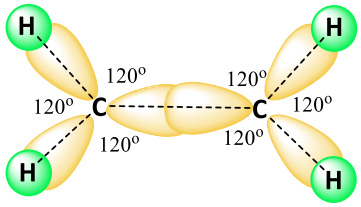
γ) Τα υβριδικά τροχιακά, π.χ. τα τέσσερα sp^3 υβριδικά τροχιακά, έχουν όλα το ίδιο σχήμα ενώ τα ατομικά τροχιακά s και p από τα οποία προέκυψαν έχουν διαφορετικά σχήματα.

3. Ποιος θα ήταν ο μοριακός τύπος της ένωσης μεταξύ ενός ατόμου $_6$C και ατόμων $_1$H, με βάση την ηλεκτρονιακή τους δομή, στη θεμελιώδη κατάσταση; Να εξηγήσετε γιατί διαφέρει αυτός ο μοριακός τύπος από το μοριακό τύπο της αντίστοιχης ένωσης που απαντάται στη φύση. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Από τις ηλεκτρονιακές δομές των ατόμων των δύο στοιχείων, $_6$C: $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ και $_1$H: $1s^1$, βλέπουμε ότι ο C διαθέτει δύο μονήρη ηλεκτρόνια σε p τροχιακά και κατά συνέπεια θα σχημάτιζε δύο σ ομοιοπολικούς δεσμούς με δύο άτομα Η με επικάλυψη s - p (σύμφωνα με τη θεωρία δεσμού σθένους). Θα έπρεπε, επομένως, να προκύπτει ένωση του τύπου CH_2. Στην πραγματικότητα, ο C σχηματίζει με το Η ένωση του τύπου CH_4 καθώς μετά την προωθημένη κατάσταση ($_6$C: $1s^2\ 2s^1\ 2p^3$) συνδυάζονται ένα s και τρία p τροχιακά και προκύπτουν 4 sp^3 υβριδικά ατομικά τροχιακά του C με τετραεδρική διάταξη. Τα τέσσερα αυτά υβριδικά τροχιακά επικαλύπτονται με τα 1s τροχιακά τεσσάρων ατόμων Η με αποτέλεσμα το σχηματισμό 4 σ δεσμών με επικαλύψεις sp^3 - s.

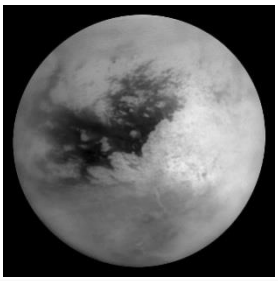
4. Στο σχήμα που ακολουθεί εμφανίζονται οι επικαλύψεις των υβριδικών τροχιακών των ατόμων C **(**$Z = 6$**) με άτομα** C **ή με άτομα** H **(**$Z = 1$**) που εξηγούν κάποιους δεσμούς στο επίπεδο μόριο ενός υδρογονάνθρακα.**



α) Ποια από τις προτάσεις που ακολουθούν είναι η σωστή;
1. Όλες οι επικαλύψεις που εμφανίζονται στο σχήμα οδηγούν στο σχηματισμό σ δεσμών
2. Στο μόριο του υδρογονάνθρακα δεν υπάρχει π δεσμός
3. Ο συνολικός αριθμός των σ δεσμών στην ένωση είναι τέσσερις
4. Τα δύο άτομα C εμφανίζουν υβριδισμό sp^3
β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

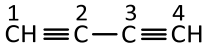
ΑΠΑΝΤΗΣΗ
α) Σωστή επιλογή η 1.

β) Για να είναι επίπεδο το μόριο του υδρογονάνθρακα θα πρέπει τα δύο άτομα άνθρακα να εμφανίζουν υβριδισμό sp^2 (επίπεδη τριγωνική γεωμετρία, γωνίες μεταξύ υβριδικών τροχιακών 120°). Κάθε άτομο άνθρακα διαθέτει τρία sp^2 υβριδικά τροχιακά με τα οποία εξηγεί τους σ δεσμούς που σχηματίζει: έναν σ δεσμό C − C και δύο σ δεσμούς C − H. Συνολικά σχηματίζονται 5 σ δεσμοί, 4 σ δεσμοί C – H και ένας σ δεσμός C − C. Παράλληλα, μεταξύ των ατόμων άνθρακα σχηματίζεται και ένας π δεσμός με πλευρική επικάλυψη p – p ατομικών τροχιακών.



Στην ατμόσφαιρα του Τιτάνα κυριαρχεί το άζωτο καθώς και υδρογονάνθρακες που του δίνουν μια θολή πορτοκαλί απόχρωση.

5. Το διακετυλένιο ή 1,3-βουταδιίνιο είναι αέριος, εύφλεκτος υδρογονάνθρακας που ανιχνεύθηκε στην ατμόσφαιρα του Τιτάνα, τον μεγαλύτερο από τους δορυφόρους του πλανήτη Κρόνου. Το μόριό του έχει τύπο:

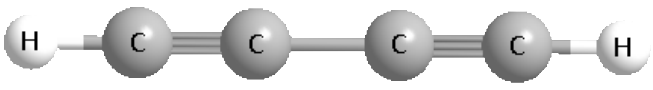


α) Πόσους σ και πόσους π δεσμούς διαθέτει το μόριο αυτό;
β) Τι είδους υβριδισμό παρουσιάζουν τα τέσσερα άτομα άνθρακα; Τι είδους επικάλυψη εξηγεί τον απλό δεσμό C(2)−C(3) **και τι είδους επικάλυψη τους δύο δεσμούς** C−H**;**
γ) Να προβλέψετε τη γεωμετρία του μορίου.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ
α) Κάθε τριπλός δεσμός αποτελείται από ένα σ και δύο π δεσμούς. Επομένως, το μόριο εμφανίζει συνολικά 5 σ και 4 π δεσμούς.

β) Όλα τα άτομα C συμμετέχουν σε τριπλό δεσμό και επομένως εμφανίζουν όλα sp υβριδισμό. Επομένως, ο σ δεσμός μεταξύ των ατόμων C(2) και C(3) εξηγείται με επικάλυψη sp – sp ενώ οι δύο δεσμού C − H με επικάλυψη sp - s.

γ) Ο υβριδισμός sp παρουσιάζει γραμμική γεωμετρία και αφού όλα τα άτομα C έχουν sp υβριδισμό το μόριο θα είναι γραμμικό (όλα τα άτομα C και τα δύο άτομα H θα είναι σε μία ευθεία):



6. Θεωρούμε την ένωση προπαδιένιο, $CH_2=C=CH_2$**.**

α) Στην ένωση αυτή το κεντρικό άτομο άνθρακα του προπαδιενίου, χρησιμοποιεί υβριδισμό:

1. sp **2.** sp^2 **3.** sp^3 **4.** sp^3d

Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

β) Τι είδους επικαλύψεις εξηγούν τους σ δεσμούς που σχηματίζει το κεντρικό άτομο C **με τα ακραία άτομα** C**;**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Επιλογή Α. Στο προπαδιένιο τα δύο ακραία άτομα C σχηματίζουν από ένα π δεσμό και τρεις σ δεσμούς. Διαθέτουν επομένως υβριδισμό sp^2. Από την άλλη μεριά το κεντρικό άτομο C είναι το μοναδικό που σχηματίζει 2 π δεσμούς και δύο σ δεσμούς με τα άλλα δύο άτομα C. Διαθέτει επομένως υβριδισμό sp.

β) Με βάση τα προηγούμενα προκύπτει ότι οι σ δεσμοί μεταξύ του κεντρικού ατόμου C και των δύο ακραίων σχηματίζονται με επικαλύψεις sp^2 - sp.

7. Το βινυλακετυλένιο έχει συντακτικό τύπο: $CH_2=CH-C\equiv CH$.

α) Στο μόριο της ένωσης αυτής, τι από τα παρακάτω ισχύει;

1. Όλα τα άτομα C **της ένωσης είναι στην ίδια ευθεία**

2. Όλα τα άτομα C **της ένωσης ανήκουν στο ίδιο επίπεδο**

3. Υπάρχουν δύο άτομα C **με υβριδισμό** sp^2**, ένα άτομο** C **με υβριδισμό** sp^3 **και ένα άλλο με υβριδισμό** sp

4. Όλα τα άτομα C **της ένωσης παρουσιάζουν τον ίδιο τύπο υβριδισμού**

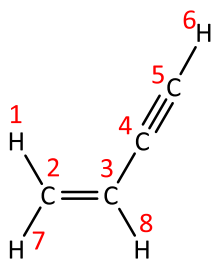
β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

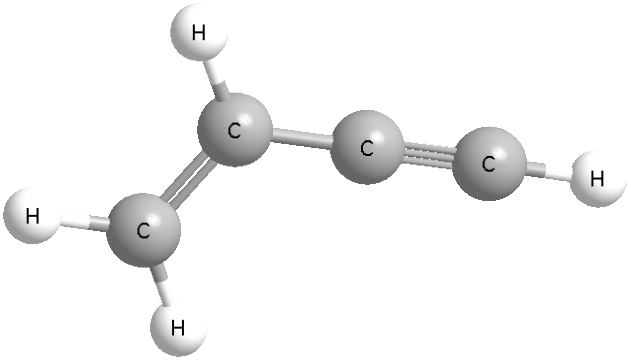
ΑΠΑΝΤΗΣΗ

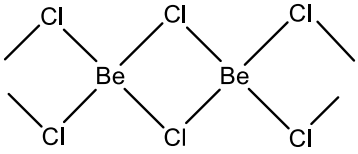
α) Σωστή είναι η επιλογή 2.

β) Αριθμούμε αυθαίρετα όλα τα άτομα C και H της ένωσης, όπως φαίνεται στον παρακάτω συντακτικό τύπο.

Όταν ένα άτομο C έχει υβριδισμό sp^2 παρουσιάζει επίπεδη τριγωνική γεωμετρία και επομένως τα άτομα H(1), C(2), C(3), C(4), H(7) και H(8) ανήκουν στο ίδιο επίπεδο. Επίσης, καθώς τα άτομα άνθρακα C(4) και C(5) έχουν υβριδισμό sp θα παρουσιάζουν γραμμική γεωμετρία, οπότε τα άτομα C(3), C(4), C(5) και H(7) θα είναι σε ευθεία διάταξη. Τελικά, όλα τα άτομα C της ένωσης, C(2), C(3), C(4) και C(5) ανήκουν στο ίδιο επίπεδο:







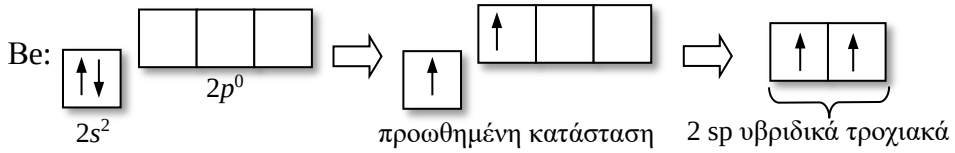
Το χλωριούχο βηρύλλιο, $BeCl_2$, είναι στερεή ουσία αποτελούμενη από μακριές αλυσίδες ατόμων Be και Cl, με τα άτομα Cl σε θέσεις γεφυρών. Όμως, σε κατάσταση ατμού το χλωριούχο βηρύλλιο αποτελείται από μόρια $BeCl_2$.

Το BeF_2 παρουσιάζει έλλειμμα οκτάδας στο κεντρικό άτομο. Έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι οι δύο δεσμοί στο BeF_2 είναι ισότιμοι μεταξύ τους.

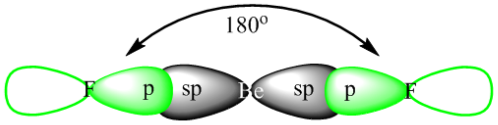
8. Να εξηγήσετε με βάση τη θεωρία του υβριδισμού γιατί το μόριο του $BeF_2(g)$ (φθοριούχο βηρύλλιο) είναι γραμμικό και διαθέτει δύο ισότιμους απλούς ομοιοπολικούς δεσμούς. Τι είδους επικαλύψεις εξηγούν τους δύο δεσμούς;
Για το Be, $Z = 4$, ενώ για το F, $Z = 9$.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Οι ηλεκτρονιακές δομές των ατόμων των δύο στοιχείων είναι οι εξής: Be: $1s^2\ 2s^2$, F: $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$. Με βάση τις δομές αυτές προκύπτει ότι το Be δεν διαθέτει μονήρες ηλεκτρόνιο και επομένως δεν μπορεί να σχηματίσει ομοιοπολικό δεσμό. Προωθούμε, λοιπόν, ένα ηλεκτρόνιό του σε τροχιακό 2p και προκύπτει η προωθημένη κατάσταση: $1s^2\ 2s^1\ 2p^1$.



Τα δύο ηλεκτρόνια σθένους της προωθημένης κατάστασης συνδυάζονται, και σχηματίζονται δύο υβριδικά ατομικά τροχιακά τύπου sp, με ευθύγραμμη γεωμετρία (όπως στην περίπτωση του τριπλού δεσμού C–C). Τα δύο αυτά sp υβριδικά τροχιακά του Be επικαλύπτουν τα δύο p τροχιακά των ατόμων του F και σχηματίζουν δύο σ δεσμούς:



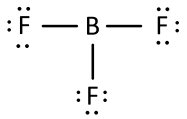
F —σ— Be —σ— F

Το BF_3 είναι αέριο μη πολικό μόριο με σημείο βρασμού −100°C στο οποίο το B παρουσιάζει έλλειμμα οκτάδας. Έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι οι τρεις δεσμοί στο B–F είναι ισότιμοι μεταξύ τους και η γωνία του δεσμού F–B–F είναι 120°.

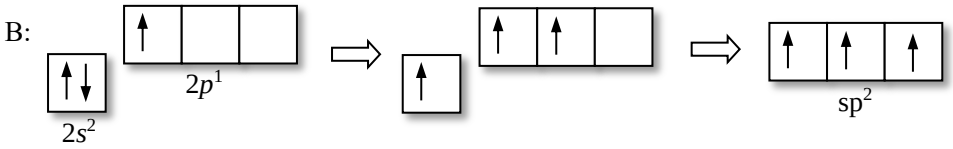
9. Να εξηγήσετε με βάση τη θεωρία του υβριδισμού γιατί το μόριο του BF_3 (φθοριούχο βόριο) παρουσιάζει επίπεδη τριγωνική γεωμετρία και διαθέτει τρεις ισότιμους απλούς ομοιοπολικούς δεσμούς. Τι είδους επικαλύψεις συμβαίνουν;
Για το B, $Z = 5$, ενώ για το F, $Z = 9$.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Στο BF_3 σχηματίζονται τρεις απλοί ομοιοπολικοί δεσμοί και μάλιστα το κεντρικό άτομο του B δεν συμπληρώνει οκτάδα στην εξωτερική του στιβάδα (έλλειμμα οκτάδας):

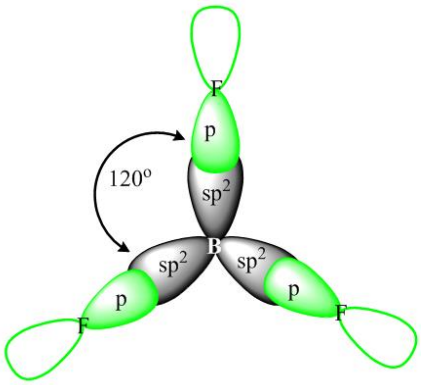


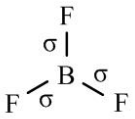
Η ηλεκτρονιακή δομή του $_5$B είναι: $1s^2\ 2s^2\ 2p^1$, ενώ του F: $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$. Η προωθημένη κατάσταση για το άτομο του B:



Τα τρία ατομικά τροχιακά (ένα s και δύο p) του B συνδυάζονται σχηματίζοντας τρία ισότιμα sp^2 υβριδικά ατομικά τροχιακά, με επίπεδη τριγωνική διάταξη.

Τα τρία sp^2 υβριδικά τροχιακά του Β επικαλύπτονται αξονικά με τα τρία p τροχιακά των ατόμων του F σχηματίζοντας 3 σ δεσμούς:





Έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι οι τρεις δεσμοί στο BF_3 είναι ισότιμοι μεταξύ τους.

10. Μία οργανική ένωση έχει μοριακό τύπο C_4H_8O.

α) Πόσους σ και πόσους π δεσμούς διαθέτει η οργανική αυτή ένωση;

β) Αν ξέρουμε ότι ο μοριακός αυτός τύπος αντιστοιχεί σε κορεσμένη μονοσθενή κετόνη:

i. Να αναφέρετε το είδος του υβριδισμού που παρουσιάζει καθένα από τα τέσσερα άτομα C.

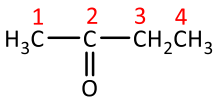
ii. Να σημειώσετε το είδος των επικαλύψεων που εξηγούν όλους τους σ δεσμούς μεταξύ των ατόμων C.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Υπολογίζουμε αρχικά τον συνολικό αριθμό των δεσμών στην ένωση ως εξής:
Τα 4 άτομα C σχηματίζουν 4 δεσμούς το καθένα, οπότε 16 συνολικά δεσμοί. Τα 8 άτομα Η σχηματίζουν από έναν δεσμό, οπότε 8 δεσμοί. Τέλος το ένα άτομο Ο σχηματίζει δύο δεσμούς. Έτσι, συνολικά 16 + 8 + 2 = 26. Καθώς όμως με αυτόν τον τρόπο κάθε δεσμός έχει λογαριαστεί δύο φορές, ο συνολικός αριθμός των δεσμών στην ένωση θα είναι 26:2 = 13.

Προσδιορίζουμε στη συνέχεια τον αριθμό των σ δεσμών προσθέτοντας όλα τα άτομα που διαθέτει η ένωση αφαιρώντας 1: 4 + 8 + 1 – 1 = 12 σ δεσμοί. Επομένως, η ένωση έχει 13 – 12 = 1 π δεσμό.

β) i. Ο συντακτικός τύπος της ένωσης είναι ο εξής:



Από το συντακτικό αυτό τύπο προκύπτει ότι ο C(1) παρουσιάζει υβριδισμό sp^3, ο C(2) υβριδισμό sp^2, ο C(3) υβριδισμό sp^3 και ο C(4) υβριδισμό sp^3.

ii. Ο σ δεσμός μεταξύ των ατόμων άνθρακα C(1) και C(2) εξηγείται με επικάλυψη sp^3 - sp^2 υβριδικών τροχιακών, ο δεσμός C(2) - C(3) εξηγείται με επικάλυψη sp^2 - sp^3 και ο δεσμός C(3) - C(4) με επικάλυψη sp^3 - sp^3.

11. Αλκένιο έχει μοριακό τύπο $C_{25}H_{50}$.

α) Πόσοι π δεσμοί και πόσοι σ υπάρχουν στο αλκένιο;

β) Με προσθήκη H_2**, παρουσία** Ni **ως καταλύτη, το αλκένιο μετασχηματίζεται σε αλκάνιο. Σε πόσα άτομα** C **του αλκενίου άλλαξε ο τύπος του υβριδισμού με το μετασχηματισμό του σε αλκάνιο;**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Στα αλκένια δύο άτομα άνθρακα σχηματίζουν διπλό δεσμό C = C ενώ όλοι οι υπόλοιποι δεσμού C − C είναι απλοί. Ο διπλός δεσμός αποτελείται από έναν σ και έναν π δεσμό και επομένως το αλκένιο διαθέτει έναν π δεσμό. Επειδή τα άτομα C στο αλκένιο σχηματίζουν ανθρακική αλυσίδα, τα 25 άτομα C διαθέτουν 24 σ δεσμούς C − C. Παράλληλα τα 50 άτομα υδρογόνου σχηματίζουν ισάριθμους σ δεσμούς C − H. Τελικά, το σύνολο των σ δεσμών στο αλκένιο θα είναι: 24 + 50 = 74.

β) Στο αλκένιο δύο άτομα C συνδέονται μεταξύ τους με διπλό δεσμό C = C και επομένως διαθέτουν υβριδισμό sp^2. Με το μετασχηματισμό του αλκενίου σε αλκάνιο ο διπλός δεσμός μετατρέπεται σε απλό δεσμό C − C και επομένως τα δύο αυτά άτομα άνθρακα αποκτούν υβριδισμό sp^3 (όπως και τα υπόλοιπα άτομα άνθρακα).

12. Αλκίνιο A **έχει εννέα** σ **και δύο** π **δεσμούς.**
α) Ποιος είναι ο μοριακός τύπος του υδρογονάνθρακα A**;**
β) Ποιοι οι δυνατοί συντακτικοί τύποι του αλκινίου; Σε ποιο ισομερές όλα τα άτομα C **είναι στην ίδια ευθεία;**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Ο γενικός μοριακός των αλκινίων είναι $C_\nu H_{2\nu-2}$. Στην ένωση αυτή υπάρχουν (ν − 1) σ δεσμοί C − C και (2ν − 2) σ δεσμοί C − H, συνολικά (3ν − 3) σ δεσμοί. Επομένως, θα ισχύει: 3ν − 3 = 9, ν = 4. Άρα, το αλκίνιο έχει μοριακό τύπο: C_4H_6.

β) Στον παραπάνω μοριακό τύπο αντιστοιχούν δύο ισομερή αλκίνια:

$CH_3CH_2C{\equiv}CH$ 1-βουτίνιο

$CH_3C{\equiv}CCH_3$ 2-βουτίνιο

Όλα τα άτομα C είναι στην ίδια ευθεία μόνο στο 2-βουτίνιο καθώς τα δύο μεσαία άτομα C παρουσιάζουν υβριδισμό sp (ευθύγραμμη γραμμική γεωμετρία).

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Οι σχετικές ατομικές μάζες των βασικών στοιχείων δίνονται στο τέλος του βιβλίου.

6.1. Ποια από τις παρακάτω θεωρίες δεν χρησιμοποιεί την κβαντομηχανική για την περιγραφή του ομοιοπολικού δεσμού;
Α) Ο κανόνας της οκτάδας
Β) Η θεωρία δεσμού σθένους
Γ) Η θεωρία των μοριακών τροχιακών
Δ) Η θεωρία του υβριδισμού

6.2. Κατά τη συνεχή προσέγγιση δύο ατόμων Η προς σχηματισμό ενός μορίου H_2, η ενέργεια του συστήματος:
Α) αυξάνεται συνεχώς
Β) μειώνεται συνεχώς
Γ) γίνεται ελάχιστη σε μία συγκεκριμένη απόσταση των δύο πυρήνων
Δ) γίνεται μέγιστη σε μία συγκεκριμένη απόσταση των δύο πυρήνων

6.3. Ένας σ δεσμός σχηματίζεται με επικάλυψη:
Α) αποκλειστικά του τύπου s - s
Β) αποκλειστικά του τύπου s - p
Γ) του τύπου s - s ή s - p ή με αξονική επικάλυψη του τύπου p - p
Δ) του τύπου p - p, πλευρικά

6.4. Ο δεσμός π (πι) προκύπτει με πλευρική επικάλυψη τροχιακών του τύπου:
Α) s – s Β) sp^3 – p Γ) p – p Δ) sp^2 - s
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

6.5. Ο απλός ομοιοπολικός δεσμός:
Α) είναι πάντα σ
Β) είναι πάντα π
Γ) είναι σ μόνο στα μόρια των στοιχείων
Δ) είναι σ μόνο στα μόρια των ενώσεων

6.6. Σύμφωνα με τη θεωρία δεσμού σθένους στο μόριο του O_2 σχηματίζονται (για το Ο, $Z = 8$):
Α) δύο σ δεσμοί με αξονικές επικαλύψεις
Β) δύο π δεσμοί με πλευρική επικάλυψη
Γ) ένας σ δεσμός και ένας π δεσμός
Δ) δύο σ δεσμοί και ένας π δεσμός

6.7. Η ένωση που περιλαμβάνει έξι σ και δύο π δεσμούς είναι η:
Α) CH_3CH_3 Β) $CH_2{=}CH_2$ Γ) CH≡CH Δ) $CH_3C{\equiv}CH$
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

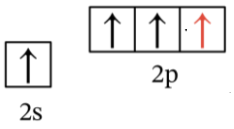
6.8. Στα μόρια των οργανικών ενώσεων:
Α) περιέχονται μόνο σ δεσμοί
Β) περιέχονται μόνο π δεσμοί
Γ) περιέχονται μόνο σ ή μόνο π δεσμοί
Δ) περιέχονται μόνο σ δεσμοί ή σ και π δεσμοί

6.9. Όταν συνδυαστούν με τη μέθοδο του υβριδισμού ένα s ατομικό τροχιακό, τρία p ατομικά τροχιακά και δύο d ατομικά τροχιακά προκύπτουν:
Α) προκύπτουν τρία spd υβριδικά τροχιακά
Β) προκύπτουν έξι ατομικά τροχιακά της ίδιας ενέργειας
Γ) προκύπτουν τρία d^2sp^3 υβριδικά τροχιακά
Δ) δεν μπορούν να προκύψουν υβριδικά τροχιακά καθώς τα τροχιακά s, p και d δεν έχουν την ίδια ενέργεια

6.10. Σε ποιο από τα μόρια που ακολουθούν εμφανίζονται π δεσμοί;
Α) Cl_2 Β) HCl Γ) H_2O Δ) C_2H_2

6.11. Τι είδους δεσμούς σχηματίζει ένα άτομο άνθρακα με υβριδισμό sp^2;
Α) Τέσσερις σ δεσμούς
Β) Δύο δεσμούς σ και δύο δεσμούς π
Γ) Τρείς δεσμούς σ και ένα δεσμό π
Δ) Ένα δεσμό σ και τρεις δεσμούς π

6.12. Η διπλανή δομή της εξωτερικής στιβάδας για ένα άτομο $_6C$ χαρακτηρίζεται ως:



Α) αδύνατη καθώς παραβιάζει την απαγορευτική αρχή του Pauli
Β) θεμελιώδης κατάσταση καθώς υπακούει στις αρχές της ηλεκτρονιακής δόμησης
Γ) προωθημένη (διεγερμένη) κατάσταση
Δ) υβριδική κατάσταση

6.13. Πόσους σ δεσμούς μεταξύ ατόμων άνθρακα σχηματίζει ένα αλκένιο (C_vH_{2v});
Α) 2ν, ν ≥ 1 Β) 2ν − 1, ν ≥ 2
Γ) 2ν + 1, ν ≥ 1 Δ) ν − 1, ν ≥ 2

6.14. Οι γωνίες μεταξύ δύο υβριδικών τροχιακών sp και sp του ιδίου ατόμου, μεταξύ δύο υβριδικών τροχιακών sp^2 και sp^2 του ιδίου ατόμου και μεταξύ δύο υβριδικών τροχιακών sp^3 και sp^3 του ιδίου ατόμου είναι, αντίστοιχα;
Α) 180°, 120° και 109,5° Β) 90°, 180° και 109,5°
Γ) 180°, 90° και 109,5° Δ) 180°, 120° και 90°

6.15. Στο σχήμα που ακολουθεί εμφανίζονται οι επικαλύψεις των υβριδικών τροχιακών του ενός ατόμου C ($Z = 6$) με το άλλο άτομο C ή το άτομο Η ($Z = 1$) που εξηγούν κάποιους δεσμούς στο γραμμικό μόριο ενός υδρογονάνθρακα με τύπο C_2H_2.

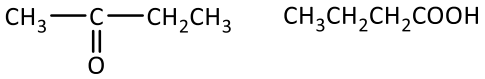


Με βάση τις πληροφορίες αυτές συμπεραίνουμε ότι:
Α) το μόριο του υδρογονάνθρακα διαθέτει επιπλέον δύο π δεσμούς που δεν εμφανίζονται στο σχήμα
Β) οι επικαλύψεις που εμφανίζονται στο σχήμα είναι πλευρικές
Γ) ο συνολικός αριθμός των σ δεσμών στην ένωση είναι πέντε
Δ) τα δύο άτομα C εμφανίζουν υβριδισμό sp^2

6.16. Ποια η δομή της προωθημένης κατάστασης που αντιστοιχεί σε άτομο $_4$Be που θα υποστεί sp υβριδισμό;
Α) $1s^2\ 2s^2$ Β) $1s^2\ 2s^1\ 2p^1$ Γ) $1s^1\ 2s^2\ 2p^1$ Δ) $1s^1\ 2p^3$

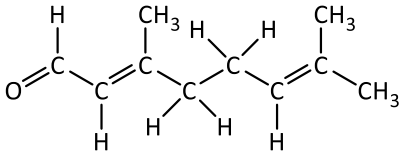
6.17. Τι είδους υβριδισμό εμφανίζουν τα άτομα C της ένωσης $CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH$ (από αριστερά προς τα δεξιά);
Α) sp^3, sp^2, sp^3, sp Β) sp, sp^3, sp^2, sp
Γ) sp^2, sp^2, sp, sp Δ) sp^3, sp^3, sp^3, sp

6.18. Δίνονται οι ενώσεις βουτανόνη και βουτανικό οξύ.



i. Στο μόριο της βουτανόνης υπάρχουν:
Α) μόνο σ δεσμοί Β) 9 σ και 4 π δεσμοί
Γ) 13 σ δεσμοί Δ) 12 σ και 1 π δεσμός
ii. Στο μόριο του βουτανικού οξέος υπάρχουν:
Α) 13 σ δεσμοί και ένας π δεσμός
Β) 9 σ και 4 π δεσμοί
Γ) 12 σ δεσμοί και ένας π δεσμός
Δ) 10 σ και 3 π δεσμοί

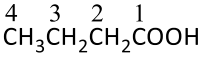
6.19. Η κιτράλη είναι οργανική ένωση με ισχυρή μυρωδιά λεμονιού και αντιμικροβιακές ιδιότητες. Χρησιμοποιείται στην αρωματοποΐα και στη βιομηχανία τροφίμων. Η ονομασία της κατά IUPAC είναι 3,7-διμεθυλο-2,6-οκταδιενάλη και διαθέτει τον εξής συντακτικό τύπο:



Πόσα άτομα C της κιτράλης παρουσιάζουν υβριδισμό sp^2;
Α) 5 Β) 4 Γ) 6 Δ) 0

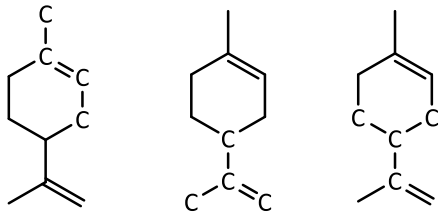
6.20. Με την επίδραση, H_2 παρουσία Ni, το $CH_3CH{=}CH_2$ μετασχηματίζεται σε $CH_3CH_2CH_3$. Με το μετασχηματισμό αυτό:
Α) όλα τα άτομα C στο $CH_3CH_2CH_3$ παρουσιάζουν υβριδισμό sp^3
Β) τα άτομα C στο $CH_3CH_2CH_3$ αποκτούν υβριδισμό κατά σειρά: sp^3, sp^2 και sp^3
Γ) τα άτομα C στο $CH_3CH_2CH_3$ αποκτούν υβριδισμό κατά σειρά: sp^2, sp^3 και sp^2
Δ) δεν αλλάζει ο υβριδισμός σε κανένα άτομο C

6.21. Ο σ δεσμός μεταξύ των C(1) και C(2) στην ένωση,



σχηματίζεται με επικάλυψη υβριδικών τροχιακών:
Α) sp^2 - sp^3 Β) sp - sp^3 Γ) sp - sp Δ) sp^2 - sp^2
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

6.22. Σε ποιον από τους παρακάτω ανθρακικούς σκελετούς όλα τα σημειωμένα άτομα C ανήκουν στο ίδιο επίπεδο;



1 **2** **3**

Α) Σε κανέναν Β) Στο σκελετό 3
Γ) Στο σκελετό 2 Δ) Στον σκελετό 1 και στο σκελετό 2

6.23. Να χαρακτηρίσετε τις προτάσεις που ακολουθούν ως σωστές (Σ) ή λανθασμένες (Λ). Να αιτιολογήσετε τις επιλογές σας.
Α) Το σύστημα δύο ατόμων υδρογόνου έχει τη μέγιστη δυνατή ενέργεια όταν η απόσταση μεταξύ των πυρήνων είναι ίση με το μήκος του δεσμού.
Β) Ο δεσμός σ είναι ισχυρότερος από το δεσμό π, καθώς στην πρώτη περίπτωση επιτυγχάνεται μεγαλύτερη επικάλυψη.
Γ) Ο ομοιοπολικός δεσμός στο μόριο του HF ($Z_F = 9$) δημιουργείται με επικάλυψη του 1s ατομικού τροχιακού του H με ένα 2p ατομικό τροχιακό του F και χαρακτηρίζεται ως σ δεσμός.

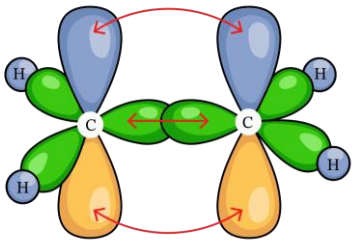
6.24. Να χαρακτηρίσετε τις προτάσεις που ακολουθούν ως σωστές (Σ) ή λανθασμένες (Λ). Να αιτιολογήσετε τις επιλογές σας.
Α) Στο μόριο του CH_4 υπάρχουν 4 σ δεσμοί, που προκύπτουν με επικάλυψη ενός sp^3 υβριδικού και ενός s ατομικού τροχιακού.
Β) Τα υβριδικά τροχιακά έχουν την ίδια ενέργεια, μορφή και προσανατολισμό με τα ατομικά τροχιακά από τα οποία προκύπτουν.
Γ) Στο μόριο του αιθυλενίου ($CH_2{=}CH_2$), τα δύο άτομα C συνδέονται μεταξύ τους με ένα σ δεσμό του τύπου sp^2 - sp^2 και ένα π δεσμό. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]
Δ) Στο προπένιο ($CH_3CH{=}CH_2$) δύο άτομα C έχουν υβριδισμό sp^2 και ένα άτομο C έχει υβριδισμό sp^3.
Ε) Το μόριο του CO_2 είναι γραμμικό μόριο (O=C=O) και επομένως το άτομο C εμφανίζει υβριδισμό sp^2.
ΣΤ) Ο διπλός δεσμός περιέχει πάντα ένα σ και ένα π δεσμό.
Ζ) Ο τριπλός δεσμός αποτελείται πάντα από έναν σ και δύο π δεσμούς.
Η) Οι κορεσμένες οργανικές ενώσεις περιέχουν στο μόριο τους μόνο δεσμούς τύπου σ.

6.25. Σχετικά με τα μόρια: CH_3CH_3, $CH_2{=}CH_2$ και $CH{\equiv}CH$, ποιες από τις προτάσεις που ακολουθούν είναι σωστές;
Α) Σε όλες τις περιπτώσεις οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων C είναι απλοί ομοιοπολικοί δεσμοί.
Β) Και τα 3 μόρια σχηματίζουν μόνο σ δεσμούς.
Γ) Στο μόριο του αιθανίου όλα τα άτομα C και H είναι στο ίδιο επίπεδο.
Δ) Τα τρία μόρια έχουν διαφορετική γεωμετρία.
Ε) Τα άτομα C εμφανίζουν τον ίδιο τύπο υβριδισμού και στα τρία παραπάνω μόρια.

ΣΤ) Και στα τρία μόρια εμφανίζονται π δεσμοί.
Ζ) Και στα τρία μόρια σχηματίζεται σ δεσμός μεταξύ των δύο ατόμων άνθρακα.
Η) Όλα τα μόρια εμφανίζονται γραμμικά.
Θ) Ο διπλός δεσμός C = C στο $CH_2=CH_2$ αποτελείται από ένα σ και ένα π δεσμό.
Ι) Σε όλες τις περιπτώσεις οι δεσμοί C−H είναι τύπου σ.
Κ) Σε αλκένιο του τύπου $C_{50}H_{100}$ υπάρχουν 149 σ δεσμοί.

6.26. Για τα μόρια του H_2, του F_2 και του HF να χαρακτηρίσετε τις προτάσεις που ακολουθούν ως σωστές ή όχι. Να αιτιολογήσετε τις επιλογές σας. Για το F, $Z = 9$.
Α) Και στις 3 περιπτώσεις σχηματίζεται απλός δεσμός.
Β) Και στις 3 περιπτώσεις, ο δεσμός χαρακτηρίζεται ως σ.
Γ) Στην περίπτωση του F_2 σχηματίζεται π δεσμός με επικάλυψη δύο 2p ατομικών τροχιακών των δύο ατόμων F.
Δ) Στην περίπτωση του HF σχηματίζεται π δεσμός λόγω της συμμετοχής του p ατομικού τροχιακού του F.
Ε) Και στις 3 περιπτώσεις η πυκνότητα του ηλεκτρονιακού νέφους είναι μεγαλύτερη μεταξύ των πυρήνων, δείχνοντας ότι τα δεσμικά ηλεκτρόνια έχουν μεγαλύτερη πιθανότητα να βρεθούν στην περιοχή αυτή.

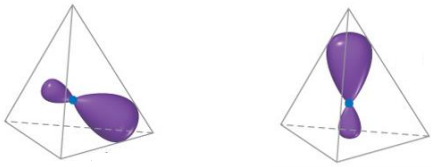
6.27. Στο σχήμα που ακολουθεί εμφανίζονται οι επικαλύψεις που εξηγούν όλους τους δεσμούς στο επίπεδο μόριο ενός υδρογονάνθρακα.



α) Με βάση το σχήμα αυτό προκύπτει ότι:
1. το μόριο σχηματίζει έξι δεσμούς σ
2. η οργανική ένωση είναι κορεσμένη (αλκάνιο)
3. σχηματίζεται μόνο ένας δεσμός με επικάλυψη sp^2 - sp^2
4. τα δύο άτομα C εμφανίζουν υβριδισμό sp^3
β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

6.28. Για το μόριο του προπενίου, ποια-ες από τις παρακάτω προτάσεις είναι σωστές; Να αιτιολογήσετε τις επιλογές σας.
Α) Εμφανίζονται μόνο απλοί δεσμοί.
Β) Εμφανίζονται μόνο σ δεσμοί.
Γ) Εμφανίζονται 8 σ δεσμοί και ένας π δεσμός.
Δ) Όλα τα άτομα είναι στο ίδιο επίπεδο.
Ε) Δεν υπάρχει άτομο με υβριδισμό sp^3.

6.29. Να χαρακτηριστούν οι προτάσεις που ακολουθούν ως σωστές ή λανθασμένες. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας μόνο για την περίπτωση λανθασμένων προτάσεων.
Α) Η απόσταση μεταξύ των πυρήνων δύο ατόμων που πλησιάζουν και στην οποία επιτυγχάνεται η ελάχιστη ενέργεια ονομάζεται μήκος δεσμού.
Β) Μεταξύ του ηλεκτρονίου 1s του $_1H$ και $2p_z$ του $_9F$ δημιουργείται δεσμός, ο οποίος χαρακτηρίζεται από μέγιστη ηλεκτρονιακή πυκνότητα πάνω και κάτω από τον άξονα του δεσμού.
Γ) Για το σχηματισμό του μορίου του υδρογόνου συνδυάζονται δύο 1s ατομικά τροχιακά και προκύπτει ένα μόνο μοριακό τροχιακό (δεσμικό).
Δ) Τα υβριδικά τροχιακά έχουν σχήμα ζεύγους ομοαξονικών λοβών ίσου μεγέθους.
Ε) Στο σχήμα που ακολουθεί απεικονίζονται τα δύο από τα τρία sp^2 υβριδικά τροχιακά ενός ατόμου C.



Στ) Τα υβριδικά τροχιακά είναι αριθμητικά ίσα με τα συνδυαζόμενα ατομικά τροχιακά και διαφέρουν μεταξύ τους ως προς την ενέργεια, τη μορφή και τον προσανατολισμό τους.

6.30. Να συμπληρωθούν τα κενά στις προτάσεις που ακολουθούν:
Α) Η απόσταση μεταξύ των …… δύο ατόμων που πλησιάζουν και στην οποία επιτυγχάνεται η …… ενέργεια ονομάζεται μήκος δεσμού.
Β) Ο δεσμός σ προκύπτει με ……. επικάλυψη …….. τροχιακών.
Γ) Αν τα δύο p τροχιακά δεν επικαλύπτονται αξονικά, αλλά ……, τότε προκύπτει …… δεσμός.
Δ) Δύο ατομικά …….. που προκύπτουν από τη συγχώνευση ενός ατομικού τροχιακού s και ενός ατομικού τροχιακού p ονομάζονται …… τροχιακά sp, είναι ισότιμα μεταξύ τους και σχηματίζουν γωνία …….
Ε) Δεσμοί σ προκύπτουν με επικαλύψεις s - s, s - p και ……. ατομικών τροχιακών κατά τον …… που συνδέει τους ……. των δύο συνδεόμενων ατόμων. Κατ' αυτή τη διεύθυνση εξασφαλίζεται η μεγαλύτερη δυνατή ……
ΣΤ) Οι π δεσμοί προκύπτουν με ……. επικαλύψεις p - p ατομικών τροχιακών (των οποίων οι άξονες είναι ……..) και είναι ……. των σ.
Ζ) Υβριδισμός είναι ο …….. συνδυασμός (πρόσθεση ή αφαίρεση) …… τροχιακών προς δημιουργία νέων …….. ατομικών τροχιακών (υβριδικών τροχιακών).
Η) Στα μόρια των ……. υφίστανται μόνο σ δεσμοί του τύπου s - sp^3 ανάμεσα στα άτομα C και στα άτομα H και σ δεσμοί του τύπου sp^3 - sp^3 ανάμεσα σε γειτονικά άτομα C.

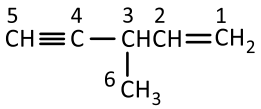
6.31. Να περιγράψετε το σχηματισμό των παρακάτω μορίων με βάση τη θεωρία δεσμού σθένους. Να σημειώσετε το χαρακτήρα των δεσμών (σ και π) καθώς και τι είδους τροχιακά επικαλύπτονται σε κάθε περίπτωση.
α) HF.
β) F_2.
γ) O_2.
Δίνονται οι ατομικοί αριθμοί, H:1, F:9, N:7.

6.32. α) Με βάση τη θεωρία δεσμού σθένους να αναφέρετε τέσσερις διαφορές ανάμεσα στους σ και τους π δεσμούς.

β) Να αναφέρετε τρεις ομοιότητες και δύο διαφορές ανάμεσα στη θεωρία δεσμού σθένους και στη θεωρία των μοριακών τροχιακών.

6.33. Πόσοι σ και πόσοι π δεσμοί υπάρχουν στον άκυκλο υδρογονάνθρακα του τύπου $C_{50}H_{100}$;

6.34. Δίνεται η ένωση 3-μεθυλοπεντ-1-εν-4-ίνιο.



α) Πόσοι δεσμοί σ (σίγμα) και πόσοι δεσμοί π (πι) υπάρχουν στην ένωση;
β) Να σημειώσετε:
i. Το είδος των υβριδικών τροχιακών σε κάθε άτομο C της ένωσης.
ii. Το είδος των επικαλύψεων στους δεσμούς C(2)−C(3) και C(3)−C(4).

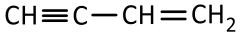
6.35. Οι δεσμοί N−N στα μόρια, $H_2N{-}NH_2$, $FN{=}NF$ και N_2, έχουν μήκη 145, 125 και 110 pm, αντίστοιχα.
α) Να χαρακτηρίσετε όλους τους δεσμούς στα παραπάνω μόρια ως σ ή π.
β) Να εξηγήσετε τις διαφορές στα μήκη των δεσμών N−N.
Δίνονται οι ατομικοί αριθμοί, N:7, H:1, F:9.

6.36. Να καθορίσετε τα είδη των επικαλύψεων που εξηγούν τους δεσμούς στα παρακάτω μόρια.
α) Cl_2
β) HCl
γ) BeF_2
δ) BF_3
Ατομικοί αριθμοί, H:1, Be:4, B:5, F:9, Cl:17.

6.37. Το β-οκιμένιο είναι ένας υδρογονάνθρακας με ευχάριστη οσμή που περιέχεται στα φύλλα ορισμένων φυτών. Έχει μοριακό τύπο $C_{10}H_{16}$ και με πλήρη υδρογόνωση σχηματίζει αλκάνιο με τύπο $C_{10}H_{22}$.
α) Αν είναι επιπλέον γνωστό ότι το β-οκιμένιο διαθέτει μόνο απλούς και διπλούς δεσμούς μεταξύ των ατόμων C, ποιος ο μέγιστος αριθμός ατόμων C με υβριδισμό sp^2 που μπορεί να διαθέτει η ένωση αυτή;
1. οκτώ 2. έξι 3. τέσσερα 4. τρία
β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

6.38. Το μόριο ενός αλκενίου (X) διαθέτει 11 σ δεσμούς και έναν π δεσμό. Ποιος ο μοριακός τύπος του αλκενίου και ποια τα δυνατά ισομερή;

6.39. Το βινυλακετυλένιο είναι οργανική ένωση με τύπο:

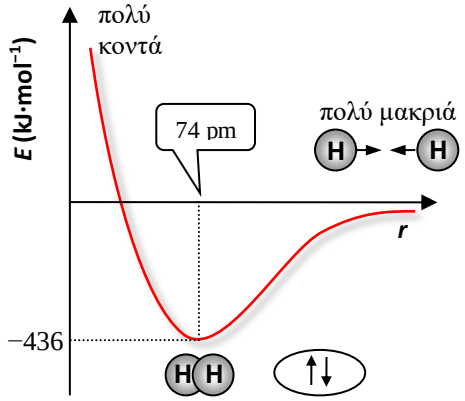


α) Πόσοι σ και πόσοι π δεσμοί υπάρχουν στην ένωση αυτή;
β) Τι υβριδισμό παρουσιάζουν τα 4 άτομα C του μορίου;
γ) Να προβλέψετε τις κατά προσέγγιση γωνίες δεσμών γύρω από κάθε άτομο άνθρακα.

6.40. Ένας άκυκλος υδρογονάνθρακας διαθέτει τέσσερα άτομα C, δύο από τα οποία παρουσιάζουν υβριδισμό sp^3 και τα άλλα δύο υβριδισμό sp^2.
α) Με βάση τις πληροφορίες αυτές συμπεραίνουμε ότι ο παραπάνω υδρογονάνθρακας:
1. διαθέτει δύο διπλούς δεσμούς στο μόριό του
2. έχει μοριακό τύπο C_4H_6
3. έχει έναν π δεσμό στο μόριό του
4. Έχει 7 σ και δύο π στο μόριό του
β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

6.41. Στο μόριο ενός αλκενίου (A) εμφανίζονται 11 σ δεσμοί.
α) Ποιος είναι ο μοριακός τύπος του αλκενίου A;
β) Ποια συντακτικά αντιστοιχούν στον παραπάνω μοριακό τύπο του αλκενίου; Σε ποια ισομερή όλα τα άτομα C ανήκουν υποχρεωτικά στο ίδιο επίπεδο;

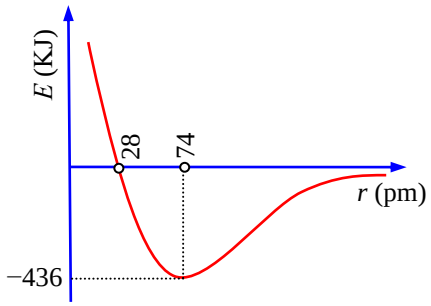
6.42. Στο διάγραμμα που ακολουθεί περιγράφεται ο σχηματισμός του μορίου του H_2, σύμφωνα με τη θεωρία δεσμού σθένους. Να γίνει πλήρης σχολιασμός του.



ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 6

Στις παρακάτω ερωτήσεις 1-15 να σημειώσετε απλά τη σωστή απάντηση.

1. Καθώς δύο άτομα Η πλησιάζουν μεταξύ τους προς σχηματισμό του μορίου H_2, η δυναμική ενέργεια (E) του συστήματος ως συνάρτηση της απόστασης r (σε πικόμετρα, pm) των δύο πυρήνων εμφανίζεται στο διάγραμμα που ακολουθεί.



Από το διάγραμμα αυτό, τι από τα παρακάτω προκύπτει;
Α) Με τη διάσπαση του δεσμού Η−Η ελευθερώνεται στο περιβάλλον ενέργεια ίση με 436 kJ/mol
Β) Το μήκος του δεσμού Η−Η είναι ίσο με 74 pm
Γ) Για r = 74 pm αντιστοιχούν οι ισχυρότερες απωστικές δυνάμεις μεταξύ των δύο πυρήνων Η
Δ) Για r = 74 pm αντιστοιχεί η μικρότερη δυνατή επικάλυψη μεταξύ των 1s ατομικών τροχιακών των δύο ατόμων

2. Οι π δεσμοί προκύπτουν με:
Α) επικαλύψεις s - s ατομικών τροχιακών
Β) επικαλύψεις s - p ατομικών τροχιακών
Γ) επικαλύψεις p - p ατομικών τροχιακών κατά τον άξονα που συνδέει τους πυρήνες των δύο ατόμων
Δ) πλευρικές επικαλύψεις p - p ατομικών τροχιακών
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

3. Ο δεσμός π (πι):
Α) είναι ισχυρότερος από το σ δεσμό
Β) έχει μέγιστη ηλεκτρονιακή πυκνότητα στο χώρο πάνω και κάτω από τον άξονα του δεσμού
Γ) δημιουργείται με αξονική επικάλυψη μεταξύ δύο p τροχιακών
Δ) παρατηρείται κυρίως στα αλκάνια

4. Τα υβριδικά τροχιακά των ατόμων του C στο μόριο του HC≡CH έχουν διάταξη:
Α) τριγωνική Β) τετραεδρική
Γ) ευθύγραμμη Δ) κυκλική [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

5. Σε ποιο από τα μόρια που ακολουθούν το άτομο C παρουσιάζει υβριδισμό sp;
Α) HCHO Β) HCOOH Γ) HCN Δ) CH_4

6. Το μόριο της βουτανάλης ($CH_3CH_2CH_2CH=O$) διαθέτει:
Α) 10 σ και 3 π δεσμούς Β) 9 σ και 4 π δεσμούς
Γ) 13 σ δεσμούς Δ) 12 σ και 1 π δεσμούς
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

7. Σύμφωνα με τη θεωρία δεσμού σθένους στο μόριο του N_2 (για το N, Z = 7) σχηματίζονται:
Α) δύο σ δεσμοί με αξονικές επικαλύψεις
Β) δύο π δεσμοί με πλευρικές επικαλύψεις
Γ) ένας σ δεσμός και ένας π δεσμός
Δ) δύο σ δεσμοί και ένας π δεσμός

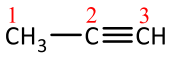
8. Σε ποια από τις ενώσεις που ακολουθούν τα άτομα του άνθρακα εμφανίζουν sp^2 υβριδισμό; [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]
Α) C_2H_6 Β) C_2H_4 Γ) C_2H_2 Δ) CH_4

9. Το πλήθος των υβριδικών τροχιακών που προκύπτουν με τον υβριδισμό ενός s τροχιακού με δύο p τροχιακά είναι:
Α) 1 Β) 2 Γ) 3 Δ) 4

10. Η δομή της προωθημένης κατάστασης του ατόμου του $_6C$, σύμφωνα με τη θεωρία του υβριδισμού, είναι:
Α) $1s^2\ 2s^1\ 2p_x^1\ 2p_y^1\ 2p_z^1$ Β) $1s^2\ 2s^2\ 2p_x^1\ 2p_y^1$
Γ) $1s^2\ 2s^1\ 2p_x^1\ 2p_y^1$
Δ) διαφορετική, ανάλογα με το είδος του υβριδισμού

11. Σε ένα άτομο C ο γραμμικός συνδυασμός ενός 2s ατομικού τροχιακού και δύο 2p ατομικών τροχιακών έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό:
Α) ενός sp^2 υβριδικού τροχιακού
Β) ενός σ δεσμού
Γ) 3 σ δεσμών με γωνίες δεσμών 109,5°
Δ) τριών ισότιμων υβριδικών τροχιακών

12. Στο προπίνιο,



τα άτομα του άνθρακα 1, 2, 3 έχουν υβριδικά τροχιακά, αντίστοιχα:
Α) sp^3, sp^2, sp^2 Β) sp^2, sp, sp^2
Γ) sp^3, sp, sp Δ) sp^2, sp^2, sp^3 [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2023]

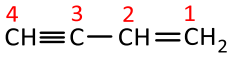
13. Ποια ένωση έχει δεσμό σ που προκύπτει με επικάλυψη sp^2 - sp^2 υβριδικών τροχιακών;
Α) CH_4 Β) CH_3CH_3 Γ) $CH_2=CH_2$ Δ) CH≡CH
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

14. Στο μόριο του $CH_2=CH_2$ τα δύο άτομα του C συνδέονται μεταξύ τους με:
Α) δύο δεσμούς σ του τύπου sp - s
Β) δύο δεσμούς σ του τύπου sp^2 - sp^2
Γ) ένα δεσμό σ τύπου sp^2 - sp^2 και ένα π δεσμό που προκύπτει με επικάλυψη p_z - p_z
Δ) ένα δεσμό σ τύπου sp – s και ένα δεσμό π που προκύπτει με επικάλυψη p_z - p_z [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

15. Στο μόριο ενός αλκενίου τι είδους δεσμούς σχηματίζει ένα άτομο C με υβριδισμό sp^2;
Α) 4 π δεσμούς Β) 2 π και 2 σ δεσμούς
Γ) 1 π και 3 σ δεσμούς Δ) 4 σ δεσμούς

16. Να γράψετε πόσοι σ και πόσοι π δεσμοί υπάρχουν σε καθένα από τα παρακάτω μόρια:
α) C_2H_5Cl β) C_2H_4 γ) C_2H_2 [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

17. Δίνεται η οργανική ένωση,



της οποίας τα άτομα C αριθμούνται από 1 έως 4, όπως φαίνεται παραπάνω.
α) Πόσοι δεσμοί σ (σίγμα) και πόσοι δεσμοί π (πι) υπάρχουν στην ένωση;
β) Μεταξύ ποιων ατόμων σχηματίζονται οι π δεσμοί;
γ) Να αναφέρετε τι είδος υβριδικά τροχιακά έχει κάθε άτομο C της ένωσης. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

18. Αλκίνιο διαθέτει 12 σ δεσμούς.
α) i. Πόσους π δεσμούς διαθέτει το αλκίνιο; ii. Ποιος είναι ο μοριακός τύπος του αλκινίου;
β) Ποιοι οι δυνατοί συντακτικοί τύποι του αλκινίου;



ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑ (2)
ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΑΤΟΜΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ
ΘΕΩΡΙΑ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ – ΥΒΡΙΔΙΣΜΟΣ

Θέμα Α

Για τις παρακάτω 7 ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής να γράψετε τον αριθμό της ερώτησης και δίπλα το γράμμα που αντιστοιχεί στη σωστή απάντηση (7 x 3 = 21 μόρια).

Α1. Ποια από τις ακόλουθες μετακινήσεις του ηλεκτρονίου του ατόμου του Η, από μία ενεργειακή στάθμη σε μία άλλη, απαιτεί την απορρόφηση φωτονίου μικρότερης συχνότητας;

Α) από $n = 6$ σε $n = 2$ Β) από $n = 4$ σε $n = 6$

Γ) από $n = 3$ σε $n = 6$ Δ) από $n = 1$ σε $n = 2$

Α2. Το μήκος κύματος κατά de Broglie ενός σωματιδίου είναι:

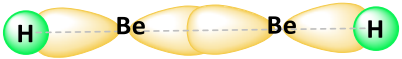
Α) ανεξάρτητο από την κινητική του ενέργεια, K

Β) ανεξάρτητο από την ταχύτητά του, υ

Γ) ανάλογο με την ταχύτητά του και αντιστρόφως ανάλογο με τη μάζα του

Δ) αντιστρόφως ανάλογο με την ορμή του

Α3. Στο σχήμα που ακολουθεί εμφανίζονται οι επικαλύψεις των υβριδικών τροχιακών των ατόμων Be ($Z = 4$) με άτομα Be ή Η ($Z = 1$) που εξηγούν τους σ δεσμούς στο γραμμικό μόριο του BeH_2, σύμφωνα με τη θεωρία δεσμού σθένους.



Με βάση τις πληροφορίες αυτές συμπεραίνουμε ότι:

Α) οι επικαλύψεις που εμφανίζονται στο σχήμα είναι πλευρικές

Β) το μόριο του BeH_2 διαθέτει επιπλέον δύο π δεσμούς που δεν εμφανίζονται στο σχήμα

Γ) ο συνολικός αριθμός των σ δεσμών στο μόριο του BeH_2 είναι πέντε

Δ) τα δύο άτομα Be εμφανίζουν υβριδισμό sp

Α4. Πόσα ηλεκτρόνια του ιόντος $_{30}Zn^{2+}$ στη θεμελιώδη του κατάσταση έχουν $m_\ell = -1$;

Α) 2 Β) 4 Γ) 6 Δ) 8

Α5. Στον περιοδικό πίνακα των στοιχείων, οι ηλεκτρονιακές υποστιβάδες που συμπληρώνονται διαδοχικά στη δεύτερη σειρά των στοιχείων μετάπτωσης (τα στοιχεία μετάπτωσης της 5ης περιόδου), τις λανθανίδες και τις ακτινίδες είναι, αντίστοιχα οι υποστιβάδες:

	2η σειρά στοιχείων μετάπτωσης	Λανθανίδες	Ακτινίδες
Α)	3d	5f	4f
Β)	4d	4f	5f
Γ)	4d	5d	6d
Δ)	5d	4f	5f

Α6. Η χημική εξίσωση που αντιστοιχεί στην ενέργεια πρώτου ιοντισμού για το στοιχείο βρώμιο είναι η εξής:

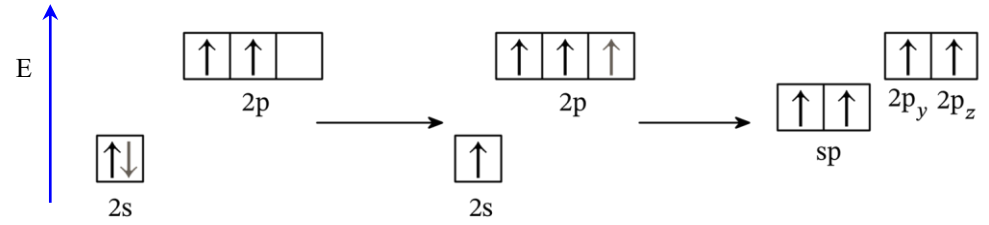
Α) $Br_2(g) + e^- \rightarrow Br_2^-(g)$ Β) $Br(g) \rightarrow Br^+(g) + e^-$

Γ) $Br(g) + e^- \rightarrow Br^-(g)$ Δ) $Br^+(g) + e^- \rightarrow Br(g)$

Α7. Θεωρείστε τα οξείδια μερικών στοιχείων τις 3ης περιόδου του Π.Π., Na_2O, MgO, Al_2O_3, P_4O_{10} και SO_3. Ποια από τις επιλογές Α, Β, Γ ή Δ αποδίδει τον όξινο (Ο), βασικό (Β) ή επαμφοτερίζοντα (Ε) χαρακτήρα των οξειδίων αυτών;

	Na_2O	MgO	Al_2O_3	P_4O_{10}	SO_3
Α)	Ο	Ο	Ε	Β	Β
Β)	Β	Β	Β	Ο	Ο
Γ)	Β	Β	Ε	Ο	Ο
Δ)	Β	Β	Ε	Ε	Ε

Α8. Στο διάγραμμα που ακολουθεί εμφανίζεται η διαδικασία υβριδισμού ενός ατόμου $_6C$ ξεκινώντας από τη θεμελιώδη κατάσταση της στιβάδας σθένους του.



Για τη διαδικασία αυτή δίνονται οι προτάσεις που ακολουθούν.

I. Η ενδιάμεση κατάσταση του ατόμου C αναφέρεται ως προωθημένη κατάσταση.

II. Κατά τον υβριδισμό που περιγράφεται στο σχήμα παράγονται δύο υβριδικά τροχιακά με γραμμική γεωμετρία.

III. Κατά τον υβριδισμό που περιγράφεται στο σχήμα συνδυάστηκαν γραμμικά το ατομικό τροχιακό 2s του C και το τροχιακό $2p_x$ του C.

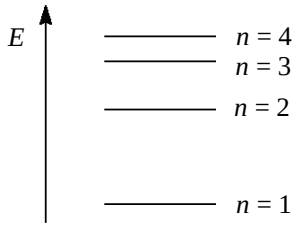
Ποια-ες από τις παραπάνω προτάσεις είναι σωστή-ές;

Α) Μόνο η πρόταση I Β) Μόνο οι προτάσεις I και II

Γ) Μόνο οι προτάσεις I και III Δ) Όλες οι προτάσεις είναι σωστές [4 μόρια]

Θέμα Β

Β1. α) Ποιος είναι ο αριθμός των φασματικών γραμμών <u>εκπομπής</u> που προκύπτουν από ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις μεταξύ των 4 πρώτων ενεργειακών στιβάδων του ατόμου του Η; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας. [3 μόρια]



β) Το ηλεκτρόνιο ενός ατόμου υδρογόνου μεταπίπτει από τη στιβάδα N στη στιβάδα L και στη συνέχεια από την L στην K. Ποια η τιμή του λόγου λ_1/λ_2 των μηκών κύματος λ_1 και λ_2 των παραγόμενων φωτονίων κατά την πρώτη και τη δεύτερη μετάπτωση; [5 μόρια]

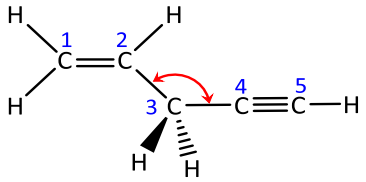
Β2. Ποια από τις ηλεκτρονιακές δομές Α - Δ που ακολουθούν:
Α: $1s^2\ 3s^1$ Β: $1s^2\ 2s^3$ Γ: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4$ Δ: $1s^2\ 2s^2\ 2p_x^2\ 2p_y^0\ 2p_z^0$
α) Αντιβαίνει στην απαγορευτική αρχή του Pauli.
β) Αντιβαίνει στον κανόνα του Hund.
γ) Αντιστοιχεί σε διεγερμένη κατάσταση.
δ) Αντιστοιχεί σε θεμελιώδη κατάσταση. [4 μόρια]

Β3. Το ιόν με φορτίο +2 ενός στοιχείου έχει δομή: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^9$, στη θεμελιώδη κατάσταση.
α) Ποια η ηλεκτρονιακή δομή του ατόμου στη θεμελιώδη κατάσταση;
β) Σε ποια ομάδα, περίοδο και τομέα ανήκει στο στοιχείο; [6 μόρια]

Β4. Να γράψετε την ηλεκτρονιακή δομή, στη θεμελιώδη κατάσταση, των ατόμων των στοιχείων που ακολουθούν. [7 μόρια]
α) Το πρώτο μέλος των ευγενών αερίων.
β) Το στοιχείο του p τομέα με το μικρότερο ατομικό αριθμό.
γ) Το στοιχείο μετάπτωσης με το μικρότερο ατομικό αριθμό.
δ) Το τρίτο μέλος της ομάδας των αλογόνων.
ε) Το στοιχείο της 2ης περιόδου με το μεγαλύτερο αριθμό ασύζευκτων ηλεκτρονίων.
στ) Το αλκάλιο με τη μικρότερη ατομική ακτίνα.
ζ) Το στοιχείο της 4ης περιόδου του οποίου το δισθενές κατιόν διαθέτει 5 μονήρη ηλεκτρόνια.

Θέμα Γ

Γ1. Δίνεται η παρακάτω οργανική ένωση.

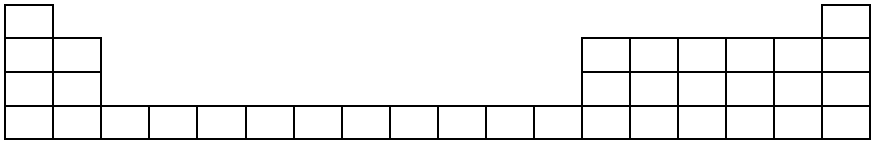


α) Πόσοι δεσμοί σ (σίγμα) και πόσοι δεσμοί π (πι) υπάρχουν στην ένωση;
β) Μεταξύ ποιων ατόμων σχηματίζονται οι π δεσμοί;
γ) Ποιο το είδος των υβριδικών τροχιακών που παρουσιάζει κάθε άτομο C της ένωσης;
δ) Ποια είναι η τιμή της γωνίας που εμφανίζεται στο σχήμα; 10 μόρια

Γ2. α) Πόσα στοιχεία, στη θεμελιώδη κατάσταση των ατόμων τους, διαθέτουν 2 μονήρη ηλεκτρόνια στη στιβάδα M και ποιοι είναι οι ατομικοί τους αριθμοί;
β) Ένα από τα στοιχεία αυτά (X) ανήκει στην 16η ομάδα (VIA) του περιοδικού πίνακα. Ποιος είναι ο ατομικός αριθμός του στοιχείου Α που ανήκει στην ίδια ομάδα με το X και διαθέτει μεγαλύτερη E_{i1} από το X;
γ) i. Ποιος ο ατομικός αριθμός ενός άλλου στοιχείου (Y) που ανήκει στα ευγενή αέρια της ίδιας περιόδου με το στοιχείο X και έχει μεγαλύτερη τιμή ενέργειας πρώτου ιοντισμού (E_{i1}) από το στοιχείο X;
ii. Να συγκρίνετε την ατομική ακτίνα του X με αυτή του Y.
Να αιτιολογήσετε τις απαντήσεις σας. [15 μόρια]

Θέμα Δ

Δ1. i. Να τοποθετήσετε τα στοιχεία: $_{2}He$, $_{9}F$, $_{11}Na$, $_{14}Si$, $_{15}P$, $_{17}Cl$ και $_{19}K$ στο παρακάτω τμήμα του περιοδικού πίνακα. [3 μόρια]



ii. Να αντιστοιχήσετε τα παραπάνω στοιχεία με τις ενέργειες πρώτου ιοντισμού τους, σύμφωνα με τον πίνακα που ακολουθεί: [7 μόρια]

	Στοιχεία		**E_{i1} (kJ·mol^{-1})**
Α.	He	1.	419
Β.	F	2.	496
Γ.	Na	3.	786
Δ.	Si	4.	1012
Ε.	P	5.	1251
ΣΤ.	Cl	6.	1681
Ζ.	K	7.	2372

Δ2. Ένα από τα στοιχεία αυτά ανήκει στην 3η περίοδο και έχει τις εξής τιμές για τις διαδοχικές ενέργειες ιοντισμού $E_{i2} = 1577$ kJ·mol^{-1}, $E_{i3} = 3228$ kJ·mol^{-1}, $E_{i4} = 4354$ kJ·mol^{-1} και $E_{i5} = 16.100$ kJ·mol^{-1}. Να προβλέψετε ποιο μπορεί να είναι το στοιχείο αυτό και να αιτιολογήσετε σύντομα την επιλογή σας. [4 μόρια]

Δ3. Να αντιστοιχήσετε τα ίδια στοιχεία με τις τιμές των ατομικών τους ακτίνων (σε Å) σύμφωνα με τον πίνακα που ακολουθεί: [7 μόρια]

	Στοιχεία		**Ατομικές ακτίνες (σε Å)**
Α.	He	1.	0,57
Β.	F	2.	1,66
Γ.	Na	3.	1,11
Δ.	Si	4.	1,07
Ε.	P	5.	1,02
ΣΤ.	Cl	6.	2,03
Ζ.	K	7.	0,28

Δ4. i. Ποιο από τα παραπάνω στοιχεία προβλέπετε να σχηματίζει ιόν του τύπου X^{3-} με ηλεκτρονιακή δομή ευγενούς αερίου; Να γράψετε την ηλεκτρονιακή δομή του ιόντος αυτού.
ii. Να συγκρίνετε τις ιοντικές ακτίνες των ιόντων, F^-, Na^+ και Si^{4+}. [4 μόρια]

.....

.....

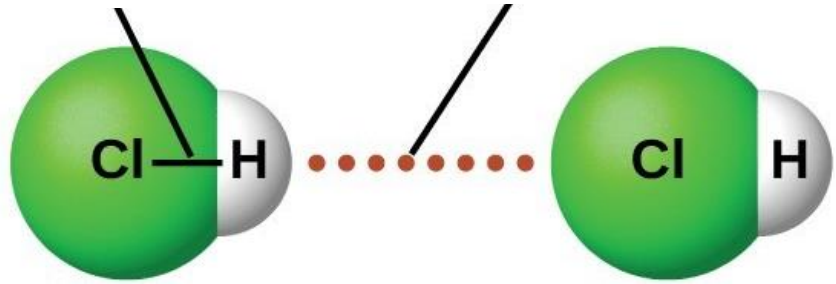
.....

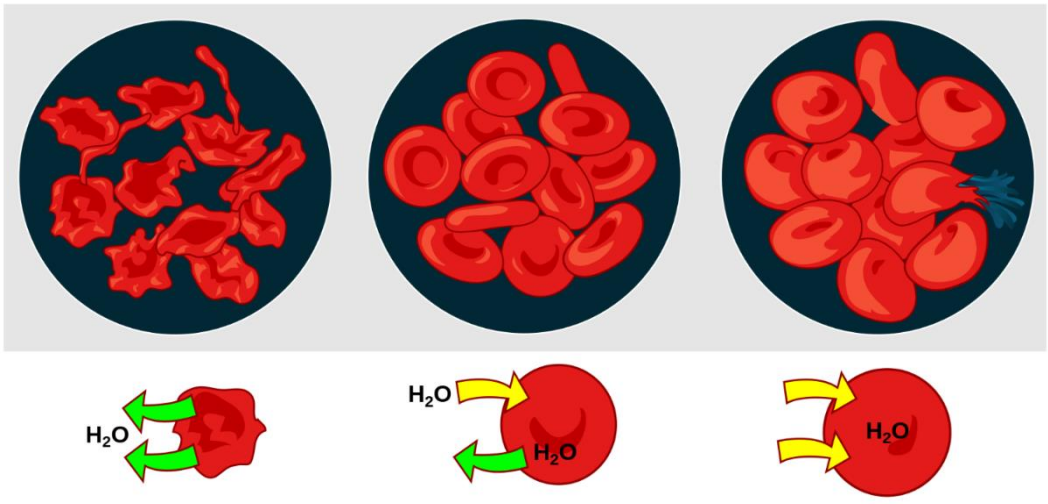
.....

Διαμοριακές Δυνάμεις – Ώσμωση

Ενδομοριακή δύναμη
(ισχυρή)

Διαμοριακή δύναμη
(ασθενής)





«Πέρα από τη μοριακή χημεία που βασίζεται στον ομοιοπολικό δεσμό βρίσκεται η υπερμοριακή χημεία που προσπαθεί να εξηγήσει τους διαμοριακούς δεσμούς.»
Jean-Marie Lehn, βραβείο Νόμπελ Χημείας 1987.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

Διαμοριακές Δυνάμεις

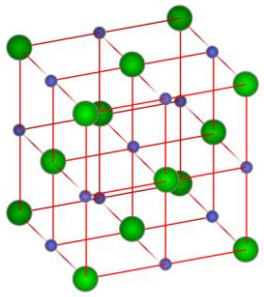
ΘΕΜΑΤΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Οι χημικοί δεσμοί

Οι χημικοί δεσμοί περιγράφουν τον τρόπο σύνδεσης των σωματιδίων σε μια χημική ένωση και διακρίνονται στις εξής δύο βασικές κατηγορίες: α) στον ιοντικό (ή ετεροπολικό) δεσμό και β) στον ομοιοπολικό δεσμό (πολικό ή μη πολικό).

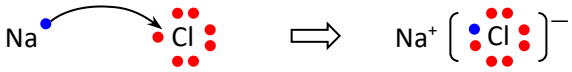
Κανόνας της οκτάδας: Τα άτομα έχουν την τάση να συμπληρώσουν τη στιβάδα σθένους τους με οκτώ ηλεκτρόνια (εκτός αν είναι η στιβάδα Κ, που συμπληρώνεται με δύο ηλεκτρόνια), ώστε να αποκτήσουν τη δομή ευγενούς αερίου.

Ο **ιοντικός (ετεροπολικός) δεσμός** προκύπτει με τη μεταφορά ηλεκτρονίων από ένα μέταλλο σε ένα αμέταλλο με στόχο την απόκτηση δομής ευγενούς αερίου στην εξωτερική στιβάδα (κανόνας της οκτάδας). Η διαδικασία αυτή έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό αντίθετα φορτισμένων ιόντων (κατιόντων και ανιόντων) που συνδέονται μεταξύ τους με ηλεκτροστατικές δυνάμεις (δυνάμεις Coulomb).



Κρυσταλλικό πλέγμα NaCl

Περίπτωση NaCl. Το Na είναι μέταλλο της 1ης ομάδας του Περιοδικού Πίνακα με ένα ηλεκτρόνιο στην εξωτερική στιβάδα, ενώ το Cl είναι αμέταλλο της 17ης ομάδας με επτά ηλεκτρόνια στην εξωτερική στιβάδα:



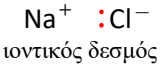
Ο δεσμός στην περίπτωση αυτή δεν αντιστοιχεί στο σχηματισμό μορίων, καθόσον οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις δεν περιορίζονται μόνο μεταξύ ενός συγκεκριμένου ιόντος Na^+ και ενός ιόντος Cl^-, αλλά ασκούνται προς όλες τις κατευθύνσεις, σχηματίζοντας μία τρισδιάστατη επαναλαμβανόμενη διάταξη (ηλεκτρικά ουδέτερο κρυσταλλικό πλέγμα).



μη πολικός
ομοιοπολικός δεσμός



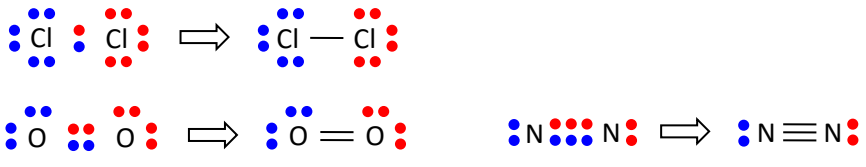
πολικός
ομοιοπολικός δεσμός



ιοντικός δεσμός

Το είδος του δεσμού καθορίζεται από τη διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ των δύο ατόμων που συνδέονται.

Ο **ομοιοπολικός δεσμός**, σε αντίθεση με τον ιοντικό δεσμό, οδηγεί στο σχηματισμό «ανεξάρτητων» σωματιδίων, των μορίων. Αυτό γίνεται με αμοιβαία συνεισφορά μονήρων (μοναχικών) ηλεκτρονίων μεταξύ αμετάλλων, με στόχο και πάλι την απόκτηση δομής ευγενούς αερίου. Σχηματίζονται έτσι 1, 2 ή και 3 κοινά ζεύγη ηλεκτρονίων μεταξύ των ατόμων (απλός, διπλός ή και τριπλός ομοιοπολικός δεσμός, αντίστοιχα):



Σε μόρια όπως το Cl_2 (το H_2, το F_2 κτλ.) τα δύο άτομα συνδέονται με απλό ομοιοπολικό δεσμό διαθέτοντας ένα κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων. Τα δύο άτομα Cl έχουν προφανώς την ίδια ηλεκτραρνητικότητα, με αποτέλεσμα το ηλεκτρονιακό νέφος να κατανέμεται ομοιόμορφα ανάμεσα στους πυρήνες των δύο ατόμων. Στην περίπτωση αυτή ο ομοιοπολικός δεσμός χαρακτηρίζεται ως μη πολικός ομοιοπολικός δεσμός.

Τα ηλεκτρόνια ενός δεσμού δεν παραμένουν σε σταθερή απόσταση από τους δύο πυρήνες, παρά μόνο κατά μέσο όρο. Για το λόγο αυτό είναι καλύτερα να αναφερόμαστε στον όρο ηλεκτρονιακό νέφος.

Στο μόριο του HCl, όμως, το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων είναι μετατοπισμένο προς την πλευρά του πιο ηλεκτραρνητικού ατόμου Cl, με αποτέλεσμα αυτό να εμφανίζει μικρή «περίσσεια» αρνητικού φορτίου (δ^-). Αντίστοιχα, στο άτομο του H εμφανίζεται μικρή «περίσσεια» θετικού φορτίου (δ^+):

$$H^{\delta+} — Cl^{\delta-}$$

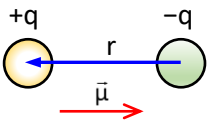
Ηλεκτραρνητικότητα (σύμβολα *EN* ή χ) προτάθηκε από τον Linus Pauling το 1932 και αποτελεί το μέτρο της ικανότητας ενός ατόμου να έλκει το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων όταν ενώνεται με άλλο άτομο. Το πιο ηλεκτραρνητικό στοιχείο είναι το **F**, ακολουθούμενο από το **O** και το **Cl** με το **N**. Γενικά τα περισσότερο ηλεκτραρνητικά στοιχεία βρίσκονται επάνω και δεξιά στο περιοδικό πίνακα (εξαιρούνται τα ευγενή αέρια).

Ο ομοιοπολικός δεσμός σε τέτοιες περιπτώσεις χαρακτηρίζεται ως πολικός (ή πολωμένος) ομοιοπολικός δεσμός και το μόριο του HCl χαρακτηρίζεται ως δίπολο μόριο.

2. Δίπολα μόρια - Διπολική ροπή

Στο μόριο του HCl εμφανίζεται, λοιπόν, ένας θετικός (δ^+) και ένας αρνητικός πόλος (δ^-). Για το λόγο αυτό το μόριο χαρακτηρίζεται ως ηλεκτρικό δίπολο καθώς αντιστοιχεί σε ένα θετικό και ένα αρνητικό φορτίο ίσου μέτρου, σε ορισμένη μεταξύ τους απόσταση *r*. Μέτρο της πολικότητας ενός μορίου αποτελεί η διπολική ροπή (μ), ένα διανυσματικό μέγεθος από το θετικό προς το αρνητικό κέντρο, το μέτρο του οποίου δίνεται από τη σχέση:

$$\mu = \delta \cdot r$$

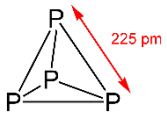


Ηλεκτρικό δίπολο. Η μονάδα της διπολικής ροπής στο SI είναι το 1 C·m (Coulomb επί μέτρα). Η συνηθισμένη όμως μονάδα διπολικής ροπής των μορίων είναι το 1 D (Debye) = $3{,}34 \cdot 10^{-30}$ C·m.
Συμβατικά η διπολική ροπή περιγράφεται με φορά από το αρνητικό προς το θετικό φορτίο αν και στους χημικούς δεσμούς προτιμάται παραδοσιακά το αντίθετο διάνυσμα.

όπου δ το μερικό φορτίο (δ^+ ή δ^-) και *r* η απόσταση μεταξύ των δύο μερικών φορτίων (πόλων).

Θεωρούμε τώρα τα διατομικά μόρια, δηλαδή αυτά που αποτελούνται από δύο μόνο άτομα. Αν τα άτομα αυτά είναι του ίδιου στοιχείου, η ηλεκτραρνητικότητα θα είναι ίδια με αποτέλεσμα ο δεσμός να είναι μη πολικός, η διπολική ροπή να είναι μηδέν και το μόριο να χαρακτηρίζεται μη πολικό (ή άπολο μόριο). Για παράδειγμα το O_2, το Cl_2 κτλ. χαρακτηρίζονται ως μη πολικά μόρια ($\mu = 0$). Αν όμως το διατομικό μόριο αποτελείται από διαφορετικά στοιχεία (με διαφορετική ηλεκτραρνητικότητα), τότε το μόριο χαρακτηρίζεται ως πολικό. Μάλιστα είναι τόσο περισσότερο πολικό, όσο η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ των δύο ατόμων είναι μεγαλύτερη καθώς η διπολική ροπή στα διατομικά μόρια είναι κατά προσέγγιση ανάλογη με τη διαφορά ηλεκτραρνητικότητας ανάμεσα στα δύο άτομα που απαρτίζουν το δεσμό:





Το μόριο του τετραφωσφόρου (P_4) είναι ή όχι δίπολο μόριο;

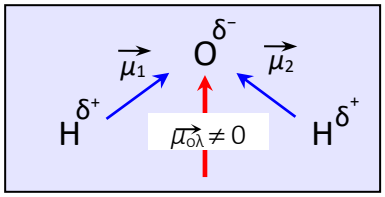
Σε ένα πολυατομικό μόριο (τριατομικό, τετρατομικό κτλ.) εμφανίζονται περισσότεροι από ένας ομοιοπολικοί δεσμοί. Κάθε δεσμός (ανεξάρτητα αν είναι απλός, διπλός ή και τριπλός) παράγει μία διπολική ροπή. Η ολική διπολική ροπή καθορίζεται από το διανυσματικό άθροισμα όλων των επιμέρους διπολικών ροπών. Έτσι, στα πολυατομικά μόρια για την εμφάνιση ή όχι της διπολικής ροπής παίζει ρόλο και η γεωμετρία του μορίου.

Στα πολικά μόρια προκαλείται εσωτερικός διαχωρισμός φορτίων και για το λόγο αυτό εμφανίζεται διπολική ροπή.

CO_2	HI	H_2O
$\mu = 0$	$\mu = 0{,}38$ D	$\mu = 1{,}84$ D
άπολο μόριο	λίγο πολικό μόριο	πολικό μόριο

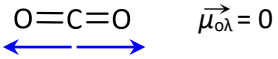
Παραδείγματα πολυατομικών μορίων

1) Το μόριο του νερού είναι ένα τριατομικό μη γραμμικό μόριο στο οποίο η γωνία Η–Ο–Η είναι περίπου 105°. Καθώς οι δεσμοί Ο–Η είναι πολικοί, οι δύο επιμέρους διπολικές ροπές δίνουν διανυσματικό άθροισμα $\mu_{ολ} \neq 0$, με αποτέλεσμα το μόριο να εμφανίζεται ως δίπολο:



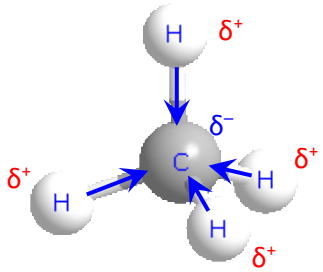
Δε μπορείτε να ξέρετε τη γεωμετρία κάθε μορίου. Θα περιοριστείτε σε αυτά που θα αναφέρουμε!

2) Αντίθετα με το μόριο του νερού, το μόριο του CO_2 έχει γραμμική γεωμετρία. Έτσι, αν και διαθέτει δύο (διπλούς) πολωμένους ομοιοπολικούς δεσμούς παρουσιάζει μηδενική διπολική ροπή (μη δίπολο μόριο):

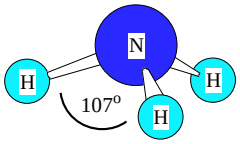


Η **διπολική ροπή** ενός μορίου εξαρτάται από τη διαφορά ηλεκτραρνητικότητας ανάμεσα στα άτομα του δεσμού καθώς και τη γεωμετρία του μορίου.
Έτσι, υπάρχουν μόρια, όπως του CO_2, που ενώ έχουν πολωμένους δεσμούς δεν εμφανίζουν διπολική ροπή καθώς οι επιμέρους διπολικές ροπές αλληλοαναιρούνται (δίνουν διανυσματικό άθροισμα ίσο με το 0).

3) Στο μεθάνιο (CH_4) υπάρχουν 4 πολωμένοι ομοιοπολικοί δεσμοί C–H σε σχήμα τετραέδρου (ο C είναι λίγο πιο ηλεκτραρνητικός από το H), αλλά το μόριο εμφανίζεται άπολο καθώς, λόγω συμμετρίας του μορίου, η συνολική διπολική ροπή είναι μηδέν:



$\vec{\mu}_{ολ} = 0$

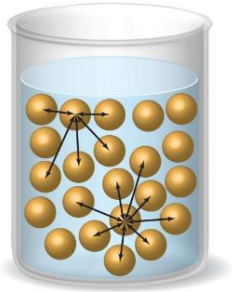


Η ερώτηση της ημέρας: Το μόριο της αμμωνίας (NH_3) είναι ή όχι δίπολο μόριο;

Γενικά, όλοι οι **υδρογονάνθρακες** (ενώσεις που αποτελούνται αποκλειστικά από άνθρακα και υδρογόνο) είναι **μη πολικά** μόρια ή μόρια με πολύ μικρή διπολική ροπή.

Στιγμιαία δίπολα

Υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου που δημιουργείται από το ένα ιόν ή από ένα μόνιμο δίπολο μόριο, το ηλεκτρονιακό νέφος ενός διπλανού μη μόνιμου διπόλου μορίου μπορεί να διαταραχθεί στιγμιαία με αποτέλεσμα την παροδική εμφάνιση (επαγόμενης) διπολικής ροπής. Η έκταση της διαταραχής εξαρτάται από το μέγεθος του ηλεκτρονιακού νέφους του μη διπόλου μορίου. Στις περιπτώσεις αυτές μιλάμε για στιγμιαία δίπολα στα οποία δεν εμφανίζεται μόνιμη διπολική ροπή.



3. Διαμοριακές δυνάμεις

Οι χημικοί δεσμοί συγκρατούν τα άτομα σε ένα μόριο. Αλλά ποιες δυνάμεις συγκρατούν τα μόρια μεταξύ τους;

Ας παρακολουθήσουμε ένα υγρό σώμα σε ανοικτό δοχείο. Στην υγρή φάση θα πρέπει να υπάρχουν κάποιες δυνάμεις που συγκρατούν (περιορίζουν) τα μόρια κάτω από την επιφάνεια του υγρού. Οι δυνάμεις αυτές λέγονται διαμοριακές και απαιτούν ενέργεια (π.χ. θερμική) για να διασπαστούν.

Οι διαμοριακές δυνάμεις είναι ελκτικές δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσης που επενεργούν μεταξύ μορίων ή και μεταξύ διαφορετικών περιοχών ενός μεγαλομορίου (π.χ. μιας πρωτεΐνης). Οι δυνάμεις αυτές αντιμάχονται τη θερμική κίνηση των μορίων που τείνουν να απομακρύνουν τα μόρια μεταξύ τους και ο συνδυασμός τους καθορίζει τη φυσική κατάσταση του σώματος (στερεό, υγρό ή αέριο). Με την αύξηση της θερμοκρασίας τα μόρια του υγρού προσλαμβάνουν ενέργεια και μεταβαίνουν στην αέρια φάση (με το φαινόμενο της εξάτμισης) στην οποία τα μόρια ελάχιστα αλληλοεπιδρούν μεταξύ τους.

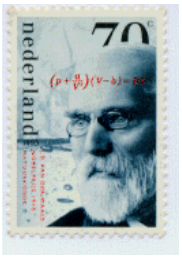
Οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις ανήκουν στις ηλεκτρομαγνητικές.

Οι διαμοριακές δυνάμεις μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις βασικές κατηγορίες:

- Δυνάμεις διασποράς ή δυνάμεις London
- Δυνάμεις διπόλου - διπόλου
- Δεσμός υδρογόνου

→ δυνάμεις van der Waals

ΙΣΧΥΣ



J.D. van der Waals (1837-1923). Ολλανδός φυσικός. Τιμήθηκε με το βραβείο Νόμπελ Φυσικής το 1910. Το 1873 θεώρησε την ύπαρξη των διαμοριακών δυνάμεων για να εξηγήσει τις αποκλίσεις των πραγματικών αερίων από την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων. Για το λόγο αυτό οι διαμοριακές δυνάμεις διπόλου - διπόλου, διπόλου - μη διπόλου και μη διπόλων μορίων αναφέρονται γενικώς ως δυνάμεις van der Waals.

Οι δύο πρώτες από τις παραπάνω κατηγορίες διαμοριακών δυνάμεων (δυνάμεις διασποράς ή London και δυνάμεις διπόλου - διπόλου) αλλά και οι δυνάμεις διπόλου - μη διπόλου χαρακτηρίζονται ως **δεσμοί van der Waals**, ενώ ο δεσμός υδρογόνου εντάσσεται σε ξεχωριστή κατηγορία λόγω της ισχύος του αλλά και της ειδικής του σημασίας.

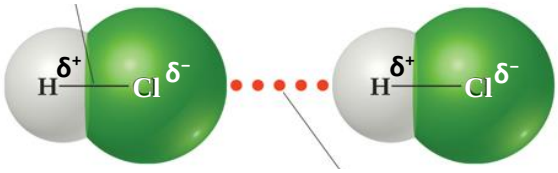
Οι διαμοριακές δυνάμεις παίζουν σημαντικό ρόλο στις φυσικές ιδιότητες ενός σώματος, π.χ. στο σημείο βρασμού, στο ιξώδες (δυσκολία ροής ενός υγρού) κτλ. Γενικά, η αύξηση της ισχύος των διαμοριακών δυνάμεων έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του σημείου βρασμού του, δηλαδή ένα σώμα σε αέρια κατάσταση υγροποιείται «ευκολότερα».

4. Δυνάμεις διπόλου - διπόλου

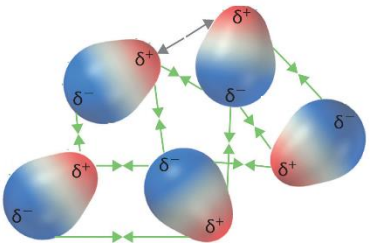
Όταν δύο πολικά μόρια πλησιάζουν αρκετά μεταξύ τους με κατάλληλο προσανατολισμό αναπτύσσεται μία ελκτική δύναμη ηλεκτροστατικής φύσης μεταξύ των ετερώνυμων φορτισμένων άκρων, του θετικού πόλου του ενός και του αρνητικού πόλου του άλλου. Έτσι το σύστημα των δύο μορίων αποκτά μικρότερη ενέργεια και άρα μεγαλύτερη σταθερότητα. Ας δούμε σχηματικά τις διαμοριακές δυνάμεις διπόλου - διπόλου για την περίπτωση του HCl (οι διαμοριακές δυνάμεις έχουν σημαντικά μικρότερη ισχύ από τον ομοιοπολικό δεσμό που αναπτύσσεται μεταξύ των ατόμων H και Cl):

Ο διμεθυλαιθέρας (CH_3OCH_3) είναι ένα ελάχιστα πολικό μόριο (μ = 1,3 D) με M_r = 46 και σημείο βρασμού −25°C. Στο αιθανονιτρίλιο (CH_3CN, M_r = 41) η διπολική ροπή είναι αρκετά πιο μεγάλη (μ = 3,9 D). Στην ένωση αυτή οι δυνάμεις διπόλου - διπόλου είναι πολύ μεγαλύτερες και το σημείο βρασμού ανεβαίνει (θεαματικά) στους 82°C.

ομοιοπολικός δεσμός (ισχυρός)



δυνάμεις διπόλου - διπόλου (ασθενείς)

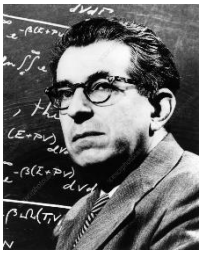


Οι δυνάμεις διπόλου - διπόλου αναφέρονται και ως δυνάμεις Keesom προς τιμή του Ολλανδού φυσικού Willem Hendrik Keesom (1876-1956) που έκανε τη μαθηματική περιγραφή των δεσμών αυτών το 1921.

Ο ομοιοπολικός δεσμός είναι ενδομοριακός και αρκετά ισχυρός. Οι δυνάμεις διπόλου - διπόλου είναι διαμοριακές και αρκετά ασθενέστερες. Με τη μετάβαση από την υγρή στην αέρια φάση, οι διαμοριακοί δεσμοί εξασθενίζουν σημαντικά, ο ενδομοριακός (ομοιοπολικός) δεσμός, όμως, παραμένει άθικτος.

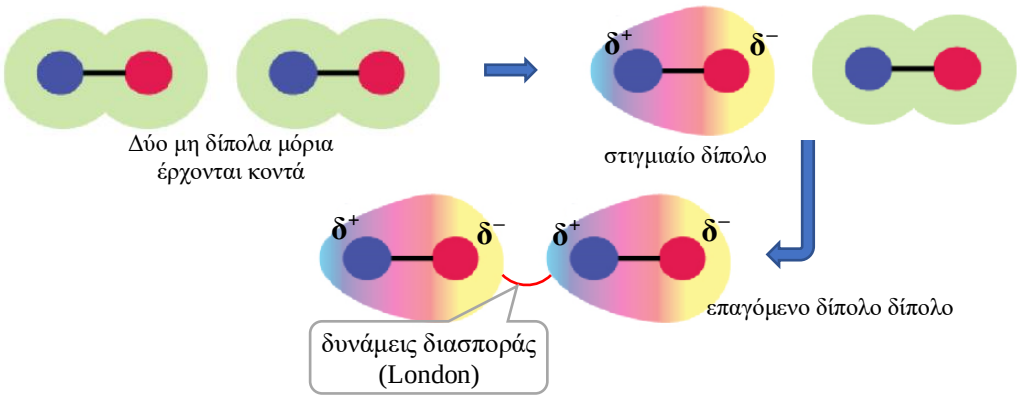
Οι διαμοριακές αυτές δυνάμεις στο μόριο του HCl χαρακτηρίζονται ως δυνάμεις διπόλου - διπόλου και η ισχύς τους εξαρτάται γενικά από τη διπολική ροπή (μ) του μορίου.

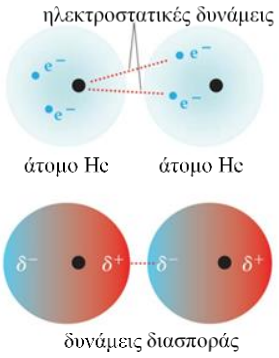
5. Δυνάμεις διασποράς ή δυνάμεις London



Fritz Wolfgang London. Γερμανός φυσικός, γεννημένος το 1900 στο Breslau που τώρα είναι στην Πολωνία. Μετανάστευσε στην Αμερική το 1939 και έγινε Αμερικανός πολίτης. Ασχολήθηκε με τη θεωρητική φυσική, αλλά και με θέματα χημείας. Πέθανε στην Αμερική το 1954.

Πρόκειται για ασθενείς δυνάμεις που αναπτύσσονται κυρίως μεταξύ μη διπόλων μορίων (ή και μεταξύ ατόμων), στα οποία δεν εμφανίζεται μόνιμη διπολική ροπή. Εξηγούνται με τη θεώρηση του στιγμιαίου διπόλου, που οφείλεται στην παροδική ανισοκατανομή του ηλεκτρονιακού νέφους ενός μη διπόλου μορίου (ή και ατόμου) προς το ένα άκρο του. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μετατροπή ενός διπλανού μη διπόλου μορίου σε δίπολο (επαγόμενο δίπολο). Οι δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των στιγμιαίων αυτών διπόλων ονομάζονται δυνάμεις διασποράς (γιατί δεν έχουν μία ορισμένη κατεύθυνση) ή δυνάμεις London και εξηγούν την ύπαρξη της υγρής κατάστασης σε ενώσεις που αποτελούνται από μη δίπολα μόρια ή και άτομα.





Ανισοκατανομή του ηλεκτρονιακού νέφους σε δύο άτομα He (στιγμιαία δίπολα) που οδηγεί στο σχηματισμό δυνάμεων διασποράς (London).

Πρέπει να σημειωθεί ότι οι δυνάμεις διασποράς (London) εμφανίζονται σε όλα τα μόρια, ανεξάρτητα αν είναι δίπολα ή όχι, καθώς σχετίζονται με τον αριθμό των ηλεκτρονίων τους. Εμφανίζονται όμως κατ' αποκλειστικότητα μεταξύ μη πολικών μορίων.

Εφαρμογή 1

Τα μόρια των διατομικών στοιχείων, π.χ. H_2, O_2, N_2, αλλά και τα άτομα των ευγενών αερίων (He, Ne, Ar κτλ.) υγροποιούνται πολύ δύσκολα. Πως εξηγείται το γεγονός αυτό;

Όλα τα παραπάνω στοιχεία αποτελούνται από μη δίπολα μόρια ($\mu = 0$) και οι διαμοριακές τους δυνάμεις είναι αποκλειστικά δυνάμεις διασποράς ή London που είναι πολύ ασθενείς. Επομένως έχουν χαμηλά σημεία βρασμού και υγροποιούνται δύσκολα.

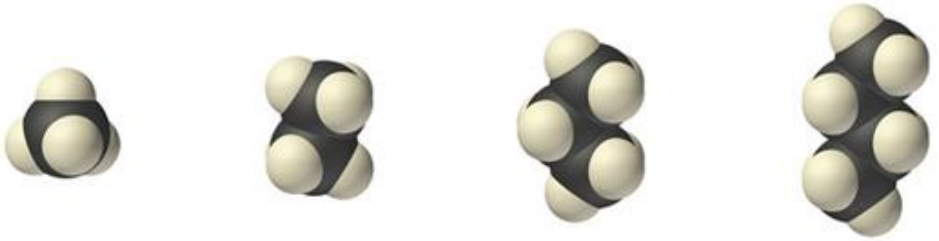
Η ισχύς των δυνάμεων διασποράς εξαρτάται από:

1) Τη σχετική μοριακή μάζα (M_r). Η δυνατότητα σχηματισμού στιγμιαίου διπόλου σε ένα μη δίπολα μόρια αυξάνεται με το μέγεθος του μορίου (αύξηση της σχετικής μοριακής μάζας, M_r), με αποτέλεσμα την αύξηση των δυνάμεων διασποράς και τελικά την αύξηση στο σημείο βρασμού του στοιχείου ή της χημικής ένωσης:

Αλογόνα	M_r	Σημεία βρασμού (°C)
F_2	38	−188
Cl_2	71	−35
Br_2	160	+59
I_2	254	+184

Εφαρμογή 2

Δίνονται τα σημεία βρασμού του μεθανίου (CH_4), του αιθανίου (CH_3CH_3), του προπανίου ($CH_3CH_2CH_3$) και του βουτανίου ($CH_3CH_2CH_2CH_3$).



μεθάνιο	αιθάνιο	προπάνιο	βουτάνιο
CH_4	CH_3CH_3	$CH_3CH_2CH_3$	$CH_3CH_2CH_2CH_3$
σ.β. −161,5°C	σ.β. −88,6°C	σ.β. −42,1°C	σ.β. −0,5°C

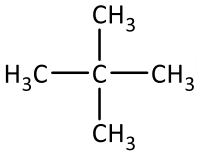
Να εξηγήσετε τις σχετικές τιμές των σημείων βρασμού των παραπάνω υδρογονανθράκων.

Οι παραπάνω ενώσεις είναι υδρογονάνθρακες και επομένως είναι μη πολικές ενώσεις οπότε διαμοριακά εμφανίζονται δυνάμεις διασποράς. Από το CH_4 προς το $CH_3CH_2CH_2CH_3$ αυξάνεται η σχετική μοριακή μάζα και επομένως αυξάνεται και η ισχύς των δυνάμεων αυτών με τελικό αποτέλεσμα την αύξηση του σημείου βρασμού των ενώσεων.

2) Από το σχήμα του μορίου. Ας δούμε ένα παράδειγμα. Το βουτάνιο έχει την ίδια μοριακή μάζα με το μεθυλοπροπάνιο (M_r = 58). Και οι δύο είναι μη πολικές ενώσεις και μεταξύ των μορίων τους εμφανίζονται δυνάμεις διασποράς. Τα σημεία βρασμού τους, όμως, διαφέρουν αισθητά (0°C έναντι −12°C). Γιατί;

Γενικά, τα πιο «γραμμικά» μη πολικά μόρια (δηλαδή χωρίς ή με λιγότερες διακλαδώσεις στο συντακτικό τους τύπο) έχουν μεγαλύτερη επιφάνεια «επαφής» μεταξύ των μορίων, με αποτέλεσμα να αναπτύσσονται ισχυρότερες δυνάμεις διασποράς, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα μεγαλύτερα σημεία βρασμού.

$CH_3CH_2CH_2CH_3$
βουτάνιο (M_r = 58),



μεθυλοπροπάνιο (M_r = 58)

Ας δούμε και ένα άλλο παράδειγμα: το σημείο βρασμού του πεντανίου συγκριτικά με το σημείο βρασμού του ισομερούς του 2,2-διμεθυλοπροπανίου.

Το πεντάνιο ($CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$, δεξιά στο σχήμα) είναι ένα μάλλον γραμμικό μόριο, σε αντίθεση με το 2,2-διμεθυλοπροπάνιο (αριστερά στο σχήμα), το οποίο παρουσιάζεται μάλλον σφαιρικό. Και τα δύο μόρια έχουν την ίδια σχετική μοριακή μάζα (M_r = 72), όμως το πεντάνιο έχει μεγαλύτερο σημείο βρασμού (36°C έναντι 10°C), λόγω ισχυρότερων δυνάμεων διασποράς.

Αναφέρουμε ξανά ότι δυνάμεις διασποράς αναπτύσσονται και στην περίπτωση πολικών μορίων στα οποία όμως συνήθως υπερτερούν οι ισχυρότερες δυνάμεις διπόλου - διπόλου.

Εφαρμογή 3

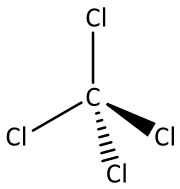
Τα αέρια NO και O_2 έχουν παραπλήσιες μοριακές μάζες, αλλά παρουσιάζουν σημαντική διαφορά στα σημεία βρασμού τους (−152°C έναντι −183°C, αντίστοιχα). Να δώσετε μία εξήγηση για αυτή τη διαφορά.

Το Cl_2 είναι μη πολικό μόριο, ενώ το HCl είναι πολικό. Θα περιμέναμε, λοιπόν, το HCl να έχει μεγαλύτερο σ.β. από το Cl_2, πράγμα που δε συμβαίνει καθώς το HCl έχει σ.β.= −85°C ενώ το Cl_2 έχει σ.β.= −35°C). Το γεγονός αυτό εξηγείται από τη μεγάλη διαφορά στα μεγέθη των μορίων (M_r Cl_2 = 71, M_r HCl = 36,5) με αποτέλεσμα μεγάλες διαφορές στις δυνάμεις διασποράς οι οποίες και υπερκαλύπτουν τις δυνάμεις διπόλου - διπόλου!

Τα δύο μόρια έχουν παρόμοιες σχετικές μοριακές μάζες (32 και 30 αντίστοιχα), όμως το NO είναι πολικό μόριο, ενώ το O_2 μη πολικό. Επομένως, στο NO εμφανίζονται δυνάμεις διπόλου - διπόλου, ενώ στο O_2 οι αρκετά πιο ασθενείς δυνάμεις διασποράς, γι' αυτό και το τελευταίο έχει μικρότερο σημείο βρασμού.

Εφαρμογή 4

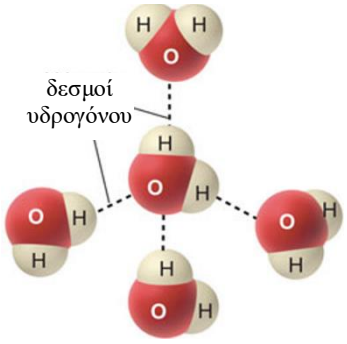
Το $CHCl_3$ (χλωροφόρμιο) και ο CCl_4 (τετραχλωράνθρακας) είναι δύο υγρά σώματα με σχετικές μοριακές μάζες 118,5 και 156, αντίστοιχα. Τα σημεία βρασμού τους είναι 61°C και 77°C, αντίστοιχα. Να δώσετε μία εξήγηση για αυτή τη διαφορά.



Το $CHCl_3$ είναι πολικό μόριο, λόγω της σημαντικής ηλεκτραρνητικότητας των ατόμων Cl και διαμοριακά αναπτύσσονται οι σχετικά ισχυρές δυνάμεις διπόλου - διπόλου.

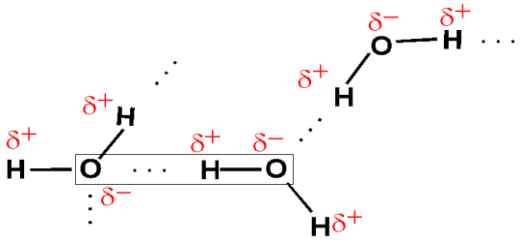
Από την άλλη πλευρά, το CCl_4 είναι ένα τετραεδρικό μη πολικό μόριο, αν και διαθέτει τέσσερις πολωμένους ομοιοπολικούς δεσμούς, καθώς οι διπολικές ροπές αλληλοαναιρούνται (όπως π.χ. στο CH_4) με αποτέλεσμα μεταξύ των μορίων του να αναπτύσσονται δυνάμεις διασποράς που γενικά είναι ασθενέστερες. Γιατί, παρόλα αυτά έχει μεγαλύτερο σημείο βρασμού; Το CCl_4 έχει σημαντικά μεγαλύτερη σχετική μοριακή μάζα με αρκετά περισσότερα ηλεκτρόνια στο μόριό του. Οι δυνάμεις διασποράς παρουσιάζονται αυξημένες και υπερκαλύπτουν τη διαφορά σε σχέση με τις δυνάμεις διπόλου - διπόλου.

6. Δεσμός υδρογόνου



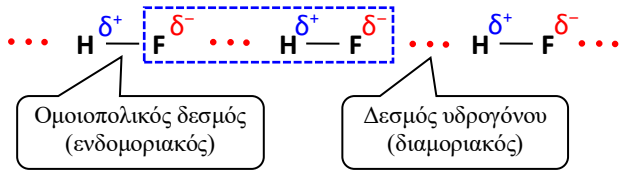
Σε στερεή κατάσταση κάθε μόριο H_2O σχηματίζει 4 δεσμούς υδρογόνου με διπλανά μόρια νερού.

Η ιδιαιτερότητα στις ιδιότητες του H_2O οφείλεται βασικά στο είδος των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων που εμφανίζει. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές αναπτύσσονται μεταξύ του ατόμου Η ενός μορίου H_2O και του ατόμου Ο διπλανού μορίου H_2O, έχουν δε την ικανότητα να επεκτείνονται και σε περισσότερα μόρια σχηματίζοντας «δίκτυο». Ο διαμοριακός αυτός δεσμός ονομάζεται δεσμός ή γέφυρα υδρογόνου, είναι ηλεκτροστατικής φύσης και συμβολίζεται με τρεις τελείες ανάμεσα στα μόρια H_2O που τον σχηματίζουν:



Ο (διαμοριακός) δεσμός υδρογόνου εμφανίζεται και σε άλλες περιπτώσεις, γενικότερα δε σε μόρια στα οποία άτομο Η είναι ομοιοπολικά ενωμένο με άτομο F, O ή N (ισχυρά ηλεκτραρνητικά άτομα με μικρό μέγεθος).

Τα άτομα αυτά έλκουν σε σημαντικό βαθμό προς το μέρος του το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων του δεσμού και το $H^{\delta+}$ που προκύπτει συνδέεται διαμοριακά με άτομο F, O, N διπλανού μορίου. Έτσι, δεσμός υδρογόνου εμφανίζεται και στις περιπτώσεις του HF, της NH_3 κτλ.:



Απόδειξη της ύπαρξης των δεσμών υδρογόνου είναι τα αξιοσημείωτα υψηλά σημεία βρασμού που παρουσιάζουν οι ενώσεις στις οποίες εμφανίζεται. Καθώς οι διαμοριακές αυτές αλληλεπιδράσεις είναι σχετικά ισχυρές απαιτείται σημαντική ενέργεια για τη διάσπασή τους και επομένως για τη μετατροπή της υγρής στην αέρια κατάσταση. Ας θεωρήσουμε, για παράδειγμα, το υδροφθόριο (HF) σε σχέση με τα άλλα υδραλογόνα (HCl, HBr, HI).

Υδραλογόνα	M_r	σ.β. (°C)
HF	20	+19,5
HCl	36,5	−85
HBr	81	−67
HI	128	−35

Όλα τα προηγούμενα μόρια είναι πολικά. Από το HCl προς το HI παρατηρούνται φυσιολογικά όλο και μεγαλύτερα σημεία βρασμού, καθώς η σχετική μοριακή μάζα αυξάνεται. Το HF, όμως, αν και διαθέτει τη μικρότερη σχετική μοριακή μάζα παρουσιάζει το μεγαλύτερο σημείο βρασμού καθώς στην περίπτωση αυτή εμφανίζεται δεσμός υδρογόνου.

Ο δεσμός υδρογόνου είναι ένα χρήσιμο θεωρητικό «εργαλείο» που εξηγεί και άλλες χαρακτηριστικές φυσικοχημικές ιδιότητες διαφόρων ενώσεων. Μπορεί να εξηγήσει (μερικά τουλάχιστον) γιατί το HF είναι ασθενές οξύ (δεν ιοντίζεται πλήρως), ενώ τα άλλα υδραλογόνα (HCl, HBr, HI) είναι ισχυρά (ιοντίζονται πλήρως). Η μετατροπή ενός μορίου HF σε ιόντα (H^+ και F^-) απαιτεί αρχικά το «σπάσιμο» των δεσμών υδρογόνου με άλλα μόρια HF. Αυτό «κοστίζει» κάτι παραπάνω από ενεργειακή άποψη, πράγμα που δε συμβαίνει με τα μόρια HCl, HBr, HI στα οποία δεν εμφανίζεται δεσμός υδρογόνου.

Μερικές συνέπειες του δεσμού υδρογόνου είναι και οι εξής: **α)** Το υψηλό σημείο βρασμού του νερού και το γεγονός ότι ο πάγος επιπλέει στο νερό. **β)** Οι αλκοόλες έχουν υψηλότερο σημείο βρασμού από τους ισομερείς τους αιθέρες, στους οποίους δεν εμφανίζεται δεσμός υδρογόνου. **γ)** Τα πρώτα μέλη των αλκοολών και των καρβοξυλικών οξέων έχουν μεγάλη διαλυτότητα στο νερό. **δ)** Η ιδιαίτερα σταθερή δομή των πρωτεϊνών και της διπλής έλικας του DNA. **ε)** Η μεγάλη αντοχή του νάιλον (nylon).

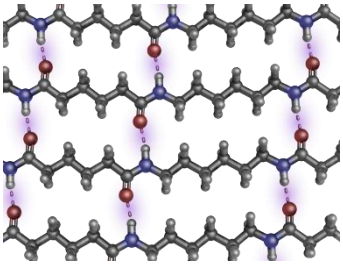
Εφαρμογή 5

α) Το σημείο βρασμού της αιθανόλης, CH_3CH_2OH, είναι πολύ μεγαλύτερο από το σημείο βρασμού του διμεθυλαιθέρα, CH_3OCH_3 (78,2°C, έναντι −24°C), αν και οι δύο ενώσεις έχουν τον ίδιο μοριακό τύπο, C_2H_6O και άρα το ίδιο M_r. Να εξηγηθεί η μεγάλη διαφορά στα σημεία βρασμού των δύο αυτών ενώσεων.

β) Να εξηγηθεί γιατί τόσο η CH_3CH_2OH όσο και ο CH_3OCH_3 διαλύονται στο νερό.

Το Cl είναι ελάχιστα πιο ηλεκτραρνητικό από το N (ηλεκτραρνητικότητα κατά Pauling 3,16 και 3,04, αντίστοιχα). Το N όμως έχει μικρότερη ατομική ακτίνα σε σχέση με το Cl (56 pm έναντι 79 pm).

Οι πιο ισχυροί δεσμοί υδρογόνου αναπτύσσονται όταν τα δύο ηλεκτραρνητικά στοιχεία (F, O, N) και το H σχηματίζουν ευθεία γραμμή.



Σχηματική αναπαράσταση των δεσμών υδρογόνου ανάμεσα στις πολυμερικές αλυσίδες του νάιλον (nylon).

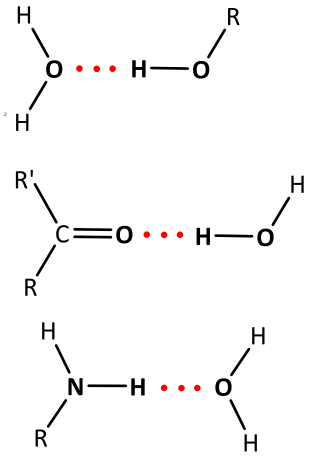
Η Χημεία της… ζωής!



Οι δύο έλικες του DNA συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου (2 δεσμοί υδρογόνου μεταξύ αδενίνης και θυμίνης και 3 δεσμοί υδρογόνου μεταξύ κυτοσίνης και γουανίνης).

Οι δεσμοί υδρογόνου εμφανίζουν συνήθως γραμμική γεωμετρία ή σχεδόν γραμμική γεωμετρία.

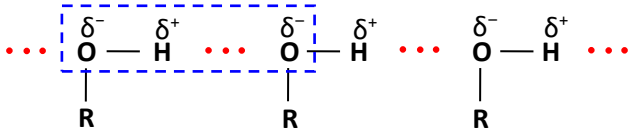
Οι δεσμοί υδρογόνου εμφανίζονται και μεταξύ διαφορετικών μορίων, όπως φαίνεται και στα παρακάτω παραδείγματα:



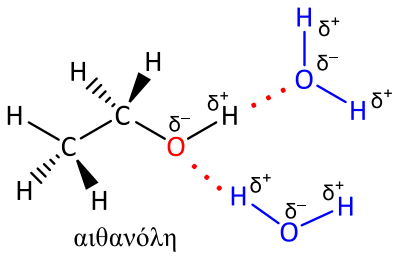


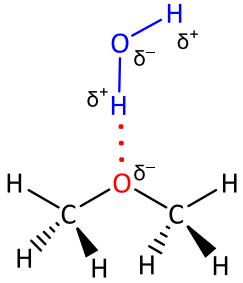
Η διαφανής δομή της αλβουμίνης (πρωτεΐνη) του αυγού έχει μετατραπεί σε λευκή λόγω της καταστροφής των δεσμών υδρογόνου με το τηγάνισμα.

α) Στην περίπτωση της υγρής αιθανόλης έχουμε ενδομοριακά δεσμό O–H με αποτέλεσμα να εμφανίζονται διαμοριακές αλληλεπιδράσεις που αποδίδονται στο δεσμό υδρογόνου. Τέτοια περίπτωση δεν υπάρχει στον διμεθυλαιθέρα που δεν διαθέτει στο μόριό του δεσμό O–H. Ως αποτέλεσμα, το σημείο βρασμού της αιθανόλης είναι πολύ μεγαλύτερο καθώς απαιτείται σημαντικό ποσό ενέργειας για τη διάσπαση των δεσμών υδρογόνου και τη μετάβαση από την υγρή στην αέρια φάση:



β) Η αιθανόλη και ο διμεθυλαιθέρας διαλύονται στο νερό γιατί σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με μόρια νερού κάνοντας έτσι πιο εύκολη τη διάλυση. Ειδικά η αιθανόλη παρουσιάζει «άπειρη» διαλυτότητα στο νερό καθόσον είναι πιο πολική ένωση και έχει μεγαλύτερη δυνατότητα σχηματισμών υδρογόνου με τα μόρια του H_2O καθώς μπορεί να λειτουργήσει και ως δότης δεσμών υδρογόνου (μέσω του ατόμου του H) και ως δέκτης δεσμών υδρογόνου (μέσω του ατόμου του O). Αντίθετα, ο διμεθυλαιθέρας μπορεί να λειτουργήσει μόνο ως δέκτης δεσμών υδρογόνου (μέσω του ατόμου του O):


αιθανόλη


διμεθυλαιθέρας

Εφαρμογή 6

Τα μόρια των ενώσεων που ακολουθούν έχουν παρόμοιες σχετικές μοριακές μάζες και τα δύο πρώτα από αυτά και το ίδιο μήκος. Να εξηγήσετε τις διαφορές στα σημεία βρασμού των ενώσεων αυτών.

Ένωση	σ.β. (°C)
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	36
$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	117
CH_3CHCH_2OH (με CH_3 διακλάδωση)	108

Το μεγαλύτερο σημείο βρασμού έχει η μεσαία ένωση (1-βουτανόλη), καθώς και «ευθύγραμμο» σχήμα έχει και σχηματίζει διαμοριακά δεσμό υδρογόνου. Δεσμό υδρογόνου σχηματίζει και η τελευταία ένωση (2-μεθυλο-1-προπανόλη), αλλά λόγω της διακλάδωσης σχηματίζει ασθενέστερες δυνάμεις διασποράς. Το πρώτο μόριο σχηματίζει αποκλειστικά δυνάμεις διασποράς που είναι ασθενείς και για το λόγο αυτό παρουσιάζει το μικρότερο σημείο βρασμού (οι υδρογονάνθρακες είναι μη πολικές ενώσεις).

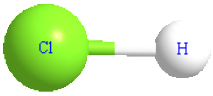
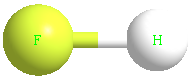
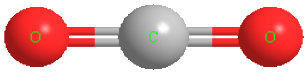
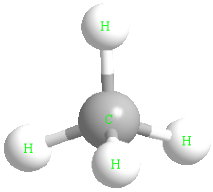
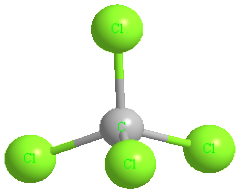
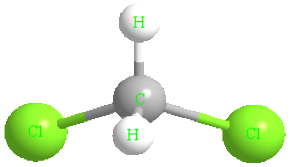
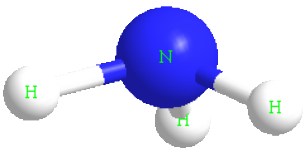
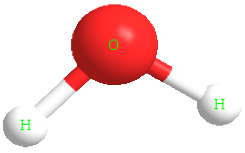
7. Σύγκριση της ισχύος των διαφόρων δεσμών

Η ισχύς κάποιου δεσμού (ενδομοριακού ή διαμοριακού) εμφανίζεται μέσω της ενέργειας που απαιτείται για τη διάσπασή του. Ακολουθεί ένας πίνακας σχετικής ισχύος των χημικών δεσμών και των διαμοριακών δυνάμεων (δες και τον πίνακα της σελίδας 140):

Χημικοί δεσμοί	ιοντικός (ιόντος - ιόντος) ομοιοπολικός	$NaCl$, MgF_2 H–Cl, Cl–Cl
	ιόντος - διπόλου μορίου	$[Cu(H_2O)_6]^{2+}$
Διαμοριακοί δεσμοί	υδρογόνου	H–F ··· H–F
	διπόλου - διπόλου	H–Br - - - H–Br
	διασποράς (London)	Cl–Cl - - - Cl–Cl

ΙΣΧΥΣ

Παρατίθεται στη συνέχεια πίνακας με παραδείγματα διαμοριακών δυνάμεων:

 Cl_2 $\mu = 0$ (μη δίπολο μόριο) δυνάμεις διασποράς	 HCl (HBr, HI) $\mu \neq 0$ (δίπολο μόριο) δυνάμεις διπόλου - διπόλου	 HF $\mu \neq 0$ (δίπολο μόριο) δεσμός υδρογόνου
 CO_2 $\mu = 0$ (μη δίπολο μόριο) δυνάμεις διασποράς	 CH_4 $\mu = 0$ (μη δίπολο μόριο) δυνάμεις διασποράς	 CCl_4 $\mu = 0$ (μη δίπολο μόριο) δυνάμεις διασποράς
 CH_2Cl_2 $\mu \neq 0$ (δίπολο μόριο) δυνάμεις διπόλου - διπόλου	 NH_3 $\mu \neq 0$ (δίπολο μόριο) δεσμός υδρογόνου	 H_2O $\mu \neq 0$ (δίπολο μόριο) δεσμός υδρογόνου



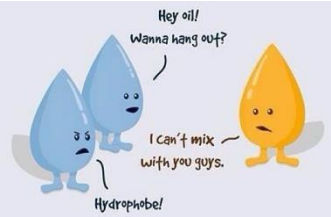
Πειραματική διαπίστωση των πολικών μορίων. Η φλέβα του νερού έλκεται από μία χτένα που έχει φορτιστεί ηλεκτρικά με τριβή σε μάλλινο ύφασμα.

8. Επίδραση των διαμοριακών δυνάμεων στις ιδιότητες της ύλης

Η θεώρηση των διαμοριακών δυνάμεων βοήθησε σημαντικά στην εξήγηση των διαφόρων ιδιοτήτων της ύλης. Αναφέρουμε μερικά χαρακτηριστικά παραδείγματα:

1) **Διαλυτότητα**. Το H_2O διαλύει πολύ εύκολα τις πολικές ενώσεις (π.χ. την αιθανόλη, CH_3CH_2OH), ή τις ιοντικές ενώσεις (π.χ. το NaCl) λόγω της πολικότητάς του αλλά και του μικρού μεγέθους των μορίων του.





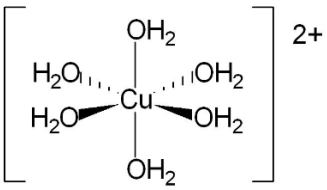
Δε διαλύει, όμως, τις μη πολικές ενώσεις όπως το CH_4 ή το CCl_4. Αντίθετα, το εξάνιο που είναι μη πολική ένωση διαλύει το μεθάνιο, CH_4, ή τον τετραχλωράνθρακα, CCl_4, αλλά δε μπορεί να διαλύσει πολικές ενώσεις, όπως το NaCl ή το νερό. Γενικά:

Οι πολικές ενώσεις διαλύονται σε πολικούς διαλύτες ενώ οι μη πολικές ενώσεις προτιμούν τους μη πολικούς διαλύτες («τα όμοια διαλύουν όμοια»).

2) **Σημείο βρασμού (ή ζέσης).** Για ενώσεις με ίδια ή παραπλήσια σχετική μοριακή μάζα (M_r) η αύξηση της ισχύος των διαμοριακών δυνάμεων έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση και του σημείου βρασμού. Π.χ. το σημείο ζέσης της αιθανόλης, CH_3CH_2OH, είναι πολύ μεγαλύτερο του διμεθυλαιθέρα, CH_3OCH_3 (78°C, έναντι −25°C). Τα δύο μόρια έχουν το ίδιο μοριακό τύπο (C_2H_6O) και επομένως την ίδια σχετική μοριακή μάζα, αλλά στην πρώτη περίπτωση εμφανίζονται διαμοριακά δεσμοί υδρογόνου ενώ στη δεύτερη οι αρκετά ασθενέστερες διαμοριακές δυνάμεις διπόλου - διπόλου.

9. Δεσμοί ιόντος - διπόλου μορίου

Όταν το ιόν Cu^{2+} βρεθεί σε υδατικό διάλυμα σχηματίζει με τα πολικά μόρια νερού σύμπλοκο ιόν του τύπου $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ στο οποίο το ιόν Cu^{2+} είναι ενωμένο με 6 περιφερειακά μόρια H_2O, μέσω των ηλεκτραρνητικών ατόμων οξυγόνου.



Τέτοιοι δεσμοί μεταξύ ενός ιόντος και ενός πολικού μορίου ονομάζονται ιόντος - διπόλου, η ισχύς τους είναι μεγαλύτερη από αυτή των δεσμών υδρογόνου, εξαρτάται δε από το μέγεθος και το φορτίο των ιόντων καθώς και από τη διπολική ροπή του μορίου.



Η αμμωνία αντιδρά με ιόντα Cu^{2+} σχηματίζοντας το σύμπλοκο ιόν $[Cu(NH_3)_6]^{2+}$ στο οποίο εμφανίζονται δυνάμεις ιόντος - διπόλου μορίου.

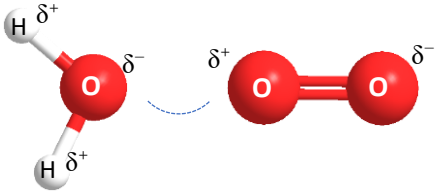
Οι δυνάμεις διπόλου - στιγμιαίου (ή επαγομένου) διπόλου μπορούν, μεταξύ άλλων, να εξηγήσουν και το λόγο για τον οποίο ένα μη πολικό μόριο μπορεί να διαλυθεί σε ένα πολικό διαλύτη (π.χ. το O_2 στο νερό).

Το μέτρο της ευκολίας με την οποία η πυκνότητα του ηλεκτρονικού φορτίου διαταράσσεται σε ένα άτομο ή μόριο, υπό την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου αναφέρεται ως πολωσιμότητα.

10. Συμπληρωματικό θέμα: Δυνάμεις διπόλου - στιγμιαίου διπόλου (δυνάμεις Debye).

Ξέρουμε ότι το O_2 μπορεί να διαλυθεί στο νερό, π.χ. στο νερό της θάλασσας και είναι αυτό που προσλαμβάνουν οι θαλάσσιοι οργανισμοί. Όμως τα μόρια του O_2 (O=O) είναι μη δίπολα μόρια ενώ τα μόρια του H_2O είναι δίπολα. Τι είδους διαμοριακές δυνάμεις ασκούνται μεταξύ των μορίων του O_2 και του H_2O ώστε να διευκολυνθεί η διάλυση;

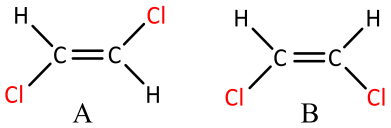
Όταν ένα μόριο O_2 πλησιάσει ένα μόριο H_2O αναπτύσσεται μία διαταραχή στο ηλεκτρονιακό του νέφος ώστε να απομακρυνθεί σε σχέση με το άτομο O (δ^-) του H_2O. Παράγεται έτσι στιγμιαία μία μικρή διπολική ροπή (επαγόμενο δίπολο):



Με τη στιγμιαία αυτή παραγωγή διπόλου στο μόριο του O_2 αναπτύσσεται μία πολύ ασθενής δύναμη μεταξύ των δύο συστημάτων που χαρακτηρίζεται ως δύναμη διπόλου - στιγμιαίου διπόλου και μπορεί να ενσωματωθεί στις δυνάμεις Van der Waals.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΡΩΤΗΣΕΩΝ

1. Το 1,2-διχλωροαιθένιο απαντάται σε δύο διαφορετικές στερεοχημικές επίπεδες μορφές, που αντιστοιχούν στους τύπους που ακολουθούν.



α) Ποιο-α από τα δύο μόρια εμφανίζει-ουν διπολική ροπή είναι δηλαδή πολικό-ά;
1. Μόνο το μόριο Α 2. Μόνο το μόριο Β 3. Και τα δύο 4. Κανένα από τα δύο
Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.
β) Οι δύο παραπάνω ενώσεις έχουν σημεία βρασμού 60,2°C και 48,5°C; Ποια ένωση έχει ποιο σημείο βρασμού; Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ
α) Επιλογή 2. Στο μόριο Β οι επιμέρους διπολικές ροπές από τους δεσμούς C − H (ο C είναι λίγο πιο ηλεκτραρνητικό στοιχείο από το H) δεν αλληλοαναιρούνται, όπως δεν αλληλοαναιρούνται και οι επιμέρους διπολικές ροπές από τους δύο δεσμούς C − Cl (το Cl είναι πιο ηλεκτραρνητικό από τον C). Έτσι το μόριο Β εμφανίζει διπολική ροπή, είναι δηλαδή δίπολο. Αντίθετα, στο μόριο Α οι επιμέρους διπολικές ροπές αλληλοαναιρούνται και δίνουν συνισταμένη μηδέν και επομένως δεν είναι δίπολο.

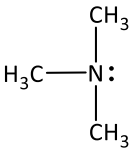


β) Στην ένωση Α εμφανίζονται διαμοριακές δυνάμεις διασποράς (London) ενώ στην ένωση Β και δυνάμεις διπόλου - διπόλου που είναι ισχυρότερες και επομένως η ένωση Β θα έχει το υψηλότερο σημείο βρασμού (60,2°C) και η ένωση Α το χαμηλότερο (48,5°C).

2. Το Br_2 (M_r = 160) έχει σημείο βρασμού 59°C ενώ το HBr (M_r = 81) έχει σημείο βρασμού −67°C. Τα δεδομένα αυτά μπορούν να εξηγηθούν καθώς:
1. το HBr είναι πολικό μόριο ενώ το Br_2 είναι μη πολικό μόριο
2. το Br_2 έχει πολύ μεγαλύτερη σχετική μοριακή μάζα σε σχέση με το HBr
3. οι δυνάμεις διασποράς είναι πάντα ισχυρότερες από τις δυνάμεις διπόλου - διπόλου
4. στο HBr εμφανίζονται δεσμοί υδρογόνου ενώ στο Br_2 όχι
Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

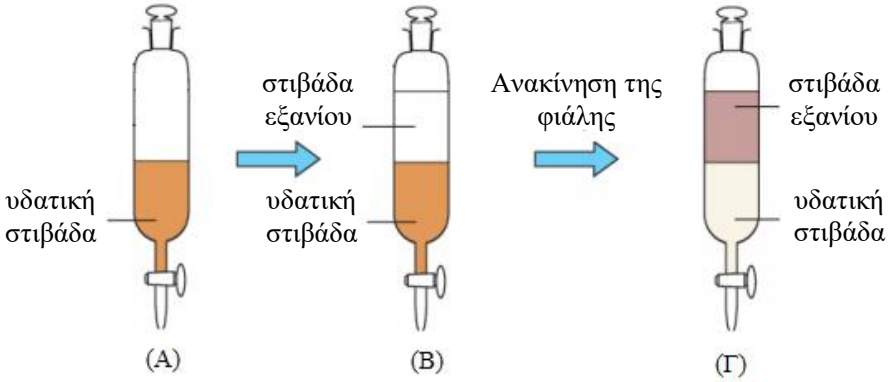
ΑΠΑΝΤΗΣΗ
Επιλογή 2. Το Br_2 είναι μη δίπολο μόριο καθώς είναι μόριο στοιχείου και επομένως διαμοριακά εμφανίζει δυνάμεις διασποράς (London) η ισχύς των οποίων αυξάνεται με την αύξηση της σχετικής μοριακής μάζας. Αντίθετα, το HBr είναι δίπολο μόριο καθώς το Br είναι πιο ηλεκτραρνητικό στοιχείο από το H, οπότε διαμοριακά εμφανίζει δυνάμεις διπόλου - διπόλου που είναι ισχυρότερες, γενικά, από τις δυνάμεις διασποράς. Προφανώς, για να παρουσιάζει το Br_2 υψηλότερο σημείο βρασμού θα πρέπει οι δυνάμεις διασποράς να είναι ισχυρότερες λόγω της σχεδόν διπλάσιας μοριακής μάζας υπερκαλύπτοντας τις κατά τα άλλα ισχυρότερες δυνάμεις διπόλου - διπόλου.

3. Ποια από τις παρακάτω ενώσεις δεν μπορεί να σχηματίσει δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των μορίων της αλλά μπορεί να σχηματίσει δεσμούς υδρογόνου με το H_2O;
1. HF **2.** $(CH_3)_3N$ **3.** CH_3OH **4.** CH_3NH_2
Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.



ΑΠΑΝΤΗΣΗ
Επιλογή 2. Η ένωση αυτή έχει το διπλανό συντακτικό τύπο. Παρατηρούμε ότι στην ένωση αυτή δεν εμφανίζεται δεσμός ενός πολύ ηλεκτραρνητικού στοιχείου (F, O, N) με υδρογόνο, οπότε η ένωση αυτή δεν μπορεί να σχηματίσει διαμοριακά δεσμούς υδρογόνου. Μπορεί όμως να σχηματίσει δεσμούς Η με το H_2O της μορφής: **N ⋯ H − O** – H.

4. Στη διαχωριστική φιάλη (Α) του σχήματος που ακολουθεί βρίσκεται υδατικό διάλυμα που περιέχει ποσότητες NaCl(aq) **και** I_2(aq) **ως διαλυμένες ουσίες. Το διάλυμα παρουσιάζει καστανοκόκκινο χρώμα λόγω του διαλυμένου ιωδίου.**



Στη φιάλη αυτή προσθέτουμε εξάνιο ($CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$**) χωρίς να ανακινήσουμε. Παρατηρούμε ότι σχηματίζονται δύο στιβάδες, η υδατική (η αποκάτω) και η στιβάδα του εξανίου (η αποπάνω) όπως φαίνεται στη φιάλη (Β).**
α) Να εξηγήσετε γιατί το νερό και το εξάνιο δεν αναμιγνύονται και γιατί το εξάνιο είναι στην αποπάνω στιβάδα.
β) Ανακινούμε έντονα το μίγμα και στη συνέχεια αφήνουμε σε ηρεμία. Παρατηρούμε ότι η υδατική στιβάδα αποχρωματίζεται και το χρώμα μεταφέρεται στη στιβάδα του εξανίου (φιάλη Γ). Να εξηγήσετε γιατί.
γ) Να εξηγήσετε σε ποια στιβάδα βρίσκεται το NaCl **στη φιάλη Γ.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ
α) Το εξάνιο είναι υδρογονάνθρακας και επομένως μη πολική ουσία ενώ το νερό είναι πολική ουσία. Επομένως, καθώς «τα όμοια διαλύουν όμοια» τα υγρά αυτά δεν αναμιγνύονται. Όταν δύο υγρά δεν αναμιγνύονται, το υγρό με τη μικρότερη πυκνότητα (ρ) θα είναι η επάνω στιβάδα.

β) Το I_2 είναι μη πολική ουσία και διαλύεται πολύ καλύτερα στο εξάνιο που είναι μη πολική ουσία. Επομένως, το I_2 με την ανακίνηση μεταφέρεται στη στιβάδα του εξανίου η οποία με τον τρόπο αυτό χρωματίζεται.

γ) Το NaCl είναι ιοντική ένωση (Na^+Cl^-) και επομένως διαλύεται στο νερό που είναι πολικός διαλύτης (σχηματίζονται δυνάμεις ιόντος - διπόλου μορίου). Έτσι το NaCl παραμένει στην υδατική στιβάδα της φιάλης Γ.

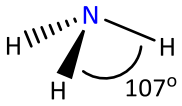
ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

7.1. Οι δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ των ατόμων Η και Ο στο μόριο του H_2O χαρακτηρίζονται ως:
Α) διαμοριακές Β) ενδομοριακές
Γ) μοριακές Δ) ενδοατομικές

7.2. Ένα διατομικό μόριο είναι δίπολο όταν:
Α) αποτελείται από άτομα διαφορετικού στοιχείου
Β) αποτελείται από άτομα του ίδιου στοιχείου
Γ) τα άτομά του συνδέονται με απλό ομοιοπολικό δεσμό
Δ) σε καμία από τις παραπάνω περιπτώσεις.

7.3. Η διπολική ροπή (μ) του H_2O οφείλεται στο ότι:
Α) οι δύο ομοιοπολικοί δεσμοί Η−Ο είναι πολωμένοι
Β) το μόριό του δεν είναι ευθύγραμμο
Γ) και στους δύο παραπάνω λόγους
Δ) το μόριό του είναι ηλεκτρικά ουδέτερο

7.4. Το μόριο του CO_2 δεν είναι δίπολο διότι:
Α) οι χημικοί δεσμοί C=O δεν είναι πολωμένοι
Β) το μόριό του είναι ηλεκτρικά ουδέτερο
Γ) το μόριό του είναι γραμμικό και οι επιμέρους διπολικές ροπές αλληλοαναιρούνται
Δ) η διπολική ροπή του των δεσμών C=O είναι μηδέν

7.5. Το μόριο της NH_3:


Α) διαθέτει τρεις μη πολωμένους ομοιοπολικούς δεσμούς
Β) δεν είναι δίπολο γιατί οι τρεις διπολικές ροπές από τους δεσμούς Ν−Η δίνουν συνισταμένη μηδέν
Γ) είναι δίπολο μόριο
Δ) έχει διπολική ροπή ίση με το μηδέν

7.6. Ποιο από τα παρακάτω μόρια δεν είναι δίπολο μόριο;
Α) Το HCl Β) Το HF Γ) Το H_2O Δ) Το CO_2

7.7. Ποιες από τις ενώσεις που ακολουθούν αποτελούνται από δίπολα μόρια: CH_4, CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ και CCl_4.
Α) Το CH_3Cl, το CH_2Cl_2 και το $CHCl_3$
Β) Το CH_4 και το CCl_4
Γ) Το CH_2Cl_2 και το CCl_4
Δ) Το CH_3Cl, το CH_2Cl_2, το $CHCl_3$ και το CCl_4.

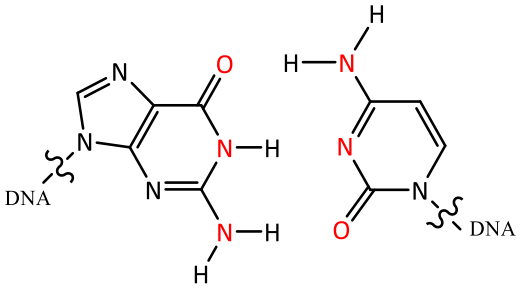
7.8. Το διοξείδιο του θείου, SO_2, εμφανίζει διπολική ροπή μ = 1,62 D, ενώ το διοξείδιο του άνθρακα, CO_2, έχει διπολική ροπή μ = 0. Από αυτά συμπεραίνουμε ότι:
Α) το SO_2 είναι γραμμικό μόριο
Β) Οι δεσμοί στο SO_2 είναι μη πολικοί
Γ) το CO_2 δε διαθέτει πολωμένους ομοιοπολικούς δεσμούς
Δ) το CO_2 είναι γραμμικό μόριο

7.9. Ποιο το είδος των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων που εμφανίζονται στο $F_2(\ell)$;
Α) Δυνάμεις διασποράς ή London
Β) Δυνάμεις διπόλου - διπόλου
Γ) Ομοιοπολικός δεσμός
Δ) Δεσμός υδρογόνου

7.10. Ισχυρότερες δυνάμεις διασποράς (London) αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων του:
Α) πεντανίου Β) διμεθυλοπροπανίου
Γ) προπανίου Δ) αιθανίου

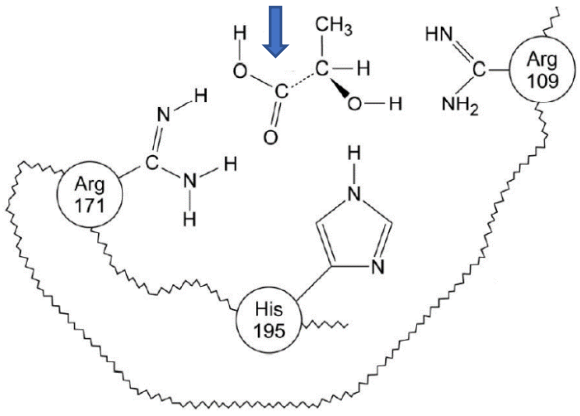
7.11. Οι ισχυρότερες δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ των μορίων του HCl χαρακτηρίζονται ως:
Α) δυνάμεις διπόλου - διπόλου Β) δυνάμεις διασποράς
Γ) δεσμοί υδρογόνου Δ) δυνάμεις London

7.12. Οι ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ των μορίων ενός υδραλογόνου HX (HX: HF, HCl, HBr, HI) είναι:
Α) δεσμοί υδρογόνου
Β) δυνάμεις διασποράς ή London
Γ) δυνάμεις διπόλου - ιόντος
Δ) δυνάμεις διπόλου - διπόλου ή δεσμοί υδρογόνου, ανάλογα με το είδος του HX

7.13. Πόσοι δεσμοί υδρογόνου μπορούν να δημιουργηθούν ανάμεσα στις δύο αυτές βάσεις της έλικας του DNA;


Α) 3 Β) 2 Γ) 1 Δ) κανένας

7.14. Δεσμοί υδρογόνου αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων της ένωσης:
Α) CH_4 Β) Cl_2 Γ) HCl Δ) CH_3OH
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2022]

7.15. Στο σχήμα που ακολουθεί εμφανίζεται περιοχή του ενεργού κέντρου της γαλακτικής δεϋδρογονάσης στο οποίο έχει δεσμευθεί ένα μόριο γαλακτικού οξέος (με το βέλος). Πόσοι δεσμοί υδρογόνου εμφανίζονται στη δομή αυτή;


Α) 2 Β) 3 Γ) 4 Δ) Κανένας

7.16. Τα σημεία βρασμού του αιθανικού οξέος (CH_3COOH), της 1-πεντανόλης ($C_5H_{11}OH$), του διβουτυλαιθέρα ($C_8H_{18}O$) και του δωδεκάνιου ($C_{12}H_{26}$) αυξάνονται με αυτή τη σειρά. Ποια είναι η εξήγηση για το γεγονός αυτό;
Α) Η αύξηση της ισχύος των δυνάμεων διασποράς (London)
Β) Η αύξηση της ισχύος των δεσμών υδρογόνου
Γ) Η αύξηση της ισχύος των δυνάμεων διπόλου - διπόλου
Δ) Η όλο και μεγαλύτερη διαλυτότητα στο νερό

7.17. Σε ποια από τις ενώσεις που ακολουθούν ο δεσμός υδρογόνου παίζει σημαντικό ρόλο στις φυσικές της ιδιότητες;
Α) Στο μεθάνιο, CH_4
Β) Στην υδραζίνη, $H_2N{-}NH_2$
Γ) Στην τριμεθυλαμίνη, $(CH_3)_3N$
Δ) Στο φθορομεθάνιο, CH_3F

7.18. Ποια από τις παρακάτω ουσίες έχει το μεγαλύτερο σημείο βρασμού; Α) Cl_2 Β) $CaCl_2$ Γ) H_2O Δ) HF

7.19. Ποια είναι η σειρά κατ' αυξανόμενα σημεία βρασμού για το N_2 (M_r = 28), το HF (M_r = 20) και το CO_2 (M_r = 44);
Α) CO_2, HF, N_2 Β) HF, CO_2, N_2
Γ) N_2, CO_2, HF Δ) CO_2, N_2, HF

7.20. Το O_2(g) παρουσιάζει μικρή διαλυτότητα στο H_2O. Ποιο το βασικό είδος αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων O_2 και H_2O;
Α) Δυνάμεις διασποράς (London)
Β) Δεσμός υδρογόνου
Γ) Δυνάμεις διπόλου - διπόλου
Δ) Δυνάμεις διπόλου - στιγμιαίου διπόλου

7.21. Το Br_2 και το ICl έχουν παρόμοιες σχετικές μοριακές μάζες (160 και 162, αντίστοιχα) αλλά διαφορετικά σημεία βρασμού (59ºC και 97ºC, αντίστοιχα). Τι από τα παρακάτω μπορεί να δικαιολογήσει τη διαφορά αυτή;
Α) Μεταξύ των μορίων Br_2 εμφανίζονται ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις από ότι μεταξύ των μορίων του ICl
Β) Στο ICl εμφανίζεται ιοντικός δεσμός ενώ στο Br_2 ομοιοπολικός
Γ) Στο ICl εμφανίζονται αποκλειστικά δυνάμεις διασποράς
Δ) Το ICl είναι δίπολο μόριο, ενώ το Br_2 όχι

7.22. Από τις ενώσεις CH_3CH_2OH και $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$:
Α) η CH_3CH_2OH έχει το υψηλότερο σημείο βρασμού
Β) η $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ έχει μικρότερη διαλυτότητα στο H_2O
Γ) η CH_3CH_2OH έχει τη μικρότερη διαλυτότητα στο νερό
Δ) η CH_3CH_2OH εμφανίζει ισχυρότερες δυνάμεις διασποράς

7.23. Το σημείο βρασμού των ενώσεων $CH_3CH_2CH_2NH_2$, $CH_3CH_2NHCH_3$ και $(CH_3)_3N$ είναι αντίστοιχα, 49ºC, 37ºC και 3,5ºC. Ποιος είναι ο βασικός λόγος για τον οποίο η $(CH_3)_3N$ έχει το χαμηλότερο σημείο βρασμού;
Α) Στην ένωση $(CH_3)_3N$ οι επιμέρους διπολικές ροπές αλληλοαναιρούνται και το μόριο είναι μη πολικό
Β) Η $(CH_3)_3N$ έχει μικρότερη σχετική μοριακή μάζα
Γ) Η $(CH_3)_3N$ δεν έχει δυνατότητα σχηματισμού δεσμού υδρογόνου μεταξύ των μορίων της.
Δ) Η $(CH_3)_3N$ έχει σφαιρικό σχήμα και οι δυνάμεις διασποράς είναι ασθενέστερες

7.24. Σε θερμοκρασία δωματίου το F_2 είναι αέριο (M_r = 38, σημείο βρασμού −188°C), ενώ το Br_2 είναι υγρό (M_r = 160, σημείο βρασμού 59°C). Η διαφορά στις φυσικές καταστάσεις των δύο αυτών αλογόνων οφείλονται στο ότι:
Α) Οι διαμοριακές δυνάμεις στο Br_2 είναι πιο ασθενείς
Β) Ο ομοιοπολικός δεσμός στο Br_2 είναι πιο ισχυρός
Γ) Οι διαμοριακές δυνάμεις στο Br_2 είναι πιο ισχυρές
Δ) Ο ομοιοπολικός δεσμός στο Br_2 είναι πιο πολικός

7.25. Η έκφραση «τα όμοια διαλύουν όμοια» σημαίνει ότι:
Α) τα υγρά διαλύονται στα υγρά
Β) οι ομοιοπολικές ενώσεις διαλύονται η μία στην άλλη
Γ) οι πολικές ενώσεις διαλύονται σε πολικούς διαλύτες ενώ οι μη πολικές ενώσεις στους μη πολικούς διαλύτες
Δ) οι οργανικές ενώσεις διαλύονται σε οργανικούς διαλύτες

7.26. Ποια από τις παρακάτω ουσίες είναι αδιάλυτη στο H_2O;
Α) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ Β) HCl
Γ) CH_3CH_2OH Δ) HF

7.27. Μίγμα των υγρών CCl_4 και H_2O σχηματίζει δύο διακριτές στιβάδες (φάσεις). Πως εξηγείται το γεγονός αυτό;
Α) Και οι δύο ουσίες είναι πολικές
Β) Και οι δύο ουσίες είναι μη πολικές καθώς παρουσιάζουν διπολική ροπή ίση με το μηδέν
Γ) Ο CCl_4 είναι πολική ουσία ενώ το H_2O είναι μη πολική
Δ) Ο CCl_4 είναι μη πολική ουσία ενώ το H_2O είναι πολική

7.28. Ποιο από τα ακόλουθα σωματίδια δεν μπορεί να σχηματίσει δυνάμεις ιόντος - ιόντος ή δυνάμεις ιόντος - διπόλου μορίου με το ιόν Fe^{3+};
Α) F^- Β) CN^- Γ) H_2O Δ) NH_4^+

7.29. Να αντιστοιχήσετε την κάθε χημική ένωση της στήλης (I) με το σημείο βρασμού της που αναφέρεται στη στήλη (II).

	(I)		(II)
Α.	LiCl	α.	−67 °C
Β.	HCl	β.	19 °C
Γ.	H_2O	γ.	1382 °C
Δ.	HF	δ.	−85 °C
Ε.	HI	ε.	100 °C
Ζ.	HBr	ζ.	−35 °C

Ατομικοί αριθμοί, Li:3, Cl:17, H:1, O:8, F:9, Br:35, I:53.

7.30. Να εξετάσετε την ισχύ των παρακάτω προτάσεων.
α) Όλα τα διατομικά μόρια είναι μη πολικά με $\mu = 0$.
β) Οι δεσμοί υδρογόνου είναι ισχυρότεροι από τους ομοιοπολικούς δεσμούς.
γ) Οι διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ στιγμιαίων διπόλων ανήκουν στις δυνάμεις Van der Waals.
δ) Σε ένα αέριο σώμα οι διαμοριακές δυνάμεις είναι ασθενέστερες σε σύγκριση με την υγρή του κατάσταση.

ε) Το HCl έχει μεγαλύτερη διπολική ροπή από το HBr, διότι το Cl είναι πιο ηλεκτραρνητικό από το Br.

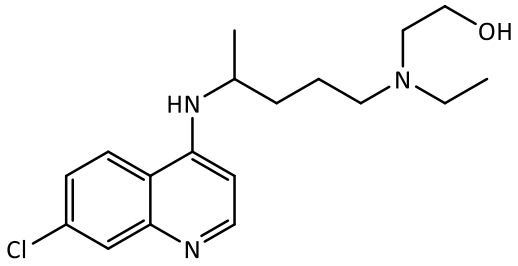
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

7.31. Διαθέτουμε δύο διαλύτες, H_2O και CCl_4. Να εξηγήσετε σε ποιον διαλύτη μπορούν να διαλυθούν καλύτερα οι ακόλουθες χημικές ενώσεις:

α) KCl. β) C_6H_{14} (εξάνιο). γ) CH_3OH.

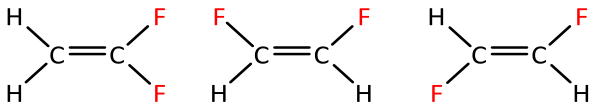
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

7.32. Στον τύπο που ακολουθεί εμφανίζεται η υδροξυχλωροκίνη που έχει προταθεί ως φάρμακο για τον COVID-19. Στον συντακτικό αυτό τύπο έχουν παραληφθεί τα άτομα C και H που δεν χρειάζονται.



Πόσα άτομα της παραπάνω ένωσης μπορούν να συμμετέχουν σε δεσμούς υδρογόνου; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

7.33. Στον τύπο $C_2H_2F_2$ αντιστοιχούν τα παρακάτω επίπεδα μόρια. Ποιό-ά από τα μόρια αυτά είναι μη πολικό-ά;



1. Μόνο τα μόρια 1 και 2
2. Μόνο τα μόρια 2 και 3
3. Μόνο τα μόρια 1 και 3
4. Μόνο το μόριο 3

Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

7.34. Η αιθανόλη (CH_3CH_2OH) παρουσιάζει σημείο βρασμού, σ.β. = 78°C ενώ ο ισομερής της διμεθυλαιθέρας (CH_3OCH_3) έχει σ.β. = −25°C. Να εξηγήσετε τη μεγάλη αυτή διαφορά.

7.35. Η πυκνότητα (ρ) των υγρών εξαρτάται από τον όγκο των μορίων αλλά κυρίως από τις διαμοριακές δυνάμεις, καθώς τα διάκενα μεταξύ των μορίων είναι μικρότερα με την αύξηση της ισχύος των διαμοριακών δυνάμεων.

α) Με βάση το παραπάνω σκεπτικό να αντιστοιχήσετε τα παρακάτω υγρά της στήλης Ι με την πυκνότητά τους (ρ, στήλη ΙΙ) στην ίδια θερμοκρασία.

Στήλη (Ι): Ένωση	Στήλη (ΙΙ): ρ σε g/mL
Α. $HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$	1. 0,63
Β. $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	2. 0,81
Γ. $CH_3CH_2CH_2CH_3$	3. 1,02

β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

γ) Ένα από τα παραπάνω υγρά δεν διαλύεται στο νερό. Ποιο είναι αυτό; Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

7.36. Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται οι σχετικές μοριακές μάζες καθώς και τα σημεία βρασμού των ενώσεων που σχηματίζουν τα 3 πρώτα στοιχεία της 14ης (IVA) ομάδας του περιοδικού πίνακα με το υδρογόνο. Όλες οι ενώσεις είναι ομοιοπολικές και σχηματίζουν τετραεδρικά μόρια.

(Ι)	M_r	σ.β. (°C)
CH_4	16	−162
SiH_4	32	−112
GeH_4	77	−88

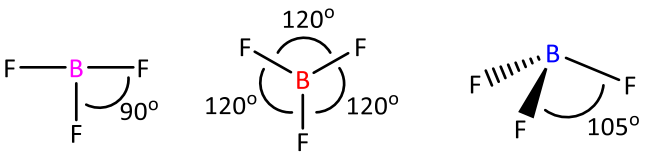
α) Να εξηγήσετε γιατί το μόριο του CH_4 είναι μη πολικό.

β) Τι είδους διαμοριακές δυνάμεις εμφανίζονται στις παραπάνω ενώσεις;

γ) Να εξηγήσετε τις διαφορές στα σημεία βρασμού.

7.37. Το φθοριούχο βόριο (BF_3) είναι μη δίπολο μόριο.

α) Ποιο από τα παρακάτω σχήματα μπορεί να αντιστοιχεί στο μόριο αυτό; Τα δύο πρώτα μόρια είναι επίπεδα.



β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

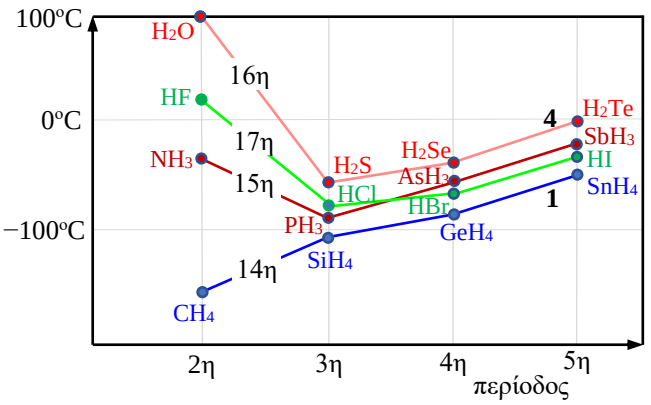
7.38. Δίνονται οι σχετικές μοριακές μάζες και τα σημεία βρασμού (σ.β.) για το HBr και το Br_2.

	M_r	σ.β. (°C)
HBr	81	−67
Br_2	160	59

α) Να σημειώσετε το είδος των διαμοριακών δυνάμεων στο HBr και στο Br_2. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

β) Να εξηγήσετε γιατί το Br_2 έχει υψηλότερο σ.β. από το HBr.

7.39. Στο διάγραμμα που ακολουθεί εμφανίζονται τα σημεία βρασμού των ενώσεων με Η των περισσοτέρων στοιχείων της 14ης, 15ης, 16ης και 17ης ομάδας του Περιοδικού Πίνακα.



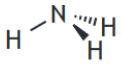
α) Σε ποιες από αυτές τις ενώσεις εμφανίζεται διαμοριακά δεσμός υδρογόνου; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

β) Να εξηγήσετε τη μορφή της γραμμής (1). Όλα τα μόρια των ενώσεων με Η της 14ης ομάδας του Περιοδικού Πίνακα έχουν τετραεδρική γεωμετρία.
γ) Να εξηγήσετε τη μορφή της γραμμής (4). Τα μόρια H_2O, H_2S, H_2Se και H_2Te είναι μη γραμμικά μόρια.

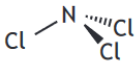
7.40. Να εξηγήσετε γιατί η 1-πεντανόλη έχει αρκετά υψηλότερο σημείο βρασμού (138°C) σε σχέση με την ισομερή της 2,2-διμεθυλο-1-προπανόλη (113,5°C).

7.41. α) Να ταξινομήσετε τις ενώσεις που ακολουθούν κατά σειρά αυξανόμενης διαλυτότητας στο H_2O: $CH_3CH_2CH_3$, $CH_3CH_2CH_2Cl$, $HOCH_2CH_2CH_2OH$ και $CH_3CH_2CH_2OH$.
β) Να εξηγήσετε τη μεγάλη διαλυτότητα της CH_3NH_2 στο H_2O.
γ) Να εξηγήσετε γιατί η αιθανόλη (CH_3CH_2OH) εμφανίζει «άπειρη» διαλυτότητα στο νερό ενώ η 1-οκτανόλη εμφανίζει πολύ μικρή διαλυτότητα στο νερό.

7.42. Η γνωστή μυρωδιά χλωρίου στις πισίνες δεν οφείλεται στο Cl_2 αλλά σε ενώσεις που είναι γνωστές ως χλωραμίνες, όπως η σχετικά τοξική ουσία τριχλωραμίνη που ακολουθεί.



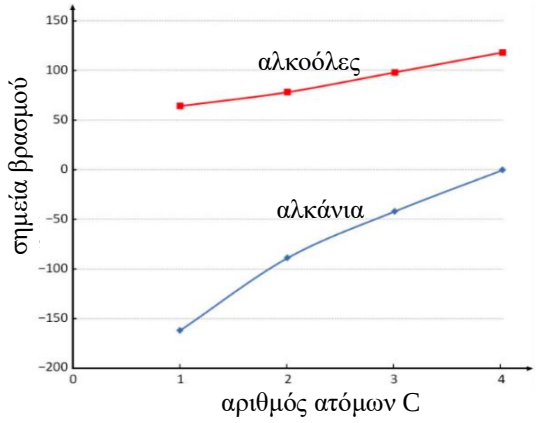
αμμωνία



τριχλωραμίνη

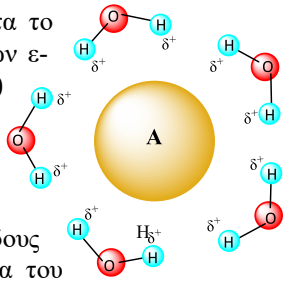
Προκύπτουν από την αντίδραση της NH_3 με τα υποχλωριώδη ιόντα (ClO^-) που προστίθενται στις πισίνες ως απολυμαντικό. Η τριχλωραμίνη είναι αδιάλυτη στο νερό και μετά το σχηματισμό της διαφεύγει στο περιβάλλον προκαλώντας τη χαρακτηριστική οσμή. Να εξηγήσετε τη διαφορά διαλυτότητας στο νερό της τριχλωραμίνης και της αμμωνίας. Το Ν και το Cl έχουν παρόμοια ηλεκτραρνητικότητα.

7.43. Στο σχήμα που ακολουθεί εμφανίζονται τα σημεία βρασμού για τα 4 πρώτα μέλη των κορεσμένων μονοσθενών αλκοολών (μεθανόλη, αιθανόλη, 1-προπανόλη και 1-βουτανόλη) σε σύγκριση με τα σημεία βρασμού των 4 πρώτων αλκανίων (μεθάνιο, αιθάνιο, προπάνιο και βουτάνιο).



α) Να εξηγήσετε γιατί η μεθανόλη έχει πολύ υψηλότερο σημείο βρασμού από το μεθάνιο.
β) Να εξηγήσετε γιατί τα σημεία βρασμού τόσο των αλκοολών όσο και των αλκανίων αυξάνονται με την αύξηση του αριθμού των ατόμων C.
γ) Να συγκρίνετε τη διαλυτότητα στο νερό της 1-προπανόλης και του βουτανίου.

7.44. Στα υδατικά του διαλύματα το NaCl απαντάται με τη μορφή των εφυδατωμένων ιόντων του, $Na^+(aq)$ και $Cl^-(aq)$. Ένα από τα δύο αυτά ιόντα εμφανίζεται ως (Α) στο διπλανό σχήμα μαζί με τα περιβάλλοντα μόρια νερού.



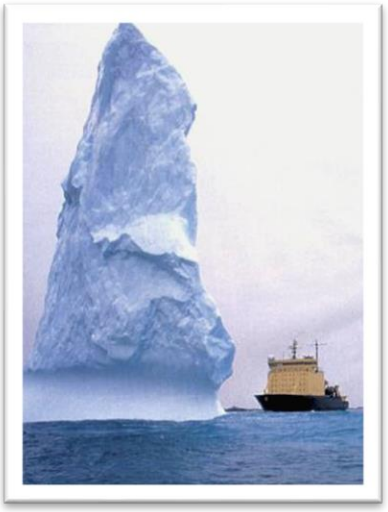
α) Ποιο είναι το ιόν αυτό και τι είδους δυνάμεις σχηματίζει με τα μόρια του H_2O;
1. Το ιόν Na^+, δεσμούς υδρογόνου
2. Το ιόν Na^+, δυνάμεις ιόντος - διπόλου μορίου
3. Το ιόν Cl^-, δεσμούς υδρογόνου
4. Το ιόν Cl^-, δυνάμεις ιόντος - διπόλου μορίου
β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

7.45. Σε υδατικό διάλυμα NH_3 προστίθεται ποσότητα χλωροφορμίου, $CHCl_3(\ell)$, ίσου όγκου και το μίγμα αναδεύεται ισχυρά. Παρατηρείται ο σχηματισμός δύο στιβάδων, μιας υδατικής και μιας στιβάδας $CHCl_3$, στις οποίες η NH_3 είναι διαλυμένη σε συγκεντρώσεις c_1 και c_2, αντίστοιχα.
α) Ο λόγος των συγκεντρώσεων $\lambda = c_1/c_2$ θα είναι:
Α) $\lambda > 1$ Β) $\lambda < 1$ Γ) $\lambda = 1$
β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

7.46. Στα μόρια του DNA περιέχονται οι εξής 4 οργανικές βάσεις: αδενίνη (Α), θυμίνη (Τ), κυτοσίνη (C) και γουανίνη (G). Η αδενίνη με την θυμίνη σχηματίζουν μεταξύ τους 2 δεσμούς υδρογόνου και ο αριθμός τους είναι ίσος, ενώ η κυτοσίνη με την γουανίνη σχηματίζουν μεταξύ τους 3 δεσμούς υδρογόνου και ο αριθμός τους είναι επίσης ίσος. Ένα μόριο DNA περιέχει 55.000 δεσμούς υδρογόνου και 5000 μόρια θυμίνης. Να προσδιοριστεί ο αριθμός των άλλων 3 βάσεων στο μόριο αυτό του DNA.

7.47. Μελετάμε την πολικότητα δύο υγρών διαλυτών, του νερού και του τετραχλωράνθρακα, CCl_4. Για το σκοπό αυτό παίρνουμε 5 δοκιμαστικούς σωλήνες τους οποίους διακρίνουμε με τα γράμματα Α-Ε. Σε κάποιους από τους σωλήνες αυτούς προσθέτουμε H_2O και στους υπόλοιπους CCl_4. Στη συνέχεια στους σωλήνες Α, Β και Γ προσθέτουμε NaCl(s) και στους σωλήνες Δ και Ε προσθέτουμε $I_2(s)$ (σκοτεινόχρωμο στερεό). Αναδεύουμε καλά το περιεχόμενο όλων των σωλήνων και παρατηρούμε σχηματισμό (ομογενούς) διαλύματος μόνο στους σωλήνες Α, Γ και Ε.
α) Να εξηγήσετε ποιος διαλύτης περιέχεται σε καθένα από τους σωλήνες Α-Ε.
β) Στη συνέχεια αναμιγνύουμε το περιεχόμενο των σωλήνων Β και Δ, αναδεύουμε ισχυρά και αφήνουμε για λίγο το σύστημα να ηρεμήσει. Να εξηγήσετε τι θα παρατηρήσουμε.

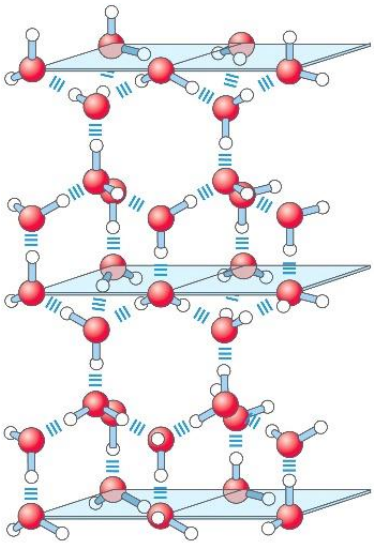
Χημεία και… τέρατα: «Ένα τεράστιο παγόβουνο επιπλέει…»



Έχετε ποτέ αναρωτηθεί γιατί το τεράστιο αυτό παγόβουνο της φωτογραφίας επιπλέει κάπου στις ακτές της Ανταρκτικής; Μα, γιατί έχει μικρότερη πυκνότητα από το νερό είναι η απλοϊκή απάντηση.

Και πραγματικά, η πυκνότητα του καθαρού νερού είναι στους 0ºC περίπου 1 g/mL (του θαλασσινού νερού είναι λίγο μεγαλύτερη), ενώ αυτή του πάγου επίσης στους 0ºC είναι 0,917 g/mL. Άρα, πραγματικά και άσχετα με τον τεράστιο όγκο του, το παγόβουνο επιπλέει γιατί έχει μικρότερη πυκνότητα από το υγρό νερό. Το ίδιο καταπληκτικό φαινόμενο μπορούμε να παρατηρήσουμε και σε ένα ποτήρι νερό που έχει παγάκια.

Το φαινόμενο αυτό είναι καταπληκτικό, γιατί η στερεή φάση έχει πάντα μεγαλύτερη πυκνότητα από την υγρή φάση, καθώς τα μόρια στη στερεή φάση είναι πιο κοντά, «πακετάρονται» δηλαδή καλύτερα. Η ερώτηση, λοιπόν, στην ουσία παραμένει ή καλύτερα μεταφέρεται σε μία άλλη: Γιατί ο πάγος έχει μικρότερη πυκνότητα από το νερό; Γιατί δηλαδή έχει μικρότερη μάζα στον ίδιο όγκο;



Μία άκαμπτη κρυσταλλική δομή, λόγω δεσμών υδρογόνου! Ο καθαρός πάγος έχει κανονική κρυσταλλική δομή στην οποία κάθε μόριο είναι συνδεδεμένο με τέσσερα γειτονικά μόρια μέσω δεσμών υδρογόνου. Τα μόρια αυτά του H_2O συνδέονται μέσω ενός ατόμου Ο και ενός ατόμου Η διπλανού μορίου. Κάθε άτομο Ο μπορεί να συμμετέχει σε δύο δεσμούς υδρογόνου, ενώ κάθε άτομο Η μόνο σε έναν. Έτσι, κάθε μόριο νερού μπορεί να σχηματίζει τέσσερις δεσμούς Η (δύο δεσμούς μέσω των δύο ατόμων Η που διαθέτει και δύο δεσμούς με το άτομο του Ο). Η μικρή πυκνότητα του πάγου σε σχέση με αυτή του νερού μπορεί να κατανοηθεί με βάση αυτούς τους δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των μορίων H_2O.

Οι αλληλεπιδράσεις αυτές στα μόρια του υγρού νερού είναι τυχαίες με αποτέλεσμα τα μόρια του νερού στην υγρή φάση να έρχονται πιο κοντά. Όταν, όμως, το νερό παγώνει τα μόρια σχηματίζουν περισσότερους δεσμούς υδρογόνου, αλλά το γεγονός αυτό απαιτεί **μία περισσότερο «τακτοποιημένη» αλλά πιο «ανοικτή»** (με περισσότερα κενά ανάμεσα στα μόρια) δομή σε σχέση με αυτή που παρατηρείται στο υγρό νερό. Αν ο πάγος δεν είχε ανοικτή δομή –λόγω του πλέγματος δεσμών υδρογόνου– θα είχε πυκνότητα 1,8 g/mL !

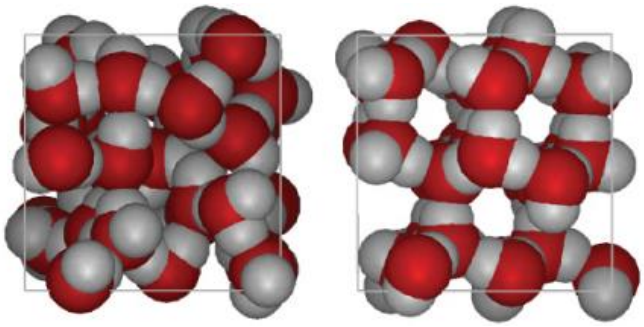
Με άλλα λόγια, οι δεσμοί υδρογόνου υπάρχουν και σε υγρή κατάσταση, απλά όχι σε τόσο μεγάλη έκταση, επιτρέποντας στα μόρια του νερού να είναι πιο «χαλαρά» και να πακετάρονται καλύτερα μεταξύ τους με αποτέλεσμα να έχουμε περισσότερη μάζα σε μικρότερο όγκο, δηλαδή μεγαλύτερη πυκνότητα!

Η αύξηση της πυκνότητας του νερού συνεχίζεται με θέρμανση μέχρι τους 4ºC, καθώς συνεχίζονται οι «διασπάσεις» δεσμών υδρογόνου. Στη συνέχεια το νερό συμπεριφέρεται σαν κανονικό υγρό: Η πυκνότητά του μειώνεται καθώς ανεβαίνει η θερμοκρασία του!



Η μικρότερη πυκνότητα του πάγου επηρεάζει βαθιά τη ζωή στη Γη. Έτσι, λοιπόν, τα παγόβουνα επιπλέουν επιτρέποντας τα βάθη της λίμνης ή της θάλασσας να παραμένουν σε υγρή κατάσταση και τη ζωή να συνεχίζεται…

Γιατί, λοιπόν, το μπουκάλι με το νερό της διπλανής φωτογραφίας που έχουμε ξεχάσει στην κατάψυξη έχει «ξεχειλίσει» από πάγο; Μα, λόγω δεσμών υδρογόνου που αναγκάζουν τον πάγο να πάρει μια πιο «ανοικτή» δομή σε σχέση με το νερό, αυξάνοντας τον όγκο μίας συγκεκριμένης μάζας!



Μοντέλα δομής του υγρού νερού (αριστερά και του πάγου (δεξιά)

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 7

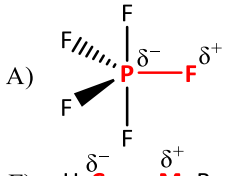
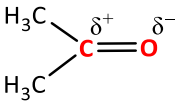
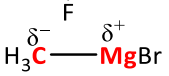
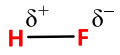
Στις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής 1-17 να σημειώσετε απλά τη σωστή απάντηση.

1. Ποιο από τα μόρια που ακολουθούν είναι το πιο πολικό;
Α) H_2 Β) HF Γ) HI Δ) F_2

2. Στο πίνακα που ακολουθεί εμφανίζονται οι ηλεκτραρνητικότητες διαφόρων στοιχείων.

H	C	O	P	F	Mg
2,2	2,6	3,4	2,2	4,0	1,3

Σε ποια από τις παρακάτω ενώσεις η πολικότητα των δεσμών των στοιχείων με έντονα γράμματα **δεν** είναι σωστή;

Α) 
Β) 
Γ) 
Δ) 

3. Ποια από τα παρακάτω είδη διαμοριακών δυνάμεων αναφέρονται ως δυνάμεις Van der Waals;
Α) Οι δυνάμεις διπόλου - διπόλου και ο δεσμός υδρογόνου
Β) Οι δυνάμεις διπόλου - διπόλου και οι δυνάμεις διασποράς
Γ) Οι δυνάμεις διασποράς και ο δεσμός υδρογόνου
Δ) Οι δυνάμεις ιόντος - ιόντος και ο δεσμός υδρογόνου

4. Ποιο είδος διαμοριακών δυνάμεων σχετίζεται με τη θεωρία του στιγμιαίου διπόλου;
Α) Δυνάμεις διασποράς Β) Ομοιοπολικός δεσμός
Γ) Δεσμός υδρογόνου Δ) Δυνάμεις διπόλου - διπόλου

5. Ποιο το είδος των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων στο επτάνιο, $C_7H_{16}(\ell)$;
Α) Δυνάμεις London Β) Δυνάμεις διπόλου - διπόλου
Γ) Ομοιοπολικός δεσμός Δ) Δεσμός υδρογόνου

6. Ποιο το βασικό είδος των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων που εμφανίζονται στο CHF_3;
Α) Δυνάμεις London Β) Δυνάμεις διπόλου - διπόλου
Γ) Ομοιοπολικός δεσμός Δ) Δεσμός υδρογόνου

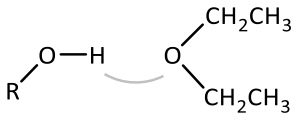
7. Τα στοιχεία O, S και Se ανήκουν στην 16η ομάδα του περιοδικού πίνακα (κατά σειρά από πάνω προς τα κάτω) και σχηματίζουν τις ενώσεις H_2O, H_2S και H_2Se. Από τις ενώσεις αυτές το H_2O έχει πολύ μεγαλύτερο σημείο βρασμού. Πώς εξηγείται το γεγονός αυτό;
Α) Το H_2O έχει τη μικρότερη μοριακή μάζα
Β) Οι ομοιοπολικοί δεσμοί H–O είναι κατά πολύ ισχυρότεροι από τους δεσμού H–S και H–Se
Γ) Το νερό είναι λιγότερο πολικό μόριο από άλλα δύο
Δ) Στο νερό εμφανίζεται δεσμός υδρογόνου

8. Το υδροχλώριο (HCl, M_r = 36,5) έχει διπολική ροπή μ = 1,03 D και σημείο βρασμού 190 K. Το υδροβρώμιο (HBr, M_r = 81) έχει διπολική ροπή μ = 0,8 D και σημείο βρασμού 206 K. Πως εξηγείται το γεγονός ότι το HBr έχει μεγαλύτερο σ.β. σε σχέση με το HCl;
Α) Το HBr εμφανίζει ισχυρότερες δυνάμεις διασποράς
Β) Το HCl εμφανίζει ισχυρότερες δυνάμεις διασποράς
Γ) Το HBr είναι πιο πολικό μόριο σε σχέση με το HCl
Δ) Και στις δύο ενώσεις εμφανίζονται δεσμοί υδρογόνου

9. Ποιο είδος αλληλεπιδράσεων έχει, γενικά, μεγαλύτερη ισχύ;
Α) Οι δυνάμεις ιόντος - ιόντος
Β) Ο δεσμός υδρογόνου
Γ) Οι δυνάμεις διασποράς ή London
Δ) Οι δυνάμεις διπόλου - διπόλου

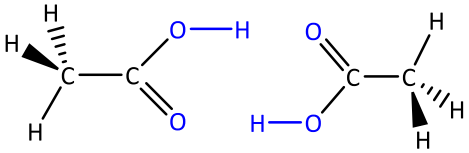
10. Από τα παρακάτω το μικρότερο σημείο βρασμού έχει:
Α) το H_2 Β) το NaCl
Γ) η CH_3CH_2OH Δ) το HCl [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

11. Ποιος το βασικό είδος των διαμοριακών δυνάμεων που αναπτύσσονται ανάμεσα στα δύο μόρια που ακολουθούν:



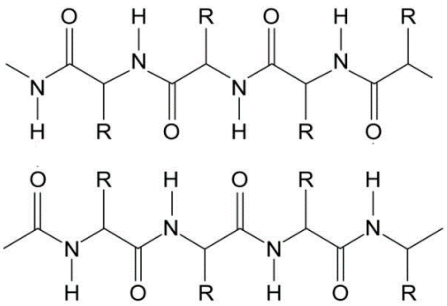
Α) Δυνάμεις διπόλου - διπόλου Β) Δυνάμεις διασποράς
Γ) Δυνάμεις Van der Waals Δ) Δεσμός υδρογόνου

12. Ανάμεσα στα δύο μόρια CH_3COOH που ακολουθούν σχηματίζονται:



Α) δύο δεσμοί Η Β) ένας δεσμός Η
Γ) δυνάμεις διασποράς Δ) δυνάμεις διπόλου - διπόλου

13. Στο σχήμα που ακολουθεί εμφανίζεται το τμήμα μιας πρωτεΐνης. Πόσοι δεσμοί υδρογόνου είναι δυνατόν να εμφανίζονται στη δομή αυτή;



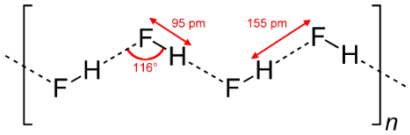
Α) 4 Β) 3 Γ) 1 Δ) Κανένας

14. Το σύνολο των διαμοριακών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων της υγρής αμμωνίας, $NH_3(\ell)$, είναι οι ακόλουθες:
Α) Διασποράς (London)
Β) Διπόλου - διπόλου
Γ) Δεσμός υδρογόνου και δυνάμεις διασποράς (London)
Δ) Δεσμός Η [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

15. Το λυκοπένιο είναι στερεός πολυακόρεστος υδρογονάνθρακας με βαθύ κόκκινο χρώμα που περιέχεται στις τομάτες και άλλα φρούτα κόκκινου χρώματος. Έχει μοριακό τύπο $C_{40}H_{56}$ και το μόριό του περιέχει πολλούς διπλούς δεσμούς αλλά όχι τριπλούς. Διαθέτουμε ποσότητα καθαρού λυκοπένιου και μελετάμε τη διαλυτότητά του στους διαλύτες H_2O, CH_3OH, C_6H_{14} (εξάνιο) και CCl_4. Σε ποιους από τους διαλύτες αυτούς το λυκοπένιο θα είναι αδιάλυτο;
Α) Στη CH_3OH και στο CCl_4 Β) Στο H_2O και στη CH_3OH
Γ) Στο C_6H_{14} και στο H_2O Δ) Στο C_6H_{14} και στο CCl_4

16. Ποιο το είδος των αλληλεπιδράσεων μεταξύ ατόμων He;
Α) Δυνάμεις διασποράς ή London
Β) Δυνάμεις διπόλου - διπόλου
Γ) Δυνάμεις διπόλου - επαγομένου διπόλου
Δ) Δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων He γιατί το He είναι ευγενές αέριο

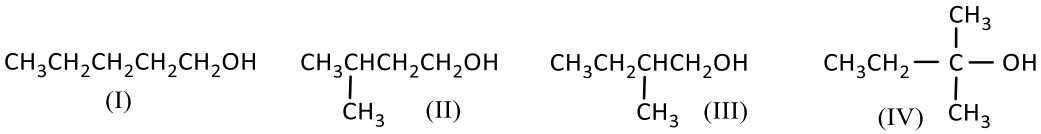
17. Στο στερεό HF σχηματίζονται αλυσίδες μορίων HF σχήματος ζιγκ-ζαγκ όπως φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί.



Σύμφωνα με το παραπάνω σχήμα:
Α) τα μόρια του HF συνδέονται μεταξύ τους με δυνάμεις διπόλου - διπόλου
Β) οι δεσμοί υδρογόνου F − H ··· F σχηματίζουν γωνία 180°
Γ) οι δεσμοί υδρογόνου έχουν μήκος 95 pm ($95 \cdot 10^{-12}$ m)
Δ) οι δεσμοί υδρογόνου είναι ισχυρότεροι από τους ομοιοπολικούς δεσμούς H − F

---

18. α) Δίνονται οι ισομερείς αλκοόλες:



Ποια από τις παραπάνω ενώσεις αναμένεται να έχει μεγαλύτερο σημείο ζέσης (στην ίδια πίεση);
Α) Η (I) Β) Η (II) Γ) Η (III) Δ) Η (IV)
Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

.....

.....

.....

.....

.....

β) Να αντιστοιχίσετε τις χημικές ουσίες της στήλης Α με τα σημεία ζέσεως της στήλης Β σε πίεση P = 1 atm.

Στήλη Α	Στήλη Β
CH_3OH	−253 °C
H_2	65 °C
CH_4	−162 °C

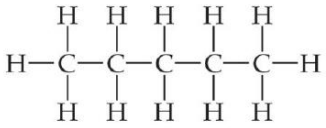
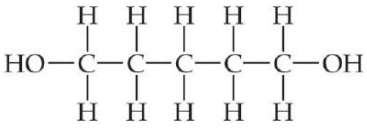
Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2023]

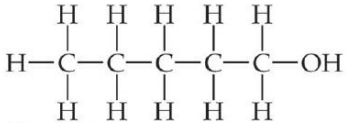
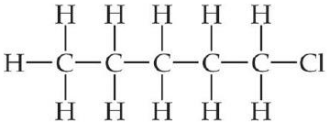
.....

.....

.....

19. Να διατάξετε τις παρακάτω ενώσεις κατά σειρά αυξανόμενης διαλυτότητας στο νερό. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

I  II 

III  IV 

.....

.....

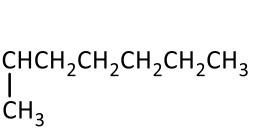
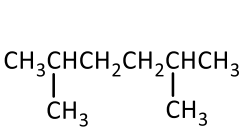
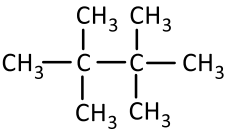
.....

.....

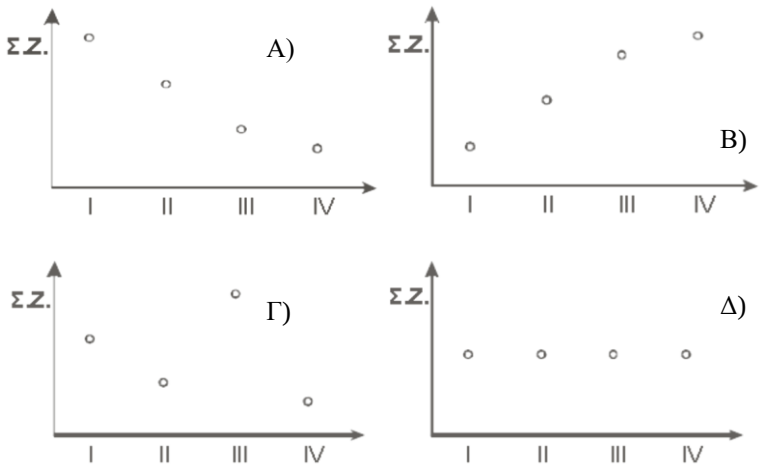
.....

.....

20. Δίνονται τα ακόλουθα ισομερή οκτάνια:

I. $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ II.  III.  IV. 

Ποιο από τα ακόλουθα διαγράμματα Α - Δ αναπαριστά καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα αναφορικά με το σημείο ζέσεως (Σ.Ζ.) των οκτανίων; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.



[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

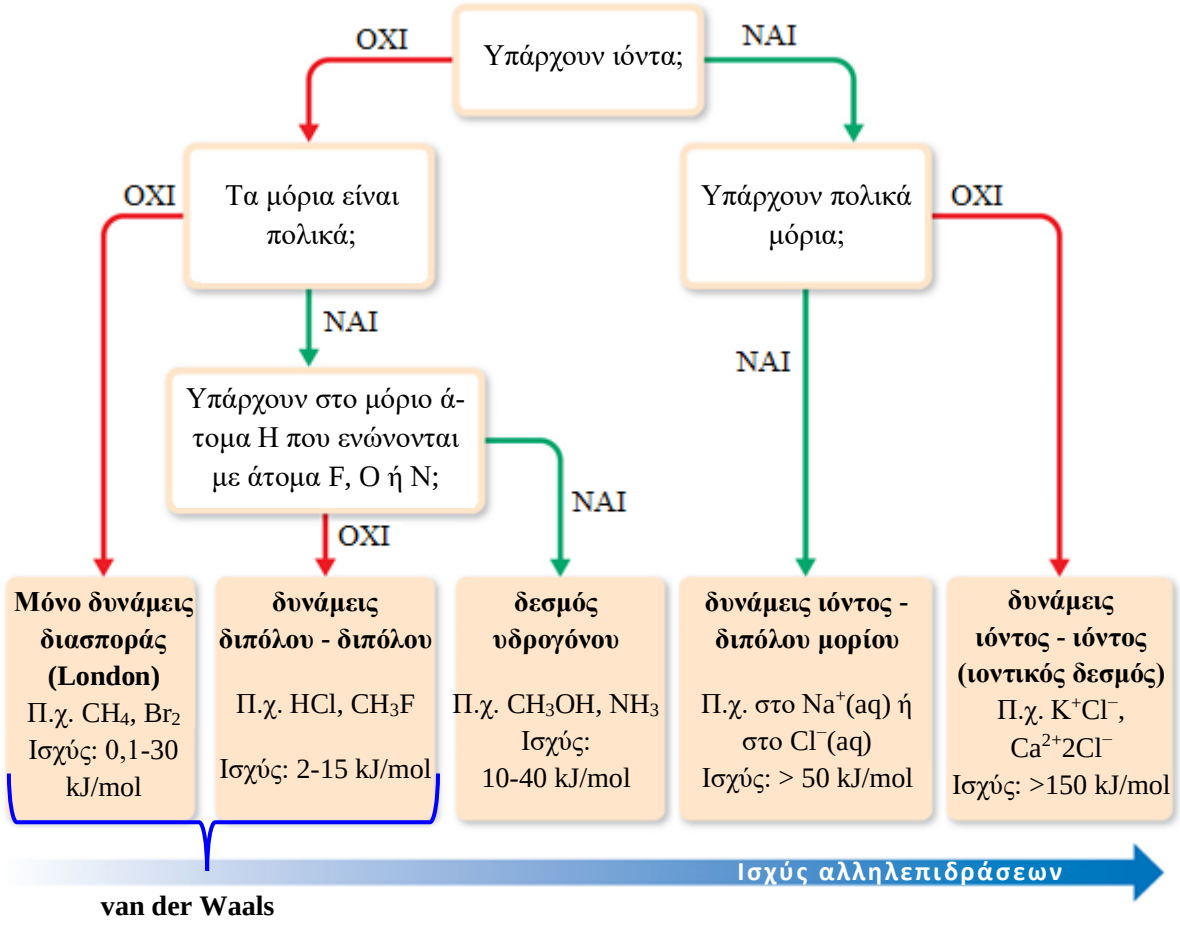
.....

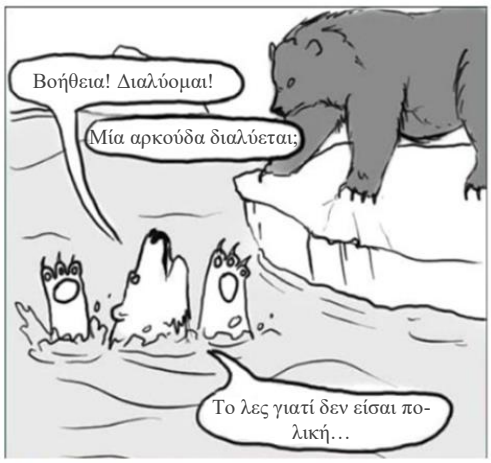
.....

.....

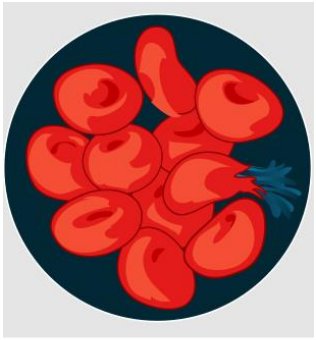
.....

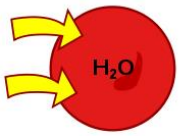
Κατάταξη και ισχύς διαμοριακών αλληλεπιδράσεων





Γελάσαμε και σήμερα…
Πηγή: www.reddit.com





ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 Ώσμωση – Ωσμωτική Πίεση

ΘΕΜΑΤΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Εισαγωγή

Μοριακά και ιοντικά διαλύματα. Γενικά, τα διαλύματα διακρίνονται σε ιοντικά και μοριακά. Στα μοριακά διαλύματα η διαλυμένη ουσία βρίσκεται αποκλειστικά με τη μορφή των μορίων της, δηλαδή η διαδικασία της διάλυσης δεν επηρεάζει τη δομή της ένωσης. Έτσι. ένα μοριακό διάλυμα δεν εμφανίζει ηλεκτρική αγωγιμότητα, δηλαδή δεν επιτρέπει τη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος καθώς δεν υπάρχουν ελεύθερα ιόντα. Τέτοια διαλύματα είναι π.χ. τα υδατικά διαλύματα ζάχαρης ($C_{12}H_{22}O_{11}$), γλυκόζης ($C_6H_{12}O_6$), ουρίας (CH_4N_2O) και γενικά τα διαλύματα των μη ηλεκτρολυτών.

Τα μοριακά διαλύματα μπορεί να είναι υδατικά αλλά και διαλύματα άλλων διαλυτών (βενζόλιο, αιθανόλη, υγροί υδρογονάνθρακες κτλ.).

Στα ιοντικά διαλύματα η διαλυμένη ουσία μετατρέπεται πλήρως ή μερικά σε ελεύθερα ιόντα, όπως είναι τα υδατικά διαλύματα των ηλεκτρολυτών, δηλαδή των οξέων, των βάσεων και των αλάτων. Τα διαλύματα αυτά εμφανίζουν ηλεκτρική αγωγιμότητα που οφείλεται στα ελεύθερα ιόντα που εμφανίζονται στο διάλυμα:

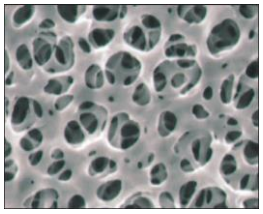
Σε κάποιες περιπτώσεις διαλυμάτων ο ηλεκτρολύτης δεν ευρίσκεται καθ' ολοκληρία με τη μορφή ιόντων αλλά συνυπάρχει και με τη μορφή των μορίων του (ασθενής ηλεκτρολύτης).

$$HCl(aq) \rightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq)$$
$$NaOH(aq) \rightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq)$$
$$NaCl(aq) \rightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Προσθετικές ιδιότητες διαλυμάτων. Οι ιδιότητες των διαλυμάτων εξαρτώνται τις περισσότερες φορές από τη φύση (το είδος) της διαλυμένης ουσίας. Έτσι, με τη διάλυση ποσότητας ζάχαρης ή NaCl σε ποσότητα νερού προκύπτουν διαλύματα με διαφορετικές ιδιότητες, όπως για παράδειγμα διαφορετική γεύση, διαφορετική πυκνότητα κτλ.

Παραδείγματα προσθετικών ιδιοτήτων είναι η ελάττωση της τάσης των ατμών του διαλύτη, η ανύψωση του σημείου βρασμού του διαλύτη, η ταπείνωση του σημείου πήξεως του διαλύτη και η ωσμωτική πίεση.

Όμως, κάποιες από τις ιδιότητες των διαλυμάτων είναι ανεξάρτητες από τη φύση της διαλυμένης ουσίας καθώς επίσης είναι ανεξάρτητες και από τη μορφή της ουσίας στο διαλύτη (μόρια ή ιόντα) εξαρτώνται δε αποκλειστικά από τον **αριθμό** των διαλυμένων σωματιδίων (μορίων ή ιόντων) σε ορισμένη ποσότητα διαλύματος (ή διαλύτη). Αυτές οι ιδιότητες αναφέρονται ως προσθετικές ιδιότητες. Στο κεφάλαιο αυτό θα εστιαστούμε σε μία από τις προσθετικές ιδιότητες, την ωσμωτική πίεση.



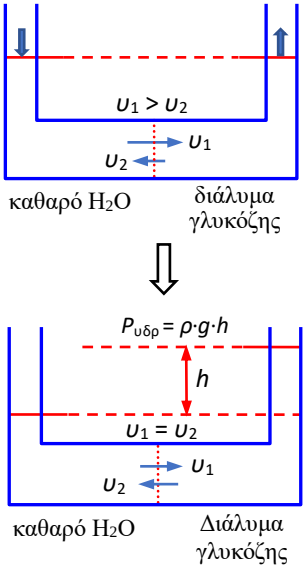
Αν και μας είναι βολικό να αποδίδουμε την εκλεκτική διαπερατότητα μιας ημιπερατής μεμβράνης αποκλειστικά στο μέγεθος των πόρων της, στην πραγματικότητα σχετίζεται και με την εκλεκτική παρεμπόδιση ηλεκτροχημικής κυρίως φύσης.

Ημιπερατές μεμβράνες. Οι ημιπερατές μεμβράνες είναι μεμβράνες με μικρούς πόρους (π.χ. μικρότεροι των 250 nm), που επιτρέπουν τη δίοδο των μορίων του διαλύτη όχι όμως και των μορίων ή των ιόντων της διαλυμένης ουσίας είναι δηλαδή κάτι σαν «μοριακά» κόσκινα. Πολλές βιολογικές μεμβράνες λειτουργούν ως ημιπερατές αλλά στην πράξη χρησιμοποιούνται ημιπερατές μεμβράνες από συνθετικά υλικά, όπως η ζελατίνη, το ελαστικό κόμμι, η κυτταρίνη και τα παράγωγά της κτλ.

2. Περιγραφή του φαινομένου της ώσμωσης

Θεωρούμε υδατικό διάλυμα γλυκόζης ($C_6H_{12}O_6$) συγκέντρωσης c_1 που διαχωρίζεται από καθαρό νερό μέσω αδιαπέραστου διαφράγματος. Αν αφαιρέσουμε το διάφραγμα θα σχηματιστεί τελικά διάλυμα γλυκόζης συγκέντρωσης $c_2 < c_1$. Επίσης, αν αναμίξουμε διάλυμα γλυκόζης συγκέντρωσης c_1 με άλλο διάλυμα γλυκόζης συγκέντρωσης $c_2 > c_1$ θα επέλθει εξίσωση των συγκεντρώσεων με το σχηματισμό διαλύματος ενδιάμεσης συγκέντρωσης c ($c_2 > c > c_1$).

Θεωρούμε τώρα ένα υδατικό διάλυμα γλυκόζης που φέρεται σε επαφή μέσω ημιπερατής μεμβράνης με καθαρό νερό. Είδαμε ότι η ημιπερατή μεμβράνη επιτρέπει τη δίοδο των μορίων νερού και προς τις δύο κατευθύνσεις αλλά όχι και τη δίοδο των μορίων της γλυκόζης. Αρχικά, η ταχύτητα μετακίνησης (υ_1) των μορίων του νερού από τον καθαρό διαλύτη προς το διάλυμα είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα μετακίνησης (υ_2) των μορίων του νερού από το διάλυμα προς τον καθαρό διαλύτη. Δηλαδή ισχύει $\upsilon_1 > \upsilon_2$. Έτσι, ο όγκος του διαλύματος της γλυκόζης αυξάνεται με αποτέλεσμα την ανύψωση της στάθμης του. Το φαινόμενο θα συνεχιστεί με θεωρητικό σκοπό να εξισωθούν οι συγκεντρώσεις στις δύο πλευρές της ημιπερατής μεμβράνης. Αυτό βέβαια δε μπορεί να συμβεί καθώς ο καθαρός διαλύτης δεν περιέχει διαλυμένη ουσία.



Με το πέρασμα του χρόνου, η ανύψωση της στάθμης του διαλύματος γίνεται με όλο και μικρότερη ταχύτητα και τελικά σταθεροποιείται σε ορισμένο ύψος (h) οπότε το φαινόμενο της ώσμωσης σταματά. Αυτό συμβαίνει γιατί η υδροστατική πίεση που δημιουργείται λόγω διαφοράς στάθμης (δες το διπλανό σχήμα), εξαναγκάζει τα μόρια του διαλύτη να εξέρχονται από το διάλυμα με την ίδια ταχύτητα με την οποία εισέρχονται. Δηλαδή, τελικά αποκαθίσταται δυναμική ισορροπία στην οποία ισχύει: $\upsilon_1 = \upsilon_2$.

Έστω τώρα δύο διαλύματα γλυκόζης διαφορετικών συγκεντρώσεων c_1 και c_2 ($c_1 < c_2$) που διαχωρίζονται μέσω ημιπερατής μεμβράνης. Αρχικά η ταχύτητα μεταφοράς των μορίων του νερού μέσω της ημιπερατής μεμβράνης είναι μεγαλύτερη από το αραιότερο προς το πυκνότερο διάλυμα. Έτσι θα συμβεί ώσμωση από το διάλυμα συγκέντρωσης c_1 προς το διάλυμα συγκέντρωσης c_2 με αποτέλεσμα το δεύτερο διάλυμα να αυξάνει τον όγκο του σε βάρος του πρώτου. Το φαινόμενο θα συνεχιστεί μέχρι ότου να αποκατασταθεί ισορροπία, λόγω της υδροστατικής πίεσης, στην οποία ίσος αριθμός μορίων διαλύτη περνά διαμέσου της ημιπερατής μεμβράνης στη μονάδα του χρόνου προς τις δύο κατευθύνσεις ($\upsilon_1 = \upsilon_2$).

Φυσικά, δεν παρατηρείται ώσμωση αν τα δύο διαλύματα έχουν ίδιες συγκεντρώσεις, δηλαδή ισχύει αρχικά: $c_1 = c_2$.

Η υδροστατική πίεση που αναπτύσσεται με την πάροδο του χρόνου σταματά την ώσμωση, δηλαδή γίνεται $\upsilon_1 = \upsilon_2$, προτού να εξισωθούν οι συγκεντρώσεις των δύο διαλυμάτων.

Ώσμωση ονομάζεται το φαινόμενο της διάχυσης περισσοτέρων μορίων διαλύτη (συνήθως H_2O), μέσω ημιπερατής μεμβράνης, από το διάλυμα της μικρότερης συγκέντρωσης (υποτονικό διάλυμα) προς το διάλυμα της μεγαλύτερης συγκέντρωσης (υπερτονικό διάλυμα). Το φαινόμενο εμφανίζεται τόσο στα μοριακά όσο και στα ιοντικά διαλύματα.

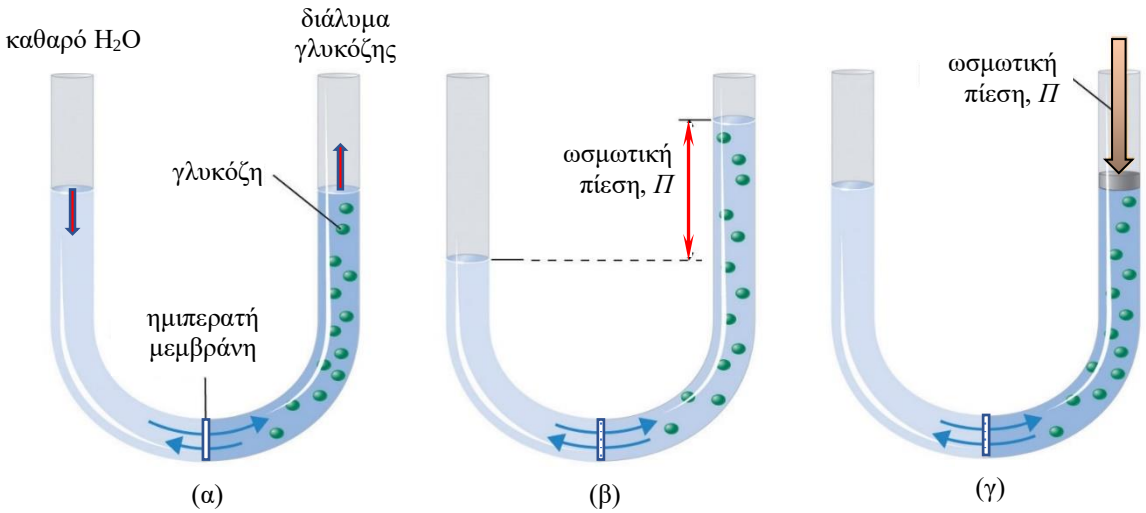
3. Ωσμωτική πίεση

Ας θεωρήσουμε πάλι την περίπτωση διαλύματος που διαχωρίζεται με ημιπερατή μεμβράνη από τον καθαρό του διαλύτη. Είδαμε ότι το φαινόμενο της ώσμωσης θα σταματήσει όταν η στάθμη της επιφάνειας του διαλύματος ανεβεί τόσο ώστε η υδροστατική πίεση που αναπτύσσεται λόγω της διαφοράς στάθμης να αναγκάζει τα μόρια του νερού να διέρχονται από τις δύο πλευρές της μεμβράνης με την ίδια ταχύτητα ($\upsilon_1 = \upsilon_2$).

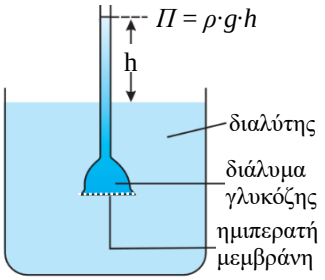
Το φαινόμενο της ώσμωσης μπορεί να σταματήσει <u>από την αρχή</u> αν στην επιφάνεια του διαλύματος ασκηθεί κατάλληλη εξωτερική πίεση τέτοια ώστε ακαριαία να ισχύει $\upsilon_1 = \upsilon_2$. Η εξωτερική αυτή πίεση αναφέρεται ως ωσμωτική πίεση και συμβολίζεται με το Π.

Ωσμωτική πίεση (Π) διαλύματος που διαχωρίζεται με ημιπερατή μεμβράνη απ' τον καθαρό διαλύτη του, ονομάζεται η κατάλληλη πίεση που πρέπει να ασκηθεί εξωτερικά στο διάλυμα, ώστε να εμποδιστεί το φαινόμενο της ώσμωσης, χωρίς να μεταβληθεί ο όγκος του διαλύματος.

Η ωσμωτική πίεση είναι ίση με την υδροστατική πίεση ($P_{υδρ} = \rho \cdot g \cdot h$, όπου ρ η πυκνότητα του διαλύματος) που δημιουργείται από την ανύψωση της στάθμης του διαλύματος όταν το φαινόμενο έχει καταλήξει σε (δυναμική) ισορροπία.



Σχήμα 1. *(α) Διάλυμα γλυκόζης φέρεται σε επαφή μέσω ημιπερατής μεμβράνης με καθαρό διαλύτη (H_2O). Αρχίζει το φαινόμενο της ώσμωσης σύμφωνα με το οποίο περισσότερα μόρια νερού εισέρχονται στο διάλυμα της γλυκόζης, με αποτέλεσμα η στάθμη του διαλύματος της γλυκόζης αρχίζει προοδευτικά να ανέρχεται και η στάθμη του καθαρού νερού να κατέρχεται.*
(β) Λόγω της υδροστατικής πίεσης έχει αποκατασταθεί (δυναμική) ισορροπία στην οποία τα μόρια του νερού διέρχονται από τις δύο πλευρές της μεμβράνης με την ίδια ταχύτητα ($\upsilon_1 = \upsilon_2$)
*(γ) Η εφαρμογή κατάλληλης εξωτερικής πίεσης (ωσμωτική πίεση, Π) στο διάλυμα της γλυκόζης αναγκάζει τα μόρια του νερού να διέρχονται από τις δύο πλευρές της μεμβράνης με την ίδια ταχύτητα ($\upsilon_1 = \upsilon_2$) **χωρίς** να εξελιχθεί το φαινόμενο της ώσμωσης.*



Μία άλλη πειραματική διάταξη για τη μέτρηση της ωσμωτικής πίεσης ενός διαλύματος.

Μεταξύ δύο διαλυμάτων:

- **Ισοτονικά** ονομάζονται τα διαλύματα με την ίδια τιμή ωσμωτικής πίεσης.
- **Υποτονικό** ονομάζεται το διάλυμα που έχει τη μικρότερη τιμή ωσμωτικής πίεσης.
- **Υπερτονικό** ονομάζεται το διάλυμα που έχει τη μεγαλύτερη τιμή ωσμωτικής πίεσης.

Γενικά, η μετατόπιση του διαλύτη γίνεται από το διάλυμα μικρότερης συγκέντρωσης (υποτονικό διάλυμα) προς το διάλυμα μεγαλύτερης συγκέντρωσης (υπερτονικό διάλυμα).

4. Από τι εξαρτάται η ωσμωτική πίεση διαλύματος - Νόμος van't Hoff

Με βάση και προηγούμενα πειραματικά αποτελέσματα, ο van't Hoff διαπίστωσε ότι για την ωσμωτική πίεση στην περίπτωση αραιών μοριακών διαλυμάτων, ισχύει:

$$\Pi = c \cdot R \cdot T \quad \text{ή} \quad \Pi \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (\text{αφού } c = \frac{n}{V})$$

όπου: Π η ωσμωτική πίεση του διαλύματος (σε atm), c η συγκέντρωσή του, R = 0,082 L·atm/(mol·K) η σταθερά των ιδανικών αερίων, $T = 273 + \theta^{o}C$ η απόλυτη θερμοκρασία (σε K), V ο όγκος του διαλύματος (σε L) και n ο αριθμός mol της διαλυμένης ουσίας.

Γενικά η ωσμωτική πίεση είναι μεγάλη, π.χ. για υδατικό διάλυμα καλαμοσάκχαρου (ή ζάχαρης, $C_{12}H_{22}O_{11}$) 1% w/v στους 15°C είναι περίπου 0,7 atm. Η ωσμωτική πίεση του αίματος οφείλεται (7,65 atm) κατά κύριο λόγο στα διάφορα ανόργανα άλατα που βρίσκονται στο πλάσμα σημαντικότερο των οποίων είναι το NaCl.

- Η ωσμωτική πίεση (Π) σε ορισμένη θερμοκρασία εξαρτάται από τον αριθμό γραμμομορίων (και άρα των μορίων) του διαλυμένου σώματος σε ορισμένο όγκο διαλύματος και όχι από τη φύση τους. Επομένως είναι μια **προσθετική ιδιότητα**.
- Όταν ένα διάλυμα αραιώνεται, η συγκέντρωσή του ελαττώνεται και επομένως η ωσμωτική του πίεση ελαττώνεται επίσης. Το αντίθετο στη συμπύκνωση διαλύματος.
- Τα ιοντικά διαλύματα εμφανίζουν μεγαλύτερη ωσμωτική πίεση από τα μοριακά διαλύματα της ίδιας συγκέντρωσης καθόσον ο αριθμός των διαλυμένων σωματιδίων (ιόντα) είναι μεγαλύτερος.

Σε περιπτώσεις μοριακών διαλυμάτων Α και Β που διαχωρίζονται με ημιπερατή μεμβράνη η πίεση (P) που πρέπει να ασκηθεί στο υπερτονικό διάλυμα (έστω το Β) ώστε να μην εξελιχθεί η ώσμωση δίνεται από τη σχέση $P = \Pi_B - \Pi_A = \Delta c \cdot R \cdot T$, όπου Δc η διαφορά των συγκεντρώσεων των δύο διαλυμάτων.

5. Εφαρμογές της ώσμωσης

α) Εύρεση της σχετικής μοριακής μάζας (M_r) μεγαλομοριακών ενώσεων (π.χ. πρωτεϊνών, πολυμερών κτλ.) με τη μέθοδο της ωσμωμετρίας.

Ωσμωμετρία *ονομάζεται η μέθοδος προσδιορισμού της σχετικής μοριακής μάζας (M_r) με βάση τον πειραματικό προσδιορισμό της ωσμωτικής πίεσης, κάνοντας χρήση της εξίσωσης:*

$$\Pi \cdot V = n \cdot R \cdot T, \quad \Pi \cdot V = \frac{m}{M_r} \cdot R \cdot T, \quad M_r = \frac{m \cdot R \cdot T}{\Pi \cdot V}$$

Η ωσμωμετρία εφαρμόζεται με την προϋπόθεση ότι το διάλυμα είναι αραιό και μοριακό.

Με τον πολυμερισμό ενός σώματος ελαττώνεται ο αριθμός των διακεκριμένων σωματιδίων του διαλύματος, οπότε ελαττώνεται και η ωσμωτική πίεση.

Εφαρμογή 1

Η ινσουλίνη είναι ορμόνη που παράγεται στο πάγκρεας και παίζει πρωτεύοντα ρόλο στον μεταβολισμό των υδατανθράκων στον ανθρώπινο οργανισμό. Η ανθρώπινη ινσουλίνη αποτελείται από 51 αμινοξέα και έχει M_r = 5808. Το 1955 στο επιστημονικό περιοδικό Nature δημοσιεύτηκε μία εργασία σύμφωνα με την οποία διάλυμα της ινσουλίνης σε οργανικό διαλύτη περιεκτικότητας 0,1% w/v παρουσιάζει ωσμωτική πίεση $\Pi = 4{,}1 \cdot 10^{-3}$ atm στους 27°C. Ποια η τιμή της σχετικής μοριακής μάζας της ινσουλίνης που προσδιορίστηκε με βάση το παραπάνω πείραμα;
$R = 0{,}082\ L \cdot atm \cdot (mol \cdot K)^{-1}$.

Υπολογίζουμε τη σχετική μοριακή μάζα της ινσουλίνης (M_r), ωσμωμετρικά, θεωρώντας 100 mL από το διάλυμα:

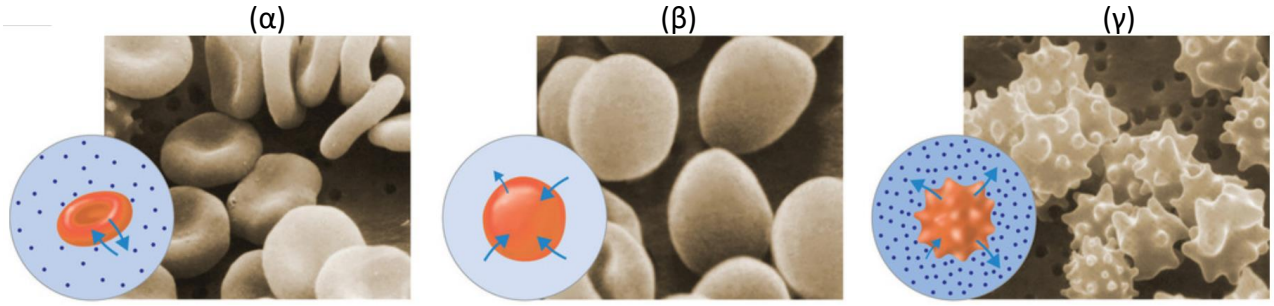
$$M_r = \frac{m \cdot R \cdot T}{\Pi \cdot V} = \frac{0{,}1 \cdot 0{,}082 \cdot 300}{4{,}1 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}1} = 6000$$

β) Υπολογισμός της συγκέντρωσης ενός υδατικού διαλύματος ισοτονικού με το αίμα. Η διαδικασία χρησιμοποιείται για την παρασκευή ορών διαφόρων ουσιών, π.χ. γλυκόζης, βιταμίνης C, φυσιολογικού ορού (διάλυμα NaCl 0,9% w/v).

Η ωσμωτική πίεση του αίματος στους 0° είναι 6,74 atm και οφείλεται κατά κύριο λόγο στα διάφορα ανόργανα άλατα που βρίσκονται στο πλάσμα σημαντικότερο των οποίων είναι το NaCl.

Η κυτταρική μεμβράνη παίζει το ρόλο ημιπερατής μεμβράνης επιτρέποντας τη δίοδο μορίων του νερού, όχι όμως μορίων πρωτεϊνών ή άλλων μεγαλομορίων.

γ) Το φαινόμενο της ώσμωσης παίζει σημαντικό ρόλο και σε διάφορα βιολογικά φαινόμενα. Έτσι, αν ένα ερυθρό κύτταρο βυθιστεί σε ισοτονικό υδατικό διάλυμα σε σχέση με το ενδοκυτταρικό υγρό (π.χ. σε φυσιολογικό ορό) διατηρεί το μέγεθός του, καθώς ο αριθμός των εισερχομένων μορίων νερού ισούται με τον αριθμό των εξερχόμενων. Αν το κύτταρο βυθιστεί σε υπερτονικό διάλυμα σε σχέση με το ενδοκυτταρικό υγρό (π.χ. σε πυκνό διάλυμα γλυκόζης), τότε το κύτταρο συρρικνώνεται, καθώς ο αριθμός των εισερχομένων μορίων νερού από το κύτταρο είναι μικρότερος των εξερχόμενων. Τέλος, αν το κύτταρο βυθιστεί σε διάλυμα υποτονικό σε σχέση με το ενδοκυτταρικό υγρό (π.χ. σε καθαρό νερό), τότε διογκώνεται και σπάζει με αποτέλεσμα τη διάχυση της αιμοσφαιρίνης που περιέχουν στο νερό (αιμόλυση ερυθρών αιμοσφαιρίων).



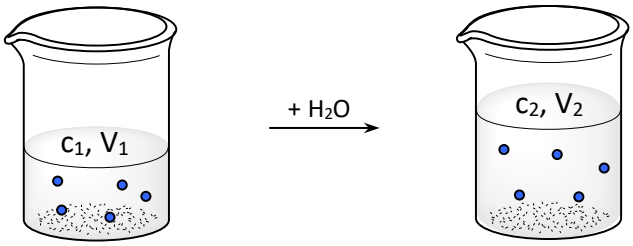
Σχήμα 2. *Ερυθρά αιμοσφαίρια σε (α) ισοτονικό, (β) υποτονικό και (γ) υπερτονικό υδατικό διάλυμα.*

6. Μεθοδολογία προβλημάτων στην ωσμωτική πίεση



Ένα ισοτονικό προϊόν ρινικής υγιεινής (διάλυμα NaCl 0,9 %w/v).

Αραίωση διαλυμάτων. Έστω διάλυμα συγκέντρωσης c_1 και όγκου V_1 το οποίο αραιώνεται με την προσθήκη νερού και αποκτά συγκέντρωση c_2 και όγκο V_2:



Στην περίπτωση αυτή ισχύει η σχέση: $c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$ (σχέση αραίωσης διαλυμάτων). Επίσης, αν V ο όγκος του νερού που προστέθηκε, θα ισχύει: $V_2 = V_1 + V$. Με την αραίωση ενός διαλύματος η συγκέντρωσή του μειώνεται και επομένως μειώνεται και η ωσμωτική του πίεση (νόμος van't Hoff).

Ανάμιξη διαλυμάτων της ίδιας διαλυμένης ουσίας. Έστω διάλυμα συγκέντρωσης c_1 και όγκου V_1 που αναμειγνύεται με άλλο διάλυμα της ίδιας διαλυμένης ουσίας συγκέντρωσης c_2 και όγκου V_2. Το τελικό διάλυμα έχει όγκο $V = V_1 + V_2$, και ισχύει:

$$c_1 \cdot V_1 + c_2 \cdot V_2 = c \cdot V$$

Μετατροπή της %w/v περιεκτικότητας σε συγκέντρωση (Molarity). Έστω διάλυμα ζάχαρης ($C_{12}H_{22}O_{11}$, M_r = 342) περιεκτικότητας 3,42% w/v.

Στα 100 mL διαλύματος 3,42 g $C_{12}H_{22}O_{11}$ ή 3,42/342 = 0,01 mol
Στα 1000 mL x= ; 0,1 mol/L ή c = 0,1 M

Πολλές διαλυμένες ουσίες στο ίδιο διάλυμα. Αν οι διαλυμένες (μοριακές) ουσίες είναι πολλές, οι παραπάνω σχέσεις παίρνουν τις μορφές:

$$\Pi = (c_1 + c_2 + c_3 + ...)\cdot R\cdot T,\ \ \Pi\cdot V = (n_1 + n_2 + n_3 + ...)\cdot R\cdot T$$

Διαλύματα ηλεκτρολυτών. Γράφουμε την εξίσωση διάστασης του ηλεκτρολύτη και υπολογίζουμε τη συνολική συγκέντρωση των ιόντων. Στη συνέχεια υπολογίζουμε την ωσμωτική πίεση του διαλύματος. Π.χ. σε διάλυμα $CaCl_2$(aq) 0,1 M έχουμε:

$CaCl_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2Cl^-$
0,1 M 0,1 M 0,2 M Συνολική συγκέντρωση ιόντων 0,3 M

Διαλύματα ηλεκτρολυτών. Στα διαλύματα ηλεκτρολυτών (οξέων, βάσεων, αλάτων) η ωσμωτική πίεση έχει μεγαλύτερη τιμή από εκείνη που προβλέπεται με βάση τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη. Ο van't Hoff πρότεινε την εισαγωγή στις εξισώσεις της ωσμωτικής πίεσης, ενός διορθωτικού συντελεστή i (συντελεστής van't Hoff): $\Pi = i\cdot c\cdot R\cdot T$, όπου i είναι κατά προσέγγιση ο συνολικός αριθμός των ιόντων που προκύπτουν με τη διάσταση του ηλεκτρολύτη. Π.χ.:
$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$, i ≈ 2
$CaCl_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2Cl^-$, i ≈ 3
Σε διαλύματα ασθενών ηλεκτρολυτών στα οποία ο ηλεκτρολύτης ιοντίζεται μερικά η τιμή της ωσμωτικής πίεσης είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη μοριακού διαλύματος ίδιας συγκέντρωσης αλλά μικρότερη από την ωσμωτική πίεση διαλύματος ισχυρού ηλεκτρολύτη ίδιας συγκέντρωσης.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΣΚΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ

1. Ποιο από τα επόμενα υδατικά μοριακά διαλύματα παρουσιάζει τη μεγαλύτερη ωσμωτική πίεση στους 27°C**;**
I. Διάλυμα γλυκόζης ($C_6H_{12}O_6$, M_r = 180**) περιεκτικότητας** 9% w/v**.**
II. Διάλυμα ουρίας (CH_4N_2O, M_r = 60**) περιεκτικότητας** 6% w/v**.**
III. Διάλυμα ζάχαρης ($C_{12}H_{22}O_{11}$, M_r = 342**) περιεκτικότητας** 17,1% w/v**.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ
Επειδή τα διαλύματα έχουν την ίδια θερμοκρασία, μεγαλύτερη ωσμωτική πίεση θα εμφανίζει αυτό που έχει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση. Υπολογίζουμε τη συγκέντρωση του διαλύματος γλυκόζης:

Στα 100 mL διαλύματος υπάρχουν 9 g $C_6H_{12}O_6$ ή $\frac{9}{180} = 0,05$ mol
Στα 1000 mL x = ; 0,5 mol/L (c = 0,5 M)

Με παρόμοιο τρόπο προκύπτει ότι το διάλυμα ουρίας έχει c = 1 M και το διάλυμα ζάχαρης έχει c = 0,5 M. Επομένως, το διάλυμα με τη μεγαλύτερη ωσμωτική πίεση θα είναι το διάλυμα της ουρίας καθώς έχει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση.

2. Να εξηγήσετε αν οι προτάσεις που ακολουθούν είναι σωστές ή λανθασμένες.
α) Όταν έχουμε δύο διαλύματα της ίδιας συγκέντρωσης που διαχωρίζονται με ημιπερατή μεμβράνη δεν διέρχονται μόρια νερού προς καμία κατεύθυνση.
β) Διάλυμα NaCl **παρουσιάζει μεγαλύτερη ωσμωτική πίεση σε σχέση με υδατικό διάλυμα γλυκόζης της ίδιας θερμοκρασίας και της ίδιας συγκέντρωσης (**c**).**
γ) Το φαινόμενο της ώσμωσης πραγματοποιείται μόνο όταν έρθουν σε επαφή μέσω ημιπερατής μεμβράνης ο καθαρός διαλύτης με διάλυμα μοριακής ουσίας.
δ) Αν σε διάλυμα γλυκόζης διαλύσουμε νέα ποσότητα γλυκόζης, χωρίς μεταβολή του όγκου του διαλύματος και της θερμοκρασίας, η ωσμωτική του πίεση αυξάνεται.
ε) Αναμιγνύοντας ίσους όγκους δύο διαλυμάτων γλυκόζης με ωσμωτικές πιέσεις αντίστοιχα 2 atm **και** 4 atm **προκύπτει διάλυμα με ωσμωτική πίεση** 6 atm**.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Λανθασμένη. Διέρχονται, απλά οι ταχύτητες διέλευσής τους είναι ίσες και για το λόγο αυτό δεν λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της ώσμωσης.

β) Σωστή. Το NaCl είναι ιοντική ένωση και στα υδατικά διαλύματα παρουσιάζει διάσταση στα ιόντα του ($NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$). Επομένως, η συνολική συγκέντρωση διαλυμένων σωματιδίων είναι μεγαλύτερη σε σχέση με το διάλυμα της γλυκόζης που είναι μοριακό (η ωσμωτική πίεση είναι προσθετική ιδιότητα).

γ) Λανθασμένη. Μπορεί να γίνει και με δύο διαλύματα διαφορετικής συγκέντρωσης.

δ) Σωστή. Με την προσθήκης επιπλέον ποσότητας γλυκόζης η συγκέντρωση του διαλύματος αυξάνεται. Από τη σχέση, $\Pi = c \cdot R \cdot T$ προκύπτει ότι αυξάνεται και η ωσμωτική πίεση του διαλύματος.

ε) Λανθασμένη. Για διαλύματα της ίδιας θερμοκρασίας, θα ισχύουν:

$$\Pi_1 = \frac{n_1}{V} \cdot R \cdot T,\ n_1 = \frac{\Pi_1 \cdot V}{R \cdot T}\ (1) \qquad \Pi_2 = \frac{n_2}{V} \cdot R \cdot T,\ n_2 = \frac{\Pi_2 \cdot V}{R \cdot T}\ (2) \qquad \Pi = \frac{n_1 + n_2}{2V} \cdot R \cdot T\ (3)$$

$$\Pi = \left(\frac{\Pi_1 + \Pi_2}{2RT} \right) \cdot RT = \frac{\Pi_1 + \Pi_2}{2} = \frac{4+2}{2} = 3\ \text{atm}$$

3. Διαθέτουμε τρία διαλύματα γλυκόζης Δ_1, Δ_2 και Δ_3 με συγκεντρώσεις 0,2 M**,** 0,3 M **και** 0,1 M**, αντίστοιχα. Όλα τα διαλύματα έχουν την ίδια θερμοκρασία.**
α) Τι θα συμβεί στη συγκέντρωση του διαλύματος Δ_1, αν έρθει το διάλυμα σε επαφή μέσω ημιπερατής μεμβράνης με το διάλυμα Δ_2 ή έρθει σε επαφή με το διάλυμα Δ_3;
β) Αν αναμίξουμε ίσους όγκους (V) των διαλυμάτων Δ_2 και Δ_3 θα προκύψει διάλυμα (Δ) που σε σχέση με το διάλυμα Δ_1 θα είναι: i. υποτονικό, ii. ισοτονικό ή iii. υπερτονικό; Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Αν φέρουμε σε επαφή μέσω ημιπερατής μεμβράνης τα διαλύματα Δ_1 και Δ_2 θα αυξηθεί ο όγκος του Δ_2 και θα μειωθεί αντίστοιχα ο όγκος του Δ_1. Αν φέρουμε σε επαφή τα διαλύματα Δ_1 και Δ_3 θα αυξηθεί ο όγκος του Δ_1 και θα μειωθεί αντίστοιχα ο όγκος του Δ_3.

β) Το διάλυμα Δ θα αποκτήσει συγκέντρωση (c) που θα δίνεται από τη σχέση:

$$c_2 \cdot V + c_3 \cdot V = c \cdot 2V$$

Επομένως: $0{,}3 \cdot V + 0{,}1 \cdot V = c \cdot 2V$, $c = 0{,}2$ M. Άρα, το διάλυμα Δ θα είναι ισοτονικό σε σχέση με το Δ_1.

4. Σε 1 L **διαλύματος ζάχαρης με ωσμωτική πίεση** $\Pi_1 = 4$ atm **στους** 27°C **προσθέτουμε** 7 L **H_2O και παίρνουμε** 8 L **νέου διαλύματος. Ποια η τιμή της ωσμωτικής πίεσης του αραιωμένου διαλύματος στους** 27°C**;**

ΛΥΣΗ

Εφαρμόζουμε το νόμο του van't Hoff για το αρχικό και το τελικό διάλυμα (αραιωμένο):

$$\Pi_1 = c_1 \cdot R \cdot T\ (1), \quad \Pi_2 = c_2 \cdot R \cdot T\ (2)$$

Λόγω αραίωσης ισχύει: $c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$ (3)

Από την (1) τη (2) και την (3) προκύπτει τελικά: $\Pi_2 = \frac{\Pi_1 \cdot V_1}{V_2} = \frac{4 \cdot 1}{8} = 0,5$ atm

5. Σε 2 L **διαλύματος γλυκόζης με ωσμωτική πίεση** Π_1 = 2 atm **προσθέτουμε** 3 L **διαλύματος γλυκόζης με ωσμωτική πίεση** Π_2 = 4 atm**. Ποια η τιμή της ωσμωτικής πίεσης του τελικού διαλύματος; Όλα τα διαλύματα είναι στην ίδια θερμοκρασία (**T**).**

ΛΥΣΗ

Για το πρώτο διάλυμα: $\Pi_1 = c_1 \cdot R \cdot T,\ c_1 = \frac{\Pi_1}{R \cdot T}$ (1)

Για το δεύτερο διάλυμα: $\Pi_2 = c_2 \cdot R \cdot T,\ c_2 = \frac{\Pi_2}{R \cdot T}$ (2)

Για το τελικό διάλυμα: $\Pi = c \cdot R \cdot T,\ c = \frac{\Pi}{R \cdot T}$ (3)

Από τη σχέση ανάμιξης διαλυμάτων: $c_1 \cdot V_1 + c_2 \cdot V_2 = c \cdot V$ (4)
Από τις σχέσεις (1) - (4) : $\Pi_1 \cdot V_1 + \Pi_2 \cdot V_2 = \Pi \cdot V$
Με αντικατάσταση έχουμε: $2 \cdot 2 + 3 \cdot 4 = \Pi \cdot 5$, Π = 3,2 atm.

6. Μοριακό διάλυμα με περιεκτικότητα 4,25% w/v στην **ουσία** Α **είναι ισοτονικό στην ίδια θερμοκρασία με άλλο μοριακό διάλυμα ουρίας περιεκτικότητας** 10 g/L**. Αν η σχετική μοριακή μάζα της ουρίας είναι** M_r = 60, **να προσδιορίσετε τη σχετική μοριακή μάζα της ουσίας Α.**

ΛΥΣΗ

Στα 100 mL διαλύματος της Α υπάρχουν 4,25 g Α ή $\frac{4,25}{M_r}$ mol Α

Στα 1000 mL (= 1 L) x = ; mol

Επομένως: x = c_A = $\frac{42,5}{M_r}$ (M)

Στο 1 L διαλύματος ουρίας υπάρχουν 10 g Β ή $\frac{10}{60}$ mol. Επομένως: $c_B = \frac{1}{6}$ M.

Για τις ωσμωτικές πιέσεις των διαλυμάτων ισχύουν: $\Pi_A = \frac{42,5}{M_r} \cdot R \cdot T$ και $\Pi_B = \frac{1}{6} \cdot R \cdot T$

Επειδή τα δύο διαλύματα είναι ισοτονικά θα ισχύει: $\Pi_A = \Pi_B$. Οπότε:

$$\frac{42,5}{M_r} \cdot R \cdot T = \frac{1}{6} \cdot R \cdot T,\ M_r = 255$$

7. 12 g **ένωσης** Α **διαλύονται σε νερό και προκύπτει μοριακό διάλυμα** Δ_1 **όγκου** 200 mL **με** Π_1 = 12,3 atm**.**
α) Ποια η σχετική μοριακή μάζα της ένωσης Α**;**
β) Ποιος ο όγκος του νερού που πρέπει να προστεθεί στο διάλυμα Δ_1 **ώστε το νέο διάλυμα που θα προκύψει να έχει** Π_2 = 4,92 atm**;**
Σε όλες τις περιπτώσεις θ=27°C**.** R = 0,082 L·atm·mol^{-1}·K^{-1}**.**

ΛΥΣΗ

α) Από το νόμο του van't Hoff, έχουμε:

$$\Pi \cdot V = n \cdot R \cdot T,\ \Pi \cdot V = \frac{m}{M_r} \cdot R \cdot T,\ M_r = \frac{m \cdot R \cdot T}{\Pi \cdot V} = \frac{12 \cdot 0{,}082 \cdot 300}{12{,}3 \cdot 0{,}2} = 120$$

β) Η συγκέντρωση του διαλύματος Δ_1 υπολογίζεται ως εξής:

$$n = \frac{m}{M_r} = \frac{12}{120} = 0{,}1\ \text{mol},\ c_1 = \frac{n}{V} = \frac{0{,}1}{0{,}2} = 0{,}5\ \text{M}$$

Η συγκέντρωση του διαλύματος Δ_2 υπολογίζεται από την ωσμωτική πίεση Π_2:

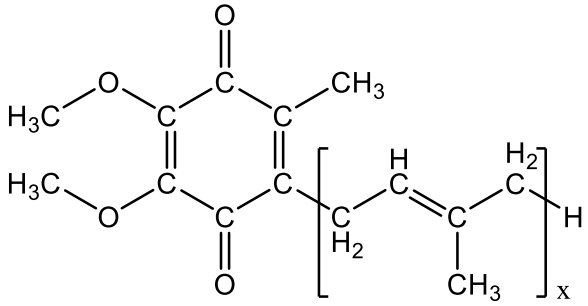
$$\Pi_2 = c_2 \cdot R \cdot T,\ c_2 = \frac{\Pi_2}{R \cdot T} = \frac{4{,}92}{0{,}082 \cdot 300} = 0{,}2\ \text{M}$$

Από τη σχέση αραίωσης των διαλυμάτων έχουμε: $c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$.

$$V_2 = \frac{c_1 \cdot V_1}{c_2} = \frac{0{,}5 \cdot 0{,}2}{0{,}2} = 0{,}5\ \text{L}$$

Επομένως πρέπει να προστεθούν: 0,5 − 0,2 = 0,3 L ή 300 mL νερού.

8. Η ένωση που ακολουθεί λειτουργεί στον ανθρώπινο οργανισμό ως βιταμίνη.



Η σχετική μοριακή μάζα της ένωσης μπορεί να γραφεί ως $M_r = 182 + 68x$**, όπου** x **ο αριθμός των επαναλαμβανόμενων μονάδων όπως εμφανίζεται στον παραπάνω συντακτικό τύπο.** 1,724 g **της ένωσης διαλύονται σε κατάλληλο διαλύτη και σχηματίζεται διάλυμα όγκου** 500 mL **θερμοκρασίας** 27°C**. Η ωσμωτική πίεση του διαλύματος βρέθηκε ίση με** $9{,}84 \cdot 10^{-2}$ atm**. Να προσδιοριστεί η τιμή του** x**.**

ΛΥΣΗ

Από τον τύπο της ωσμωμετρίας υπολογίζουμε τη σχετική μοριακή μάζα της ένωσης.

$$M_r = \frac{m \cdot R \cdot T}{\Pi \cdot V} = \frac{1{,}724 \cdot 0{,}082 \cdot 300}{9{,}84 \cdot 10^{-2} \cdot 0{,}5} = 862$$

Ισχύει: $M_r = 182 + 68x = 862$, x = 10.

9. 34 g **μίγματος δύο μοριακών ουσιών** A **(**$M_r = 100$**) και** B **(**$M_r = 80$**) διαλύεται στο νερό και προκύπτει διάλυμα όγκου** 1 L **με ωσμωτική πίεση ίση με** 9,84 atm **στους** 27°C**. Ποιες οι μάζες των συστατικών στο μίγμα των** 34 g**;** $R = 0{,}082$ L·atm/(mol·K)**.**

ΛΥΣΗ

Έστω x mol η ποσότητα της ουσίας Α και y mol η ποσότητα της Β στο μίγμα. Ισχύει:

$$100x + 80y = 34 \quad (1)$$

Επίσης, για την ωσμωτική πίεση του διαλύματος που προκύπτει θα ισχύει:

$$\Pi = (c_A + c_B)\cdot RT = \frac{x+y}{V}\cdot RT \quad (2)$$

Από τη σχέση αυτή με αντικατάσταση προκύπτει: $x + y = 0{,}4$ (3). Με τη λύση του συστήματος των εξισώσεων (1) και (3) προκύπτει τελικά: x = 0,1 mol ή 10 g και y = 0,3 mol ή 24 g.

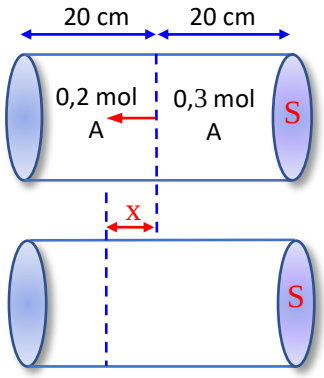
10. Οριζόντιο κυλινδρικό δοχείο όγκου 5 L **και μήκους** 40 cm**, χωρίζεται ακριβώς στο μέσο με κινητή ημιπερατή μεμβράνη. Το αριστερό μέρος είναι γεμάτο με υδατικό διάλυμα που περιέχει** 0,2 mol **(μοριακής) ουσίας Α και το δεξιό με υδατικό διάλυμα που περιέχει** 0,3 mol **της ίδιας ουσίας Α.**

α) Προς τα που και πόσο θα κινηθεί η μεμβράνη και γιατί; Ποιοι θα είναι οι όγκοι των δύο διαλυμάτων στην ισορροπία;

β) Ποιες θα είναι οι συγκεντρώσεις των δύο διαλυμάτων όταν αποκατασταθεί ισορροπία και ποια θα είναι η ωσμωτική τους πίεση;

Τα δύο διαλύματα έχουν $\theta = 27°C$**.** $R = 0{,}082$ L·atm/(mol·K)**.**

ΛΥΣΗ



α) Σύμφωνα με το φαινόμενο της ώσμωσης περισσότερα μόρια νερού περνούν από το διάλυμα με τη μικρότερη συγκέντρωση (υποτονικό διάλυμα) προς το διάλυμα με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση (υπερτονικό) και το φαινόμενο θα «σταματήσει», όταν εξισωθούν οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων στις δύο πλευρές της μεμβράνης. Για να συμβεί αυτό, η μεμβράνη, θα κινηθεί προς τα αριστερά ώστε το διάλυμα με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση να αραιωθεί και ταυτόχρονα το διάλυμα με τη μικρότερη συγκέντρωση να συμπυκνωθεί.

Έστω ότι η διατομή του κυλίνδρου είναι S και ότι η μεμβράνη κινείται κατά x (σε cm) ώστε να επέλθει εξίσωση των συγκεντρώσεων. Στην τελική θέση (ισορροπίας) θα έχουμε: $c_1 = c_2$, οπότε:

$$\frac{n_1}{V_1} = \frac{n_2}{V_2}, \quad n_1\cdot V_2 = n_2\cdot V_1, \quad 0{,}2\cdot(20 + x)\cdot S = 0{,}3\cdot(20 - x)\cdot S$$

Λύνοντας την εξίσωση ως προς x προκύπτει: x = 4 cm. Επομένως το μήκος του κυλίνδρου που περιέχει το αριστερό διάλυμα θα είναι 16 cm και το μήκος του κυλίνδρου που περιέχει το δεξιό διάλυμα θα είναι 24 cm. Ο όγκος του αριστερού διαλύματος θα είναι: (16/40)·5 = 2 L και ο όγκος του διαλύματος στα δεξιά θα είναι (24/40)·5 = 3 L.

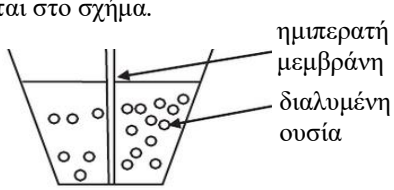
Σημείωση: Το ίδιο ακριβώς θα γινόταν ακόμη και αν στα δύο δοχεία οι διαλυμένες ουσίες ήταν διαφορετικές, αρκεί να σχημάτιζαν μοριακά διαλύματα.

β) Στην ισορροπία ισχύει: $c_1 = c_2 = \frac{0{,}2}{2} = \frac{0{,}3}{3} = 0{,}1$ M. Η ωσμωτική πίεση των δύο διαλυμάτων υπολογίζεται από τη σχέση: $\Pi = c\cdot R\cdot T = 0{,}1\cdot 0{,}082\cdot 300 = 2{,}46$ atm.

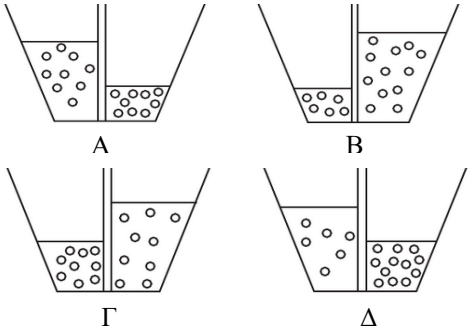
ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ - ΑΣΚΗΣΕΙΣ - ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

8.1. Η ημιπερατή μεμβράνη:
Α) επιτρέπει τη δίοδο μορίων νερού μόνο από το διάλυμα μεγαλύτερης προς το διάλυμα μικρότερης συγκέντρωσης
Β) επιτρέπει τη δίοδο μορίων νερού μόνο από το διάλυμα μικρότερης προς το διάλυμα μεγαλύτερης συγκέντρωσης
Γ) επιτρέπει τη δίοδο μορίων νερού μόνο από το υπερτονικό προς το υποτονικό διάλυμα
Δ) επιτρέπει τη δίοδο μορίων διαλύτη αλλά όχι και μορίων διαλυμένης ουσίας

8.2. Δύο μοριακά διαλύματα της ίδιας διαλυμένης ουσίας έχουν τον ίδιο όγκο αλλά διαφορετική συγκέντρωση. Τα διαλύματα διαχωρίζονται με ημιπερατή μεμβράνη, όπως φαίνεται στο σχήμα.



Ποιο από τα σχήματα που ακολουθεί παριστάνει σωστά το τελικό αποτέλεσμα του φαινομένου της ώσμωσης;

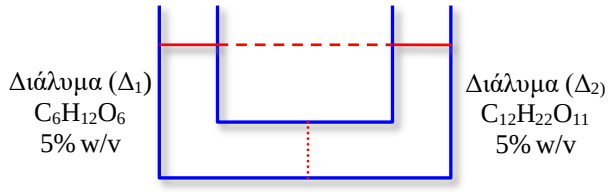


8.3. Τεχνητό κύτταρο περιβάλλεται από ημιπερατή μεμβράνη και περιέχει υδατικό διάλυμα σακχαρόζης 0,02 Μ, γλυκόζης 0,01 Μ και φρουκτόζης 0,06 Μ. Για τη διαπίστωση της λειτουργίας της ημιπερατής μεμβράνης το κύτταρο εισάγεται σε υδατικό διάλυμα που περιέχει σακχαρόζη 0,05 Μ, γλυκόζη 0,03 Μ και φρουκτόζη 0,01 Μ. Με την εξέλιξη του φαινομένου, τι από τα παρακάτω θα συμβεί;
Α) Το μέγεθος του τεχνητού κυττάρου δεν μεταβάλλεται
Β) Η ποσότητα της φρουκτόζης στο εσωτερικό του τεχνητού κυττάρου θα μειωθεί
Γ) Ποσότητα νερού θα εξέλθει από το κύτταρο
Δ) Η ποσότητα της γλυκόζης στο εσωτερικό του τεχνητού κυττάρου θα αυξηθεί

8.4. Ποιο από τα παρακάτω μοριακά διαλύματα παρουσιάζει τη μεγαλύτερη ωσμωτική πίεση στην ίδια θερμοκρασία;
Α) 100 mL υδατικού διαλύματος ουρίας 1 Μ
Β) 300 mL υδατικού διαλύματος γλυκόζης 1 Μ
Γ) Υδατικό διάλυμα που προκύπτει με ανάμιξη 100 mL διαλύματος ουρίας 1 Μ και 300 mL διαλύματος γλυκόζης 1 Μ
Δ) Όλα τα παραπάνω διαλύματα είναι ισοτονικά

8.5. Υδατικό διάλυμα ζάχαρης παρουσιάζει ωσμωτική πίεση ίση με Π_1 σε θερμοκρασία θ_1°C. Το διάλυμα αραιώνεται με νερό ενώ ταυτόχρονα η θερμοκρασία του διαλύματος αυξάνεται στους θ_2°C. Με τις μεταβολές αυτές για την ωσμωτική πίεση (Π_2) του τελικού διαλύματος θα ισχύει:
Α) $\Pi_2 = \Pi_1$ Β) $\Pi_2 > \Pi_1$ Γ) $\Pi_2 < \Pi_1$
Δ) Δεν μπορούν να συγκριθούν χωρίς επιπλέον δεδομένα

8.6. Διαθέτουμε υδατικά δύο διαλύματα Δ_1 και Δ_2 της ίδιας περιεκτικότητας 5% w/v και του ίδιου όγκου. Το διάλυμα Δ_1 περιέχει γλυκόζη ($C_6H_{12}O_6$, $M_r = 180$) και το διάλυμα Δ_2 περιέχει ζάχαρη ($C_{12}H_{22}O_{11}$, $M_r = 342$). Τα δύο διαλύματα διαχωρίζονται με ημιπερατή μεμβράνη όπως φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί.



Μετά την παρέλευση ικανού χρόνου:
Α) δεν θα παρατηρηθεί καμία μεταβολή στους όγκους, καθώς τα δύο διαλύματα έχουν την ίδια περιεκτικότητα
Β) δεν θα παρατηρηθεί καμία μεταβολή στους όγκους διότι στις δύο πλευρές της μεμβράνης ασκούνται ίδιες πιέσεις
Γ) θα παρατηρηθεί αύξηση του όγκου του διαλύματος Δ_2 και μείωση του όγκου του διαλύματος Δ_1
Δ) θα παρατηρηθεί αύξηση του όγκου του διαλύματος Δ_1 και μείωση του όγκου του διαλύματος Δ_2

8.7. Διαθέτουμε τρία υδατικά διαλύματα σακχαρόζης Α, Β και Γ με τον ίδιο όγκο και την ίδια θερμοκρασία (T) με συγκεντρώσεις $c_1 = 0{,}1$ Μ, $c_2 = 0{,}2$ Μ και $c_3 = 0{,}3$ Μ, αντίστοιχα. Τα τρία διαλύματα αναμιγνύονται και προκύπτει διάλυμα Δ θερμοκρασίας T το οποίο θα είναι:
Α) ισοτονικό σε σχέση με το διάλυμα Β
Β) υπερτονικό σε σχέση με το διάλυμα Γ
Γ) ισοτονικό με διάλυμα ζάχαρης 0,6 Μ θερμοκρασίας T
Δ) υποτονικό σε σχέση με το διάλυμα Α

8.8. Με την εισαγωγή φυτικών κυττάρων σε πυκνό διάλυμα NaCl παρατηρούμε στο μικροσκόπιο ότι τα κύτταρα συρρικνώνονται. Τι από τα παρακάτω ισχύει;
Α) Η ωσμωτική πίεση στο εσωτερικό των φυτικών κυττάρων είναι μεγαλύτερη από την ωσμωτική πίεση του διαλύματος NaCl
Β) Το εσωτερικό των φυτικών κυττάρων είναι υποτονικό σε σχέση με το διάλυμα του NaCl
Γ) Το εσωτερικό των φυτικών κυττάρων είναι υπερτονικό σε σχέση με το διάλυμα του NaCl
Δ) Όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση του διαλύματος του NaCl τόσο μεγαλύτερη η ροή του νερού προς το εσωτερικό των φυτικών κυττάρων

8.9. Δύο υδατικά διαλύματα, ένα διάλυμα NaCl συγκέντρωσης c_1 και θερμοκρασίας T_1 και ένα διάλυμα γλυκόζης συγκέντρωσης c_2 και θερμοκρασίας T_2, θα είναι ισοτονικά αν:
Α) $\Pi_1 = \Pi_2$ Β) $c_1 = c_2$ Γ) $T_1 = T_2$ Δ) $c_1 \cdot T_1 = c_2 \cdot T_2$

8.10. Η ωσμωτική πίεση διαλύματος γλυκόζης 0,1 M όγκου 1 L που βρίσκεται σε θερμοκρασία 27°C διπλασιάζεται αν:
Α) αυξήσουμε τη θερμοκρασία του διαλύματος στους 54°C
Β) προσθέσουμε 0,1 mol ζάχαρης, χωρίς άλλη μεταβολή
Γ) του προσθέσουμε 1 L νερού
Δ) του προσθέσουμε 1 L διαλύματος γλυκόζης 0,1 M

8.11. Σε περίπτωση ασθενούς με συμπτώματα έντονης αφυδάτωσης χορηγούμε ενδοφλέβια:
Α) καθαρό νερό
Β) υπερτονικό διάλυμα NaCl
Γ) ισοτονικό διάλυμα NaCl (0,9% w/v, φυσιολογικός ορός)
Δ) υποτονικό διάλυμα NaCl

8.12. Δύο διαλύματα γλυκόζης με συγκεντρώσεις c και $2c$ έχουν ωσμωτικές πιέσεις Π_1 και Π_2, αντίστοιχα, και την ίδια θερμοκρασία (θ°C). Τα δύο διαλύματα αναμιγνύονται και προκύπτει νέο διάλυμα (Δ). Τι από τα παρακάτω ισχύει πάντα για την ωσμωτική πίεση (Π_3) του Δ στους θ°C;
Α) $\Pi_3 = 3\,\Pi_1$ Β) $\Pi_3 = 1{,}5\,\Pi_1$
Γ) $\Pi_2 < \Pi_3 < \Pi_1$ Δ) $\Pi_1 < \Pi_3 < \Pi_2$

8.13. Η ωσμωτική πίεση υδατικού διαλύματος $CaCl_2$ συγκέντρωσης c και θερμοκρασίας T δίνεται από τη σχέση: $\Pi = i \cdot c \cdot R \cdot T$. Στην περίπτωση αυτή ο συντελεστής i θα έχει τιμή:
Α) i = 3 Β) i = 2 Γ) i = 1 Δ) i = 0

8.14. Διαθέτουμε δύο υδατικά μοριακά διαλύματα Α και Β. Το διάλυμα Α περιέχει γλυκόζη 0,1 M και έχει θερμοκρασία 25°C, ενώ το διάλυμα Β περιέχει ζάχαρη 0,1 M και έχει 50°C. Για τις ωσμωτικές πιέσεις των δύο Α και Β θα ισχύει:
Α) $\Pi_A = \Pi_B$ Β) $\Pi_B = 2\Pi_A$ Γ) $\Pi_B > \Pi_A$
Δ) Δεν μπορούν να συγκριθούν γιατί οι σχετικές μοριακές μάζες των δύο ουσιών είναι διαφορετικές

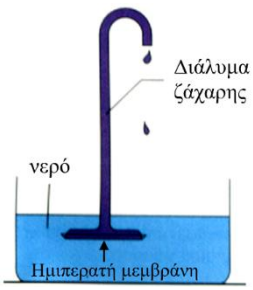
8.15. Ερυθρά κύτταρα βυθίζονται σε υπερτονικό διάλυμα σε σχέση με το ενδοκυττάριο υγρό. Τι θα συμβεί;
Α) Τα κύτταρα συρρικνώνονται, καθώς τα εισερχόμενα μόρια νερού στο κύτταρο είναι λιγότερα από τα εξερχόμενα
Β) Τα κύτταρα συρρικνώνονται, καθώς τα εξερχόμενα μόρια νερού στο κύτταρο είναι λιγότερα από τα εισερχόμενα
Γ) Τα κύτταρα διογκώνονται, καθώς τα εισερχόμενα μόρια νερού στο κύτταρο είναι λιγότερα από τα εξερχόμενα
Δ) Τα ερυθρά αιμοσφαίρια υφίστανται αιμόλυση

8.16. Να εξετάσετε αν οι παρακάτω προτάσεις είναι σωστές ή όχι.
α) Αν αναμίξουμε δύο διαλύματα, ένα με ωσμωτική πίεση Π_1 και ένα άλλο με ωσμωτική πίεση Π_2, η ωσμωτική του διαλύματος που θα προκύψει θα είναι $\Pi = \Pi_1 + \Pi_2$, καθώς η ωσμωτική πίεση είναι προσθετική ιδιότητα.
β) Στο φαινόμενο της ώσμωσης τα μόρια διαλύτη οδεύουν από το υπερτονικό προς το υποτονικό διάλυμα.
γ) Με την προσθήκη ποσότητας γλυκόζης σε διάλυμα φρουκτόζης χωρίς αλλαγή του όγκου και της θερμοκρασίας η ωσμωτική πίεση του διαλύματος δε μεταβάλλεται.
δ) Τα υδατικά διαλύματα των ιοντικών ουσιών δεν παρουσιάζουν το φαινόμενο της ώσμωσης.
ε) Η ωσμωτική πίεση διαλύματος NaCl 0,1 M είναι μεγαλύτερη σε σχέση με την ωσμωτική πίεση διαλύματος γλυκόζης ($C_6H_{12}O_6$) 0,1 M στην ίδια θερμοκρασία.
στ) Το φαινόμενο της ώσμωσης εμφανίζεται αποκλειστικά στα υδατικά διαλύματα.
ζ) Τα ερυθρά αιμοσφαίρια όταν βρεθούν σε υπερτονικό περιβάλλον εμφανίζουν το φαινόμενο της αιμόλυσης.

8.17. Ασθενής παρουσίασε οίδημα (πρήξιμο) στον κερατοειδή χιτώνα του ματιού του. Ο οφθαλμίατρος του χορήγησε κολλύριο με αποστειρωμένο διάλυμα NaCl 5% w/v.
α) Για τη μείωση του πρηξίματος, σε σχέση με το κυτταρικό υγρό του ματιού το κολλύριο θα πρέπει να είναι διάλυμα:
1. υπερτονικό 2. ισοτονικό 3. υποτονικό
4. υποτονικό ή το πολύ ισοτονικό
β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

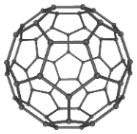
8.18. Ένας σεφ παρασκευάζει σε μία λεκάνη μία φρουτοσαλάτα και προσθέτει αρκετή ζάχαρη σε λεπτόκοκκη μορφή μεταξύ των κομμένων φρούτων. Μετά από δύο ώρες παρατηρούμε ότι τα κομμένα φρούτα περιβάλλονται από σιρόπι ζάχαρης. Να εξηγήσετε τη δημιουργία του σιροπιού.

8.19. Στο διπλανό σχήμα ο λεπτός σωλήνας σε σχήμα βρύσης περιέχει διάλυμα ζάχαρης και στο κάτω μέρος του διαχωρίζεται από το νερό της λεκάνης με ημιπερατή μεμβράνη. Λόγω της ώσμωσης η στάθμη του διαλύματος στο σωλήνα ανεβαίνει και από κάποια στιγμή και μετά στάζει το περιεχόμενό του στη λεκάνη. Το φαινόμενο εξελίσσεται για αρκετό χρονικό διάστημα αλλά κάποια στιγμή ο σωλήνας παύει να στάζει αν και στη λεκάνη περιέχεται ακόμη μεγάλη ποσότητα υγρού. Να εξηγήσετε γιατί το φαινόμενο σταματά μετά από κάποιο χρονικό διάστημα.



Προβλήματα

8.20. Τα φουλλερένια είναι μορφές άνθρακα που αποτελούνται από άτομα C ενωμένα με απλούς και διπλούς δεσμούς ώστε να σχηματίζουν κλειστά ή ημίκλειστα δίκτυα ατόμων C.



Ειδική κατηγορία φουλλερενίων αποτελούν μοριακές διατάξεις ατόμων C στις οποίες τα άτομα C σχηματίζουν σφαιρικές δομές σαν μπάλες ποδοσφαίρου και οι οποίες μπορούν να αποδοθούν από το τύπο C_x (συνήθως, x = 60 ή 70). Ποσότητα ενός τέτοιου φουλλερένιου διαλύεται σε οργανικό διαλύτη και προκύπτει διάλυμα περιεκτικότητας 0,72%w/v με ωσμωτική πίεση Π = 0,25 atm. Να υπολογιστεί ο αριθμός των ατόμων C που απαρτίζουν το μόριο του φουλλερένιου. Στις συνθήκες του πειράματος ισχύει: RT = 25 L·atm/mol.

8.21. Υδατικό διάλυμα όγκου 100 mL περιέχει 0,167 g φαρμάκου με την ονομασία πενικιλλίνη G και παρουσιάζει ωσμωτική πίεση Π = 0,123 atm στους 27°C. Ποια είναι η σχετική μοριακή μάζα του φαρμάκου; R = 0,082 L·atm/mol·K.

8.22. Δύο υδατικά διαλύματα Α και Β είναι ισοτονικά και μοριακά. Το διάλυμα Α έχει θερμοκρασία 27°C, ενώ το διάλυμα Β έχει θερμοκρασία 57°C και συγκέντρωση 0,05 M. Ποια η συγκέντρωση του διαλύματος Α;

8.23. 2,56 g θείου (S_x) διαλύονται σε διθειάνθρακα (CS_2) και σχηματίζεται διάλυμα όγκου 200 mL το οποίο παρουσιάζει ωσμωτική πίεση Π = 1,23 atm στους 27°C.
Να υπολογιστούν: α) Η σχετική μοριακή μάζα του θείου.
β) Η ατομικότητα (x) του θείου.
Δίνεται: R = 0,082 L·atm/(mol·K).

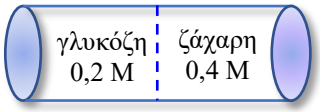
8.24. Πόσα mL νερού πρέπει να εξατμιστούν από 200 mL διαλύματος γλυκόζης (M_r = 180) περιεκτικότητας 0,9% w/v ώστε να προκύψει διάλυμα ισοτονικό με διάλυμα ζάχαρης 0,1 M; Τα διαλύματα έχουν την ίδια θερμοκρασία.

8.25. Μοριακό υδατικό διάλυμα έχει όγκο 150 mL και παρουσιάζει ωσμωτική πίεση ίση με 3 atm στους 27°C.
α) Ποια η τιμή της ωσμωτικής πίεσης του διαλύματος αν θερμανθεί στους 55°C, χωρίς μεταβολή όγκου;
β) Ποιος όγκος νερού πρέπει να προστεθεί στο θερμό διάλυμα υπό σταθερή θερμοκρασία 55°C ώστε το διάλυμα να αποκτήσει την αρχική ωσμωτική πίεση των 3 atm;

8.26. Η ωσμωτική πίεση του αίματος είναι 7,65 atm στους 37°C. Πόσα g γλυκόζης (M_r = 180) θα πρέπει να διαλυθούν σε νερό, ώστε να σχηματιστεί διάλυμα όγκου 8,2 L κατάλληλο για ενδοφλέβια έγχυση (δηλαδή ισοτονικό με το αίμα) στους 37°C; Δίνεται: R = 0,082 L·atm/mol·K.

8.27. Να υπολογιστεί η ωσμωτική πίεση υδατικού διαλύματος NaCl 5,85% w/v με θερμοκρασία θ=27°C.
R = 0,082 L·atm/mol·K.

8.28. Οριζόντιο κλειστό κυλινδρικό δοχείο έχει όγκο 60 mL και χωρίζεται ακριβώς στο μέσο με ευκίνητη ημιπερατή μεμβράνη. Το αριστερό διαμέρισμα είναι γεμάτο με υδατικό διάλυμα γλυκόζης 0,2 M και το δεξιό με υδατικό διάλυμα ζάχαρης 0,4 M.



α) Προς ποια κατεύθυνση θα κινηθεί η μεμβράνη και γιατί;
β) Να υπολογιστούν οι όγκοι των δύο διαλυμάτων μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας.
Τα δύο διαλύματα έχουν την ίδια θερμοκρασία.

8.29. Ποσότητα πολυμερούς του τύπου $(C_2H_4)_v$ μάζας 1 g διαλύεται σε οργανικό διαλύτη. Προκύπτει έτσι διάλυμα όγκου 82 mL με ωσμωτική πίεση Π = 3,8 mmHg στους 7°C.
α) Ποια η μέση σχετική μοριακή μάζα του πολυμερούς;
β) Από πόσα μόρια μονομερούς αποτελείται κατά μέσο όρο το μόριο του πολυμερούς;
R = 0,082 L·atm/(mol·K). 1 atm = 760 mmHg.

8.30. Διάλυμα γλυκόζης (Δ_1) έχει όγκο 500 mL και ωσμωτική πίεση Π_1 = 4 atm. Άλλο διάλυμα γλυκόζης (Δ_2) έχει όγκο 1 L και ωσμωτική πίεση Π_2 = 10 atm.
α) Αν αναμίξουμε τα δύο διαλύματα προκύπτει νέο διάλυμα (Δ_3) όγκου 1,5 L. Ποια η ωσμωτική του πίεση;
β) Πόσα mL νερού πρέπει να προστεθούν σε όλη την ποσότητα του διαλύματος Δ_2, ώστε να γίνει ισοτονικό με το διάλυμα Δ_1;
γ) Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμίξουμε τα διαλύματα Δ_1 και Δ_2, ώστε η ωσμωτική πίεση του διαλύματος (Δ_4) που προκύπτει να γίνει ίση με 6 atm;
Όλα τα διαλύματα έχουν θ=27°C.

8.31. Διάλυμα γλυκόζης (M_r = 180) συγκέντρωσης 0,05 M έχει όγκο 200 mL.
α) Ποια είναι η ωσμωτική πίεση του διαλύματος;
β) Πόσα g γλυκόζης πρέπει να διαλυθούν σε όλη την ποσότητα του παραπάνω διαλύματος, χωρίς μεταβολή στον όγκο του, ώστε να προκύψει διάλυμα ισοτονικό με διάλυμα ζάχαρης (M_r = 342) περιεκτικότητας 6,84% w/v;
Όλα τα διαλύματα έχουν θ=27°C. R = 0,082 L·atm/mol·K.

8.32. 6 g ουρίας (CH_4N_2O, M_r = 60) διαλύονται σε νερό και σχηματίζουν διάλυμα όγκου 500 mL. Επίσης, 54 g γλυκόζης ($C_6H_{12}O_6$, M_r = 180) διαλύονται σε νερό και σχηματίζουν άλλο διάλυμα όγκου 500 mL.
α) Ποιες οι ωσμωτικές πιέσεις των δύο διαλυμάτων;
β) Ποια η ωσμωτική πίεση του διαλύματος που προκύπτει με την ανάμιξη των δύο αυτών διαλυμάτων;
θ=27°C. Δίνεται: R = 0,082 L·atm/mol·K.

8.33. 1,804 g οργανικής ένωσης (Α) του τύπου $(C_2H_4O)_x$, όπου x ακέραιος αριθμός διαλύονται σε κατάλληλο διαλύτη και σχηματίζεται διάλυμα όγκου 500 mL με ωσμωτική πίεση Π = 1 atm.
α) Ποια η σχετική μοριακή μάζα της (Α) που υπολογίζεται ωσμωμετρικά;
β) Ποια η τιμή του x και ποια η σχετική μοριακή μάζα της ένωσης (Α) με βάση τις σχετικές ατομικές μάζες;
γ) Ποιο το % σφάλμα στον υπολογισμό της σχετικής μοριακής μάζας ωσμωμετρικά;
Στις συνθήκες του πειράματος: RT = 25 L·atm/mol.

8.34. 85,5 g ζάχαρης ($C_{12}H_{22}O_{11}$, M_r = 342) διαλύονται στο νερό και σχηματίζεται διάλυμα όγκου 500 mL στους 27°C.
α) Ποια η ωσμωτική πίεση του διαλύματος;
β) Θερμαίνουμε το παραπάνω διάλυμα για μεγάλο χρονικό διάστημα, χωρίς μεταβολή όγκου, οπότε η ζάχαρη διασπάται σε μίγμα γλυκόζης και φρουκτόζης, δύο σάκχαρα με τον ίδιο μοριακό τύπο ($C_6H_{12}O_6$):

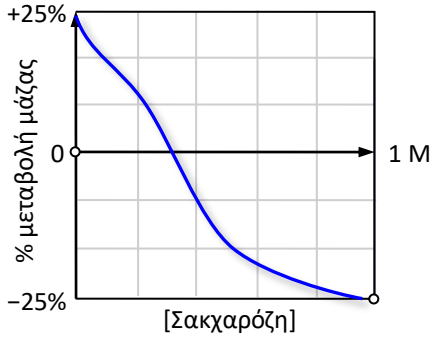
$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

Μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης το διάλυμα ψύχεται πάλι στους 27°C. Ποια η τιμή της ωσμωτικής πίεσης στην περίπτωση αυτή;

γ) Επαναλαμβάνουμε το πείραμα σταματώντας την αντίδραση τη χρονική στιγμή *t*, ψύχοντας στους 27°C, οπότε η ωσμωτική πίεση βρέθηκε ίση με 18,45 atm. Ποιο ποσοστό της ζάχαρης έχει διασπαστεί μέχρι τη χρονική στιγμή *t*;
Δίνεται: R = 0,082 L·atm/mol·K.

8.35. Διαθέτουμε δύο υδατικά διαλύματα, ένα διάλυμα γλυκόζης ($C_6H_{12}O_6$) 0,9% w/v (διάλυμα Δ_1) και ένα άλλο διάλυμα ζάχαρης ($C_{12}H_{22}O_{11}$) 6,84% w/v (διάλυμα Δ_2). Τα δύο διαλύματα έχουν όγκο 500 mL το καθένα.
α) Αν φέρουμε τα δύο διαλύματα σε επαφή μέσω ημιπερατής μεμβράνης, ποιο διάλυμα θα αυξήσει τον όγκο του; Να εξηγήσετε την απάντησή σας.
β) Ποιες οι ωσμωτικές πιέσεις των δύο διαλυμάτων;
γ) Σε ποιο από τα δύο διαλύματα πρέπει να προσθέσουμε νερό ώστε τα δύο διαλύματα να γίνουν ισοτονικά; Να υπολογίσετε τον όγκο του νερού που πρέπει να προστεθεί.
δ) Ποιους όγκους από τα παραπάνω διαλύματα Δ_1 και Δ_2 πρέπει να αναμίξουμε ώστε να σχηματιστεί διάλυμα όγκου 300 mL με ωσμωτική πίεση 2,46 atm;
Όλα τα διαλύματα έχουν θ=27°C. R = 0,082 L·atm/mol·K.

8.36. Θέλουμε να μελετήσουμε το φαινόμενο της ώσμωσης σε φυτικές κυτταρικές μεμβράνες. Για το σκοπό αυτό διαθέτουμε δείγματα πατάτας σε σχήμα όμοιων μικρών κυλίνδρων. Τα δείγματα ζυγίζονται και στη συνέχεια βυθίζονται σε διαλύματα σακχαρόζης (κοινή ζάχαρη) διαφορετικών συγκεντρώσεων, από 0-1 M, για 2 ώρες περίπου. Στη συνέχεια, σπογγίζονται καλά και επαναζυγίζονται. Η εκατοστιαία μεταβολή της μάζας σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης της ζάχαρης εμφανίζεται στο διάγραμμα που ακολουθεί.



Να εξηγήσετε γιατί:
α) Στο διάλυμα μηδενικής συγκέντρωσης επέρχεται αύξηση της μάζας στα δείγματα πατάτας, ενώ στο διάλυμα 1 M επέρχεται μείωση της μάζας στα δείγματα.
β) Υπάρχει διάλυμα ζάχαρης στο οποίο η μεταβολή της μάζας στα δείγματα πατάτας είναι μηδενική.

8.37. Σε οργανικούς διαλύτες τα μόρια του CH_3COOH (αιθανικό οξύ) έχουν την τάση να διμερίζονται σχηματίζοντας διαμοριακά δύο δεσμούς υδρογόνου.
α) Να σχεδιάσετε τους αναλυτικούς συντακτικούς τύπους δύο μορίων CH_3COOH και να εμφανίσετε τους δύο δεσμούς υδρογόνου που σχηματίζονται ανάμεσα στα μόρια αυτά.
β) 6 g CH_3COOH διαλύονται σε βενζόλιο και σχηματίζεται διάλυμα όγκου 500 mL το οποίο παρουσιάζει ωσμωτική πίεση ίση με 2,46 atm στους 27°C. Να εξηγήσετε με ποια μορφή βρίσκονται τα μόρια του CH_3COOH στο παραπάνω διάλυμα.
R = 0,082 L·atm/mol·K.

8.38. Οι αμυλοδεξτρίνες είναι γραμμικά σάκχαρα που αποτελούνται από μόρια γλυκόζης ενωμένα μεταξύ τους ώστε να σχηματίζουν αλυσίδα. Παράγονται από ενζυματική υδρόλυση του αμύλου και χρησιμοποιούνται στα τρόφιμα, τα φάρμακα, ως συγκολλητικές ουσίες κτλ.
4,068 g αμυλοδεξτρίνης διαλύονται σε νερό και σχηματίζεται διάλυμα όγκου 250 mL με ωσμωτική πίεση Π = 0,1 atm.
α) Ποια η σχετική μοριακή μάζα της αμυλοδεξτρίνης;
β) Από πόσα μόρια γλυκόζης αποτελείται το μόριο της αμυλοδεξτρίνης;
Δίνονται:
1. Στις συνθήκες του πειράματος: RT = 25 L·atm/mol.
2. Για τη γλυκόζη, M_r = 180.
3. Για κάθε δεσμό που σχηματίζεται μεταξύ των γλυκοζιτικών μονάδων αποβάλλεται ένα μόριο H_2O.

8.39. Στερεό δείγμα γλυκόζης ($C_6H_{12}O_6$, M_r = 180) περιέχει μικρή ποσότητα υγρασίας (H_2O). Ποσότητα από το δείγμα μάζας 20 g διαλύεται σε νερό σχηματίζοντας διάλυμα όγκου 500 mL με ωσμωτική πίεση Π = 5,5 atm. Να υπολογιστεί η %w/w περιεκτικότητα του στερεού δείγματος σε γλυκόζη.
Δίνεται: RT = 25 (L·atm)/mol, όπου R η παγκόσμια σταθερά των αερίων και T η απόλυτη θερμοκρασία του διαλύματος.

8.40. Διαθέτουμε ποσότητες από δύο υγρά κορεσμένα μονοκαρβοξυλικά οξέα, το παλμιτικό οξύ και το αιθανικό οξύ (CH_3COOH). Το παλμιτικό οξύ είναι κοινό κορεσμένο λιπαρό οξύ που μπορεί να παρασταθεί από τον χημικό τύπο $CH_3(CH_2)_xCOOH$, όπου x ο αριθμός των ομάδων $-CH_2-$. Είναι σημαντικό συστατικό του φοινικέλαιου και απαντάται σε πολλά τρόφιμα. Τα άλατα του παλμιτικού οξέος με αλουμίνιο και ναφθενικά οξέα χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια του Β ' Παγκοσμίου Πολέμου για την παραγωγή βομβών ναπάλμ (**να**φθενικό οξύ και **παλμ**ιτικό οξύ).
α) i. Το παλμιτικό οξύ διαλύεται πολύ περισσότερο στον τετραχλωράνθρακα (CCl_4) από ότι στο νερό. Να εξηγήσετε αν η τιμή του x αναμένεται να είναι μεγάλη (π.χ. x > 10) ή μικρή (x = 0 - 2).
ii. Το αιθανικό οξύ, αντίθετα, παρουσιάζει πολύ μεγάλη (άπειρη) διαλυτότητα στο νερό. Να εξηγήσετε γιατί.
β) Ποσότητα παλμιτικού οξέος μάζας 2,56 g διαλύεται σε κατάλληλο οργανικό διαλύτη σχηματίζοντας διάλυμα όγκου 200 mL στο οποίο το παλμιτικό οξύ βρίσκεται με τη μορφή των μορίων του. Το διάλυμα αυτό παρουσιάζει ωσμωτική πίεση Π = 1,25 atm. Να υπολογιστεί ο αριθμός των μεθυλενομάδων (x) στο μόριο του παλμιτικού οξέος. Στη θερμοκρασία του διαλύματος: RT = 25 L·atm/mol (R η παγκόσμια σταθερά των ιδανικών αερίων και T η απόλυτη θερμοκρασία).

Χημεία και… τέρατα: «Η ιστορία της… ώσμωσης!» (el.wikipedia.org/wiki/Ωσμωση)



Jacobus Henricus van't Hoff, (1852-1911)

Σ' ένα έγγραφο του 1682 ο Robert Boyle αναφέρει για πρώτη φορά φαινόμενα ώσμωσης αλλά οι πρώτες παρατηρήσεις έγιναν το 1748 από τον Abbe Nollet, ο οποίος πήρε ένα κύλινδρο με κρασί και σκέπασε το στόμιό του με κύστη ζώου. Στη συνέχεια βύθισε τον κύλινδρο μέσα σε νερό και παρατήρησε ότι περνούσε νερό μέσα από την κύστη και έμπαινε στο κρασί. Αυτό του έκανε εντύπωση και αναρωτήθηκε ποια ήταν η δύναμη που προκαλούσε τη μετακίνηση του νερού. Έπρεπε να δοθεί μάλιστα και κάποιο «σοβαρό» όνομα με ελληνική ρίζα και έτσι ονομάστηκε ωσμωτική (από το ρήμα ωθώ) πίεση.
Οι πρώτες μετρήσεις της ωσμωτικής πίεσης αποδίδονται στους βοτανολόγους Wilhelm Pfeffer και Hugo de Vries το 1877. Σε άλλα πιο σημαντικά πειράματα ο Pfeffer χρησιμοποίησε ειδική διάταξη γνωστή ως ωσμώμετρο του Pfeffer με ειδική ημιπερατή μεμβράνη που επινοήθηκε από τον M. Traube. Τα πειράματα του Pfeffer, ιδίως στα υδατικά διαλύματα ζάχαρης, έδωσαν αφορμή στον Ολλανδό χημικό Jacobus Henricus van't Hoff να ασχοληθεί με την ωσμωτική πίεση που είναι ιδιαίτερα θεαματική στα φυτά, αφού οι χυμοί τους ανυψώνονται σε ύψος δεκάδων μέτρων. Προσδιόρισε την εξίσωση: $\Pi \cdot V = n \cdot R \cdot T$ εισάγοντας μάλιστα στο δεύτερο μέλος της εξίσωσης έναν συντελεστή i με τον οποίο μπόρεσε να εξηγήσει ακριβέστερα τα φαινόμενα. Την ορθή ερμηνεία του παράγοντα i, δηλαδή ότι αποτελεί μέτρο της ιοντικής διάστασης, υπέδειξε ο Arrhenius με γράμμα του προς τον van't Hoff. Ο τελευταίος ασπάσθηκε με ενθουσιασμό την άποψη αυτή και δε δίστασε στην επόμενη εργασία του να εξάρει το ρόλο του Arrhenius.
Οι θεωρίες του Van't Hoff για την ώσμωση μαζί με τις εργασίες του στη Θερμοδυναμική και στη Χημική Κινητική που προηγήθηκαν, του απέφερε το πρώτο βραβείο Nobel Χημείας το 1901.

……

……

……

……

……

……

……

……

……

……

……

……

……

……

……

……

……

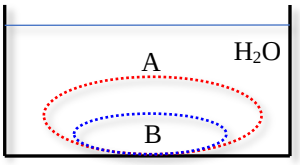
ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 8

Στις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής 1-6 να σημειώσετε απλά τη σωστή απάντηση.

1. Δίνεται ένα υδατικό διάλυμα γλυκόζης 0,1 Μ. Ποια από τις ακόλουθες προτάσεις είναι ορθή;
Α) Αν το διάλυμα της γλυκόζης τεθεί σε συσκευή στην οποία διαχωρίζεται με ημιπερατή μεμβράνη από καθαρό H_2O, θα πρέπει να ασκηθεί εξωτερική πίεση σε αυτό, προκειμένου να μην παρατηρηθεί το φαινόμενο της ώσμωσης
Β) Το διάλυμα είναι ισοτονικό με διάλυμα NaCl 0,1 Μ
Γ) Δεν γίνεται να προσδιοριστεί το M_r της γλυκόζης με ωσμωμετρία
Δ) Η ωσμωτική πίεση του διαλύματος είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

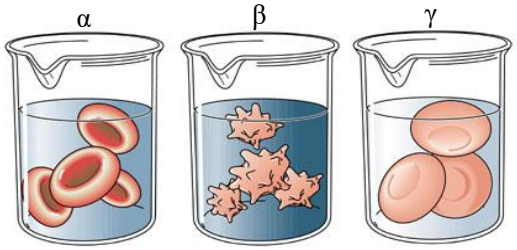
2. **Το νερό που σκοτώνει!** Σε ένα διαγωνισμό ραδιοφώνου στις ΗΠΑ ανακοινώθηκε ως βραβείο ένα καινούργιο X-box για όποιον μπορέσει να πιεί 3 L νερό στα στούντιο του ραδιοφωνικού σταθμού. Η πρόκληση αυτή ήταν σχεδόν αδύνατη για ένα μέσο άνθρωπο, αλλά ένας τολμηρός διαγωνιζόμενος το κατάφερε σε διάστημα μικρότερο της μισής ώρας. Τρεις ώρες αργότερα πέθανε στο νοσοκομείο καθώς μεγάλο μέρος των κυττάρων του εμφάνισαν πρόβλημα που σχετίστηκε από τους γιατρούς με το φαινόμενο της ώσμωσης. Ποιο πρόβλημα μπορεί να εμφάνισαν τα κύτταρα του διαγωνιζόμενου;
Α) Τα κύτταρα βρέθηκαν σε υπερτονικό περιβάλλον με αποτέλεσμα ποσότητα νερού να εισρεύσει στο εσωτερικό τους και τελικά να σκάσουν
Β) Τα κύτταρα βρέθηκαν σε υπερτονικό περιβάλλον με αποτέλεσμα ποσότητα νερού να εξέλθει από το εσωτερικό τους και να συρρικνωθούν
Γ) Τα κύτταρα βρέθηκαν σε υποτονικό περιβάλλον με αποτέλεσμα ποσότητα νερού να εξέλθει από το εσωτερικό τους και να συρρικνωθούν
Δ) Τα κύτταρα βρέθηκαν σε υποτονικό περιβάλλον με αποτέλεσμα ποσότητα νερού να εισρεύσει στο εσωτερικό τους και τελικά να σκάσουν

3. Σακούλα (Α) από ελαστική ημιπερατή μεμβράνη περιέχει υδατικό διάλυμα γλυκόζης 20% w/w και μέσα στη σακούλα αυτή βρίσκεται άλλη σακούλα (Β) από ελαστική ημιπερατή μεμβράνη με υδατικό διάλυμα γλυκόζης 30% w/w. Οι δύο σακούλες βρίσκονται σε δοχείο με καθαρό νερό. Τι θα συμβεί κατά την εξέλιξη του πειράματος;



Α) Μόνο η σακούλα Α θα αρχίσει να διογκώνεται
Β) Μόνο η σακούλα Β θα αρχίσει να διογκώνεται
Γ) Και οι δύο σακούλες θα αρχίσουν να διογκώνονται
Δ) Και οι δύο σακούλες θα αρχίσουν να συρρικνώνονται

4. Τα ερυθρά αιμοσφαίρια είναι πολυπληθής τύπος κυττάρων του αίματος και ο βασικός μηχανισμός που διαθέτουν τα σπονδυλωτά για τη μεταφορά οξυγόνου (O_2) στους διάφορους ιστούς μέσω της κυκλοφορίας του αίματος. Στο σχήμα που ακολουθεί εμφανίζεται η μορφή των ερυθροκυττάρων σε τρία είδη διαλυμάτων α, β και γ.



Σε σχέση με το εσωτερικό των ερυθροκυττάρων για τα διαλύματα α, β και γ ισχύει:
Α) α: ισοτονικό, β: υπερτονικό, γ: υποτονικό
Β) α: υπερτονικό, β: ισοτονικό, γ: υποτονικό
Γ) α: υποτονικό, β: ισοτονικό, γ: υπερτονικό
Δ) α: ισοτονικό, β: υποτονικό, γ: υπερτονικό

5. Υδατικό διάλυμα NaCl 0,9% w/v είναι ισοτονικό με τα ερυθρά αιμοσφαίρια. Τι θα συμβεί στα ερυθρά αιμοσφαίρια αν βρεθούν σε υδατικό διάλυμα NaCl 9% w/v;
Α) Θα φουσκώσουν
Β) Θα συρρικνωθούν
Γ) Θα φουσκώσουν και τελικά θα σκάσουν
Δ) Καμία μεταβολή καθώς θα βρεθούν σε υπερτονικό περιβάλλον

6. Δύο διαλύματα γλυκόζης ($C_6H_{12}O_6$) διαφορετικής περιεκτικότητας διαχωρίζονται με ημιπερατή μεμβράνη και εξελίσσεται το φαινόμενο της ώσμωσης το οποίο σε κάποια στιγμή σταματά λόγω υδροστατικής πίεσης. Μετά την παύση του φαινομένου και σε κάθε περίπτωση:
Α) σταματά η οποιαδήποτε διέλευση των μορίων νερού
Β) τα δύο διαλύματα αποκτούν την ίδια %w/v περιεκτικότητα
Γ) τα μόρια της γλυκόζης διέρχονται από τις δύο πλευρές της ημιπερατής μεμβράνης με την ίδια ταχύτητα
Δ) το υποτονικό διάλυμα έχει αποκτήσει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε σχέση με την αρχική του

7. Δύο υδατικά διαλύματα γλυκόζης Α και Β έχουν τα παρακάτω χαρακτηριστικά.

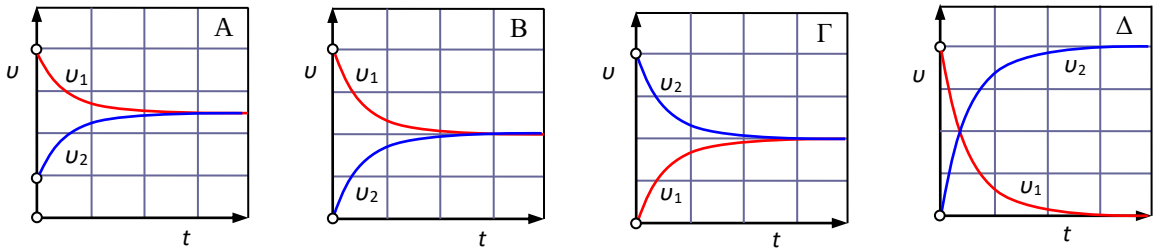
	Όγκος	Συγκέντρωση	Ωσμωτική πίεση
Διάλυμα Α	V	c	Π_1
Διάλυμα Β	$2V$	$3c$	Π_2

α) Τα δύο διαλύματα αναμιγνύονται και προκύπτει νέο διάλυμα Γ με ωσμωτική πίεση Π_3. Ποια σχέση συνδέει τις ωσμωτικές πιέσεις Π_1, Π_2 και Π_3 στη θερμοκρασία T;
1. $\Pi_3 = \Pi_1 + \Pi_2$
2. $\Pi_3 = \Pi_1 + 2\Pi_2$
3. $3\Pi_3 = \Pi_1 + 2\Pi_2$
4. $2\Pi_3 = \Pi_1 + 3\Pi_2$

β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

Π. ΚΟΝΔΥΛΗΣ, Π. ΛΑΤΖΩΝΗΣ

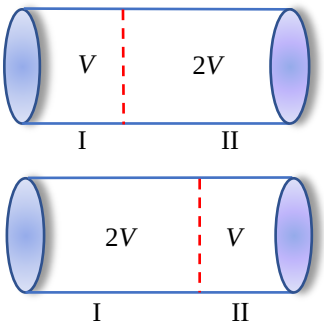
8. Διαθέτουμε υδατικό διάλυμα γλυκόζης με c_1 = 0,1 M (διάλυμα $Δ_1$) καθώς και ένα άλλο διάλυμα γλυκόζης με c_2 = 0,2 M ίσου όγκου με το προηγούμενο (διάλυμα $Δ_2$). Τη χρονική στιγμή t = 0 τα δύο διαλύματα εισάγονται σε δοχείο όπου διαχωρίζονται με ημιπερατή μεμβράνη και εξελίσσεται το φαινόμενο της ώσμωσης. Η ταχύτητα μετακίνησης των μορίων του νερού προς το υπερτονικό διάλυμα είναι $υ_1$ και προς το υποτονικό διάλυμα είναι $υ_2$. Ποιο από τα διαγράμματα που ακολουθούν αποδίδει καλύτερα τις ταχύτητες $υ_1$ και $υ_2$ από την έναρξη του φαινομένου μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας της ώσμωσης; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.



Α) Το διάγραμμα Α Β) Το διάγραμμα Β Γ) Το διάγραμμα Γ Δ) Το διάγραμμα Δ

9. Υδατικό διάλυμα ουρίας έχει περιεκτικότητα 2% w/v και παρουσιάζει ωσμωτική πίεση $Π$ = 8,2 atm στους 27°C. Να υπολογιστεί η σχετική μοριακή μάζα της ουρίας.
R = 0,082 L·atm/(mol·K).

10. Σε ένα πείραμα χρησιμοποιείται το διαφανές κυλινδρικό δοχείο του διπλανού σχήματος που αποτελείται από τα διαμερίσματα Ι και ΙΙ με όγκους V και $2V$, αντίστοιχα και τα οποία διαχωρίζονται με κινητή ημιπερατή μεμβράνη. Κατά την έναρξη του πειράματος το διαμέρισμα Ι είναι γεμάτο με διάλυμα μοριακής ουσίας (Α) περιεκτικότητας π% w/v και το διαμέρισμα ΙΙ είναι γεμάτο με διάλυμα άλλης μοριακής ουσίας (Β) της ίδιας περιεκτικότητας π% w/v. Με την πάροδο ικανού χρόνου και λόγω του φαινομένου της ώσμωσης η μεμβράνη σταθεροποιείται τελικά σε μία άλλη θέση, ώστε το διαμέρισμα Ι να έχει όγκο $2V$ και το διαμέρισμα ΙΙ να έχει όγκο V.



α) Να εξηγήστε ποιο από τα διαμερίσματα Ι ή ΙΙ περιέχει το υπερτονικό διάλυμα κατά την έναρξη του πειράματος.

β) Να υπολογίσετε τον λόγο των σχετικών μοριακών μαζών, M_r(Β)/M_r(Α), των ουσιών Α και Β. Η θερμοκρασία είναι η ίδια σε όλες τις περιπτώσεις.

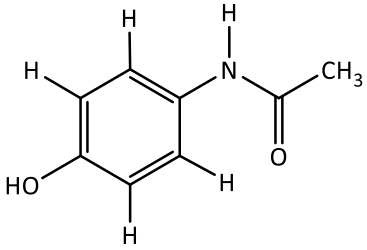


ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑ (3)
ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ - ΩΣΜΩΣΗ

Θέμα Α

Για τις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής Α1-Α5 να γράψετε απλά το γράμμα που αντιστοιχεί στη σωστή απάντηση (5 x 5 = 25 μόρια).

Α1. Η παρακεταμόλη είναι γνωστό αντιπυρετικό και αναλγητικό φάρμακο. Τελευταία, μάλιστα έχει προταθεί για τις παρενέργειες του εμβολιασμού για τον Covid-19. Ο συντακτικός τύπος του φαρμάκου είναι ο εξής:



Πόσα άτομα <u>υδρογόνου</u> της παρακεταμόλης μπορούν να μπορούν να λειτουργήσουν ως δότες δεσμών υδρογόνου;

Α) Κανένα Β) 1 Γ) 2 Δ) 6

Α2. Διάλυμα $Br_2(\ell)$ σε $CCl_4(\ell)$ χρησιμοποιείται για τη διάκριση των ακόρεστων από τις κορεσμένες οργανικές ενώσεις. Σε ένα τέτοιο διάλυμα μεταξύ των μορίων $Br_2(\ell)$ και $CCl_4(\ell)$:

Α) εμφανίζονται μόνο δυνάμεις διασποράς

Β) εμφανίζονται δυνάμεις διασποράς και δυνάμεις διπόλου - διπόλου

Γ) εμφανίζονται μόνο δυνάμεις διπόλου - διπόλου

Δ) δεν εμφανίζονται διαμοριακές δυνάμεις καθόσον είναι μεταξύ διαφορετικών μορίων

Α3. Οι σχετικές μοριακές μάζες των ενώσεων C_2H_6, CH_3OH και CH_3F είναι παρόμοιες. Ποια η ταξινόμηση κατά αυξανόμενη τιμή για τα σημεία βρασμού των ενώσεων αυτών;

Α) $C_2H_6 < CH_3OH < CH_3F$ Β) $CH_3F < CH_3OH < C_2H_6$

Γ) $CH_3OH < CH_3F < C_2H_6$ Δ) $C_2H_6 < CH_3F < CH_3OH$

Ε) $CH_3F < C_2H_6 < CH_3OH$

Α4. Με την εισαγωγή φυτικών κυττάρων σε πυκνό διάλυμα NaCl παρατηρούμε στο μικροσκόπιο ότι τα κύτταρα συρρικνώνονται. Τι από τα παρακάτω ισχύει;

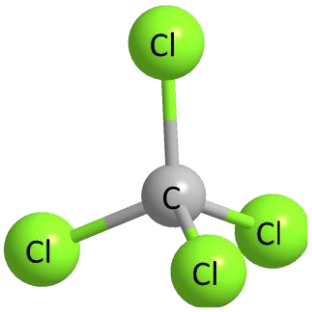
Α) Η ωσμωτική πίεση στο εσωτερικό των φυτικών κυττάρων είναι μεγαλύτερη από αυτή του διαλύματος NaCl

Β) Το εσωτερικό των φυτικών κυττάρων είναι υποτονικό σε σχέση με το διάλυμα του NaCl

Γ) Το εσωτερικό των φυτικών κυττάρων είναι υπερτονικό σε σχέση με το διάλυμα του NaCl

Δ) Όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση του διαλύματος του NaCl τόσο μεγαλύτερη η ροή του νερού προς το εσωτερικό των φυτικών κυττάρων

Α5. Στο σχήμα που ακολουθεί εμφανίζεται η δομή του μορίου του τετραχλωράνθρακα (CCl_4).



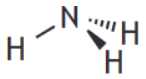
Σύμφωνα με τη δομή αυτή:
Α) το μόριο είναι πολικό λόγω των πολικών δεσμών $C^{\delta+} - Cl^{\delta-}$
Β) οι δεσμοί C − Cl είναι μη πολικοί καθώς το μόριο έχει $\mu = 0$
Γ) το μόριο είναι μη πολικό αν και οι δεσμοί C − Cl είναι πολικοί
Δ) μεταξύ των μορίων του CCl_4 εμφανίζονται δυνάμεις διπόλου - διπόλου

Θέμα Β

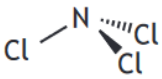
Β1. Διάλυμα γλυκόζης ($C_6H_{12}O_6$) έχει θερμοκρασία 20°C και ωσμωτική πίεση Π_1. Αν η θερμοκρασία του διαλύματος ανέλθει στους 40°C, η ωσμωτική πίεση του διαλύματος είναι ίση με Π_2.
α) Για τις ωσμωτικές πιέσεις Π_1 και Π_2 θα ισχύει:
1. $\Pi_2 = 2\Pi_1$ 2. $\Pi_2 = \Pi_1$ 3. $2\Pi_1 > \Pi_2 > \Pi_1$ 4. $2\Pi_1 < \Pi_2$
β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας. Η μεταβολή του όγκου του διαλύματος με τη αύξηση της θερμοκρασίας να θεωρηθεί αμελητέα. [5 μόρια]

Β2. Ασθενής μετά από διαγνωστικές εξετάσεις του οφθαλμού παρουσίασε οίδημα (πρήξιμο) στον κερατοειδή χιτώνα του. Για την αντιμετώπιση της επιπλοκής ο γιατρός του χορήγησε κολλύριο σε αποστειρωμένο διάλυμα NaCl 5% w/v.
α) Για τη μείωση του πρηξίματος, σε σχέση με το κυτταρικό υγρό του ματιού το κολλύριο θα πρέπει να είναι διάλυμα:
1. υπερτονικό 2. ισοτονικό 3. υποτονικό 4. υποτονικό ή το πολύ ισοτονικό
β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας. [5 μόρια]

Β3. Η γνωστή μυρωδιά χλωρίου στις πισίνες δεν οφείλεται στο Cl_2 αλλά σε ενώσεις που είναι γνωστές ως χλωραμίνες, όπως η σχετικά τοξική ουσία τριχλωραμίνη με το διπλανό τύπο. Προκύπτουν από την αντίδραση της NH_3 με τα υποχλωριώδη ιόντα (ClO^-) που προστίθενται στις πισίνες ως απολυμαντικό. Η τριχλωραμίνη είναι αδιάλυτη στο νερό και μετά το σχηματισμό της διαφεύγει στο περιβάλλον προκαλώντας τη χαρακτηριστική οσμή. Να εξηγήσετε τη διαφορά διαλυτότητας στο νερό της τριχλωραμίνης και της αμμωνίας. Το N και το Cl έχουν παρόμοια ηλεκτραρνητικότητα. [5 μόρια]



αμμωνία

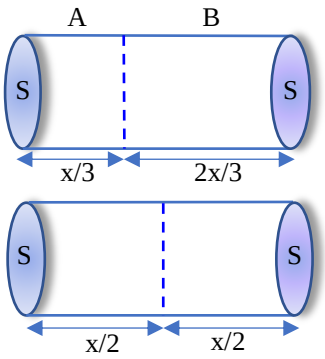


τριχλωραμίνη

Β4. Παρασκευάσαμε τρία υδατικά διαλύματα ουρίας με συγκεντρώσεις αντίστοιχα 0,1 M (διάλυμα Α), 0,2 M (διάλυμα Β) και 0,4 M (διάλυμα Γ).
α) Πως θα μεταβληθεί η συγκέντρωση του διαλύματος Β (αύξηση, μείωση, καμία μεταβολή), αν το διάλυμα Β έρθει σε επαφή μέσω ημιπερατής μεμβράνης:
i. Με το διάλυμα Α.
ii. Με το διάλυμα Γ.

β) Αν αναμίξουμε τα διαλύματα Α και Γ με αναλογία όγκων 2:1, αντίστοιχα, θα προκύψει διάλυμα Δ το οποίο σε σχέση με το διάλυμα Β είναι:
1. υποτονικό 2. ισοτονικό 3. υπερτονικό
Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.
Η θερμοκρασία όλων των διαλυμάτων είναι η ίδια. [10 μόρια]

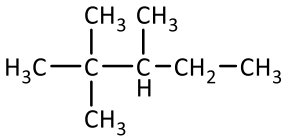
Θέμα Γ

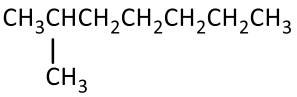


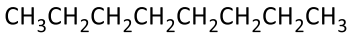
Γ1. Το κυλινδρικό δοχείο του διπλανού σχήματος έχει συνολικό όγκο V = 30 L και αποτελείται από τα διαμερίσματα Α και Β τα οποία διαχωρίζονται με κινητή ημιπερατή μεμβράνη. Το διαμέρισμα Α περιέχει διάλυμα γλυκόζης περιεκτικότητας 1,8 % w/v και το διαμέρισμα Β περιέχει διάλυμα φρουκτόζης περιεκτικότητας 1,8 % w/v.
α) Να εξηγήσετε γιατί η μεμβράνη είναι <u>ακίνητη</u> στην θέση που δείχνει το επάνω σχήμα.
β) Πόσα επιπλέον mol γλυκόζης πρέπει να προσθέσουμε στο διαμέρισμα Α ώστε η μεμβράνη να ισορροπήσει τελικά ακριβώς στη μέση του κυλίνδρου (όπως δείχνει το κάτω σχήμα);
Δίνονται:
- Η προσθήκη της επιπλέον ποσότητας γλυκόζης δεν μεταβάλλει τον όγκο του διαλύματος.
- Όλα τα διαλύματα έχουν την ίδια θερμοκρασία.
- Η γλυκόζη και η φρουκτόζη είναι ισομερείς ουσίες με μοριακό τύπο $C_6H_{12}O_6$.
- Η βάση του κυλίνδρου έχει εμβαδόν S (όπως φαίνεται στο σχήμα).
Σχετικές ατομικές μάζες, C:12, H:1, O:16. [9 μόρια]

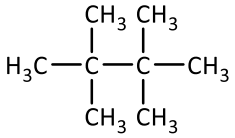
Γ2. Να χαρακτηρίσετε την πρόταση που ακολουθεί ως Σωστή (Σ) ή Λανθασμένη (Λ). Να αιτολογήσετε την επιλογή σας.
«Η ωσμωτική πίεση διαλύματος όγκου 22,4 L και θερμοκρασίας 0°C που περιέχει 1 mol γλυκόζης είναι ίση με 1 atm.» [5 μόρια]

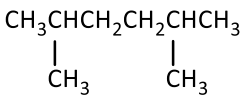
Γ3. Φοιτητής βρήκε και κατέγραψε τα σημεία βρασμού 5 ισομερών αλκανίων του τύπου C_8H_{18}. Ένα από τα σημεία βρασμού μεταφέρθηκε λάθος.
α) Σε ποιο αλκάνιο το σημείο βρασμού είναι λανθασμένο;

Α)  σ.β. 129°C

Β)  σ.β. 116°C

Γ)  σ.β. 126°C

Δ)  σ.β. 107°C

Ε)  σ.β. 109°C

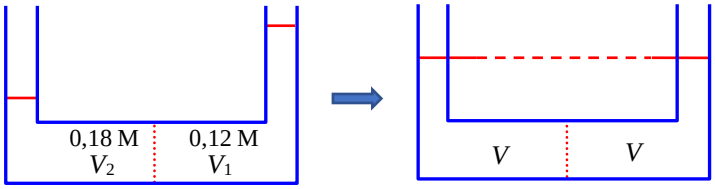
β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας. [6 μόρια]

Γ4. Δίνεται υδατικό διάλυμα NaCl 0,1 M και υδατικό διάλυμα γλυκόζης $C_6H_{12}O_6$ 0,1 M. Να συγκρίνετε τις ωσμωτικές πιέσεις των δύο διαλυμάτων, που βρίσκονται στην ίδια θερμοκρασία. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]
[5 μόρια]

Θέμα Δ

Δ1. Διαθέτουμε ποσότητες από δύο υγρά κορεσμένα μονοκαρβοξυλικά οξέα, το παλμιτικό οξύ και το αιθανικό οξύ (CH_3COOH). Το παλμιτικό οξύ είναι κοινό κορεσμένο λιπαρό οξύ που μπορεί να παρασταθεί από τον χημικό τύπο $CH_3(CH_2)_xCOOH$, όπου x ο αριθμός των ομάδων $-CH_2-$. Είναι σημαντικό συστατικό του φοινικέλαιου και απαντάται σε πολλά τρόφιμα. Τα άλατα του παλμιτικού οξέος με αλουμίνο και ναφθενικά οξέα χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια του Β ' Παγκοσμίου Πολέμου για την παραγωγή βομβών ναπάλμ (**να**φθενικό οξύ και **παλμ**ιτικό οξύ).
α) i. Το παλμιτικό οξύ διαλύεται πολύ περισσότερο στον τετραχλωράνθρακα (CCl_4) από ότι στο νερό. Να εξηγήσετε αν η τιμή του x αναμένεται να είναι μεγάλη (π.χ. x > 10) ή μικρή (x = 0 - 2). ii. Το αιθανικό οξύ, αντίθετα, παρουσιάζει πολύ μεγάλη (άπειρη) διαλυτότητα στο νερό. Να εξηγήσετε γιατί.
β) Ποσότητα παλμιτικού οξέος μάζας 2,56 g διαλύεται σε κατάλληλο οργανικό διαλύτη σχηματίζοντας διάλυμα όγκου 200 mL στο οποίο το παλμιτικό οξύ βρίσκεται με τη μορφή των μορίων του. Το διάλυμα αυτό παρουσιάζει ωσμωτική πίεση Π = 1,25 atm. Να υπολογιστεί ο αριθμός των μεθυλενομάδων (x) στο μόριο του παλμιτικού οξέος. Στη θερμοκρασία του διαλύματος: RT = 25 L·atm/mol (R η παγκόσμια σταθερά των ιδανικών αερίων και T η απόλυτη θερμοκρασία). [10 μόρια]

Δ2. Δύο διαλύματα γλυκόζης διαφορετικών όγκων φέρονται σε επαφή μέσω ημιπερατής μεμβράνης. Το ένα διάλυμα έχει συγκέντρωση 0,12 M και όγκο V_1 ενώ το άλλο διάλυμα έχει συγκέντρωση 0,18 M και όγκο $V_2 < V_1$, όπως φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί. Μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας τα δύο διαλύματα αποκτούν τον ίδιο όγκο (V) και η στάθμη τους είναι κοινή.



Να υπολογιστεί ο λόγος των όγκων V_1/V_2. [8 μόρια]

Δ3. Στερεό δείγμα γλυκόζης ($C_6H_{12}O_6$, M_r = 180) περιέχει μικρή ποσότητα υγρασίας (H_2O). Ποσότητα από το δείγμα μάζας 20 g διαλύεται σε νερό σχηματίζοντας διάλυμα όγκου 500 mL με Π = 5,5 atm. Να υπολογιστεί η %w/w περιεκτικότητα του στερεού δείγματος σε γλυκόζη. Δίνεται: RT = 25 (L·atm)/mol, όπου R η παγκόσμια σταθερά των αερίων και Τ η απόλυτη θερμοκρασία του διαλύματος. [7 μόρια]

Θερμοχημεία





ΚΕΦΑΛΑΙΟ
9
Θερμοχημεία

ΘΕΜΑΤΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Εξώθερμες και ενδόθερμες αντιδράσεις

Η διεξαγωγή μιας αντίδρασης μπορεί να συνοδεύεται με την απελευθέρωση ή την απορρόφηση διαφόρων μορφών ενέργειας. Προκύπτουν διάφοροι κλάδοι της φυσικοχημείας, όπως η **ηλεκτροχημεία**, η **φωτοχημεία** και η **θερμοχημεία**.

Τα στοιχεία και οι χημικές ενώσεις λειτουργούν ως «αποθήκες» ενέργειας και όταν συμμετέχουν σε χημικές αντιδράσεις μπορεί να γίνει απελευθέρωση ή και απορρόφηση ενέργειας με διάφορες μορφές, π.χ. θερμική, ηλεκτρική, φωτεινή κτλ. Η πιο συνηθισμένη μετατροπή είναι η μετατροπή της χημικής σε θερμική ενέργεια (και αντίστροφα), που είναι και το αντικείμενο ενός ειδικού κλάδου της Χημείας, της Θερμοχημείας.

Ας δούμε για αρχή δύο παραδείγματα.

Παράδειγμα 1: Η καύση του βουτανίου αποδίδεται από την εξίσωση:

$$C_4H_{10}(g) + \frac{13}{2}O_2(g) \rightarrow 4CO_2(g) + 5H_2O(g)$$

Η αντίδραση αυτή καθώς γίνεται παράγει θερμότητα. Τέτοιες αντιδράσεις που όταν γίνονται ελευθερώνουν ενέργεια στο περιβάλλον υπό μορφή θερμότητας ονομάζονται **εξώθερμες** αντιδράσεις. Η καύση των υδρογονανθράκων και η εξουδετέρωση είναι τυπικά παραδείγματα εξώθερμων αντιδράσεων.

Εξήγηση των ενεργειακών μεταβολών σε μία αντίδραση. Μία αντίδραση περιλαμβάνει τη μετατροπή των αντιδρώντων σε προϊόντα. Κατά τη διαδικασία αυτή, οι δεσμοί στα αντιδρώντα διασπώνται και δημιουργούνται νέοι δεσμοί που αντιστοιχούν στα νέα μόρια (προϊόντα). Το «σπάσιμο» όμως ενός δεσμού απαιτεί ενέργεια, ενώ η δημιουργία ενός δεσμού παράγει ενέργεια. Έτσι, αν σε μια ορισμένη αντίδραση παράγεται περισσότερη ενέργεια κατά τη δημιουργία των νέων δεσμών, από ότι καταναλώνεται για το «σπάσιμο» των παλιών δεσμών, η αντίδραση θα είναι εξώθερμη. Στην αντίθετη περίπτωση θα είναι ενδόθερμη.

Παράδειγμα 2: Η φωτοσύνθεση είναι μία «έξυπνη» διαδικασία κατά την οποία τα φυτά απορροφούν ηλιακή ενέργεια για να μετατρέψουν το CO_2 και το H_2O της ατμόσφαιρας σε γλυκόζη ($C_6H_{12}O_6$). Αν και το φαινόμενο είναι πολύπλοκο μπορεί να περιγραφεί με την εξίσωση που ακολουθεί:

$$6CO_2 + 6H_2O + \text{ενέργεια} \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

Η αντίδραση απαιτεί ποσό (ηλιακής) ενέργειας ίσο με 15 MJ για κάθε 1 kg γλυκόζης, το οποίο απελευθερώνεται κατά τη διαδικασία του μεταβολισμού στα ζώα ή τα φυτά.

Οι αντιδράσεις που κατά τη διεξαγωγή τους απορροφούν θερμότητα από το περιβάλλον ονομάζονται **ενδόθερμες**.

Η Θερμοχημεία αποτελεί κλάδο της Θερμοδυναμικής και επικεντρώνεται στις θερμικές μεταβολές που συνοδεύουν τις χημικές αντιδράσεις, δηλαδή, στα ποσά θερμότητας που τελικά εκλύονται ή απορροφώνται κατά τη διάρκεια μιας χημικής αντίδρασης.

2. Ενθαλπία αντίδρασης (ΔH)

Η **θερμότητα** είναι μία μορφή ενέργειας που «ρέει» από ένα σύστημα σ' ένα άλλο, λόγω διαφοράς θερμοκρασίας.
Μονάδα: 1 J.
Ειδική μονάδα: 1 cal.
1 cal = 4,184 J.

Ένα σύστημα αντιδρώντων μορίων περιέχει ενέργεια που οφείλεται στις δυνάμεις των δεσμών που συγκρατούν τα άτομα μέσα στο μόριο, αλλά και στη κίνηση των ατόμων, των ηλεκτρονίων καθώς και του ίδιου του μορίου. Αν δεν υπάρχει αντίδραση, η χημική αυτή ενέργεια παραμένει εγκλωβισμένη στα μόρια. Το ενεργειακό περιεχόμενο ενός χημικού συστήματος που ανταλλάσσεται ως θερμότητα με το περιβάλλον κατά τη διάρκεια μιας αντίδρασης αποδίδεται με τον όρο **ενθαλπία** και συμβολίζεται με το γράμμα H.

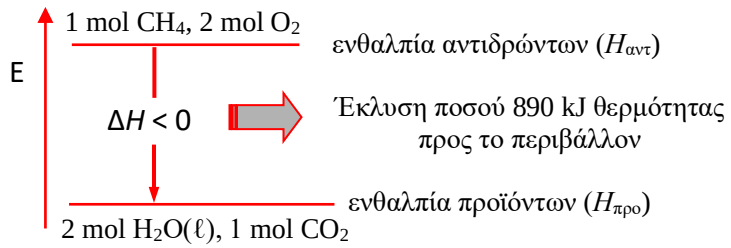
Η ενθαλπία δεν είναι θερμότητα. Λέμε ότι ένα σώμα έχει ενθαλπία, αλλά όχι θερμότητα. Είναι μία **καταστατική** ιδιότητα ενός συστήματος, εξαρτάται δηλαδή μόνο από την ποσότητά του και από τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, αλλά όχι από τον τρόπο με τον οποίο το σύστημα έφτασε στην κατάσταση αυτή. Όταν όμως ένα σύστημα ανταλλάσσει θερμότητα με το περιβάλλον του η ενθαλπία μεταβάλλεται.

Στη θερμοδυναμική η ενθαλπία ενός συστήματος ορίζεται με τη σχέση:
$H = U + P \cdot V$,
όπου U η εσωτερική ενέργεια του συστήματος.
Είναι καταστατική ιδιότητα του συστήματος και η μεταβολή της, υπό σταθερή πίεση, $\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V$, ισούται με το απορροφούμενο ή εκλυόμενο ποσό θερμότητας.

Η καύση του CH_4 είναι μία εξώθερμη αντίδραση και παριστάνεται με την εξής **θερμοχημική εξίσωση**:

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(\ell),\ \Delta H = -890\ kJ$$

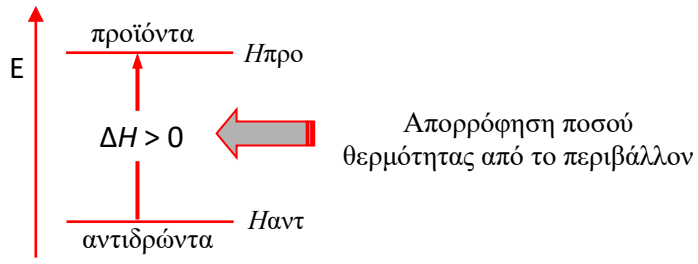
Οι ενεργειακές μεταβολές που σχετίζονται με την αντίδραση εμφανίζονται στο διάγραμμα που ακολουθεί.



Η ενθαλπία είναι καταστατική ιδιότητα ενός συστήματος.
2 mol $H_2O(g)$ σε P = 1 atm και θ = 25°C έχουν την ίδια ενθαλπία, είτε σχηματίστηκαν από την αντίδραση 2 mol H_2 με 1 mol O_2, είτε με εξάτμιση 2 mol υγρού νερού.

Από το διάγραμμα προκύπτει ότι το σύστημα των αντιδρώντων, 1 mol $CH_4(g)$ και 2 mol $O_2(g)$ έχει ενθαλπία κατά 890 kJ μεγαλύτερη από το σύστημα των προϊόντων, 1 mol $CO_2(g)$ και 2 mol $H_2O(\ell)$. Αποδεικνύεται ότι όταν τη μετατροπή αυτή γίνει <u>υπό σταθερή πίεση</u> ελευθερώνεται ποσό θερμότητας ίσο με 890 kJ.

Στην περίπτωση των ενδόθερμων αντιδράσεων, το ενεργειακό διάγραμμα είναι το εξής:



Η διάλυση του NH_4Cl στο νερό είναι ενδόθερμο φαινόμενο. Έτσι όταν η ουσία αυτή διαλυθεί σε νερό σε δοκιμαστικό σωλήνα, ο σωλήνας <u>ψύχεται</u>, καθώς απορροφάται θερμότητα από αυτόν για να επιτευχθεί η διάλυση.
$NH_4Cl(s) + H_2O(\ell) \rightarrow NH_4Cl(aq),\ \Delta H > 0$

Παράδειγμα: Όταν 1 mol $N_2(g)$ αντιδρά με 1 mol $O_2(g)$ προς σχηματισμό 2 mol NO(g), υπό σταθερή πίεση, απορροφάται ποσό θερμότητας ίσο με 180,5 kJ. Το φαινόμενο εκφράζεται με την εξίσωση:

$$N_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO(g),\ \Delta H = +180{,}5\ kJ$$

Στη Θερμοδυναμική (και κατά IUPAC) θεωρούμε ότι $q > 0$ όταν το αντιδρών σύστημα απορροφά θερμότητα από το περιβάλλον και $q < 0$ όταν αποδίδει θερμότητα στο περιβάλλον. Κάποιοι συγγραφείς προτιμούν την αντίθετη θεώρηση.

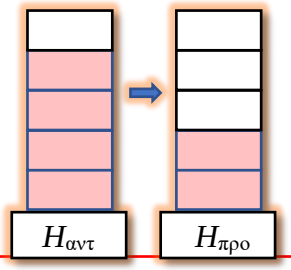
Ενδόθερμη αντίδραση	$H_{\pi\rho o} > H_{\alpha\nu\tau}$	$\Delta H > 0$	Απορρόφηση θερμότητας από το περιβάλλον
Εξώθερμη αντίδραση	$H_{\pi\rho o} < H_{\alpha\nu\tau}$	$\Delta H < 0$	Έκλυση θερμότητας προς το περιβάλλον
Θερμοουδέτερη αντίδραση	$H_{\pi\rho o} = H_{\alpha\nu\tau}$	$\Delta H = 0$	Ούτε έκλυση ούτε απορρόφηση θερμότητας προς το περιβάλλον

Η ενθαλπία χρησιμοποιείται ως «εργαλείο» για την περιγραφή της ροής θερμότητας σε μία αντίδραση υπό σταθερή πίεση και σε ορισμένες συνθήκες (συνήθως οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται σε ανοικτά δοχεία και επομένως υπό σταθερή ατμοσφαιρική πίεση).

Στις χημικές αντιδράσεις αλλά και σε όλες τις φυσικοχημικές μεταβολές η ενθαλπία των αντιδρώντων ή των προϊόντων δε μπορεί άμεσα να προσδιοριστεί, αλλά εκείνο που μας ενδιαφέρει είναι η μεταβολή της ενθαλπίας (ΔH). Η μεταβολή ενθαλπίας ΔH μεταξύ των αντιδρώντων και προϊόντων σε μία χημική αντίδραση, για δεδομένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, ονομάζεται ενθαλπία αντίδρασης. Δηλαδή:

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

Εφόσον η αντίδραση πραγματοποιείται υπό σταθερή πίεση, η ενθαλπία αντίδρασης, ΔH, ισούται με το απορροφούμενο ή εκλυόμενο ποσό θερμότητας (q_P) και η μεταβολή αυτή είναι ανεξάρτητη από τον τρόπο (τις συνθήκες) με τον οποίο πάμε από τα αντιδρώντα στα προϊόντα, δηλαδή: $\Delta H = q_P$.



Όταν από τα αντιδρώντα πάμε στα προϊόντα η ενθαλπία αλλάζει και η μεταβολή αυτή αντιστοιχεί στη θερμότητα που ανταλλάσσεται με το περιβάλλον.

Για να ισχύει η σχέση $\Delta H = q_P$ θα πρέπει το ποσό θερμότητας να είναι αρνητικό στην περίπτωση εξώθερμης αντίδρασης και θετικό στην περίπτωση ενδόθερμης αντίδρασης.

Η ενθαλπία μιας αντίδρασης αναφέρεται στη στοιχειομετρία της αντίδρασης, δηλαδή στους συντελεστές της. Έτσι, από την αντίδραση καύσης του CH_4,

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(\ell),\ \Delta H = -890\ \text{kJ}$$

προκύπτει ότι κατά την καύση 1 mol $CH_4(g)$ με 2 mol $O_2(g)$ και το σχηματισμό 1 mol $CO_2(g)$ και 2 mol $H_2O(\ell)$ παράγεται ποσό θερμότητας ίσο με 890 kJ. Προφανώς, αν καούν 2 mol $CH_4(g)$ θα παραχθεί διπλάσιο ποσό θερμότητας ($2 \cdot 890 = 1780$ kJ):

$$2CH_4(g) + 4O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 4H_2O(\ell),\ \Delta H = -1780\ \text{kJ}$$

Εφαρμογή 1

Δίνεται η θερμοχημική εξίσωση διάσπασης του $CaCO_3(s)$:

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g),\ \Delta H = +180\ \text{kJ}$$

Ποιο ποσό θερμότητας απαιτείται για τη διάσπαση 5 mol $CaCO_3(s)$;

Από τη δεδομένη θερμοχημική εξίσωση προκύπτει ότι για τη διάσπαση 1 mol $CaCO_3(s)$ απαιτούνται 180 kJ. Άρα, για τη διάσπαση 5 mol $CaCO_3(s)$ απαιτούνται $5 \cdot 180 = 900$ kJ.

3. Από τι εξαρτάται η ενθαλπία μιας αντίδρασης (ΔH);

1. Από τη φύση των αντιδρώντων

Η ενθαλπία των διαφόρων αντιδράσεων είναι γενικά διαφορετικές. Έτσι π.χ.:

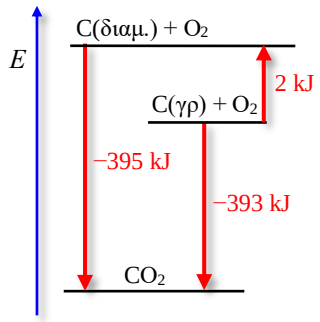
$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(\ell),\ \Delta H = -890\ \text{kJ}$$

$$C_2H_4(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(\ell),\ \Delta H = -1410\ \text{kJ}$$

Ακόμη και η συμμετοχή διαφορετικών μορφών του ίδιου στοιχείου (αλλοτροπικές μορφές) σε μία αντίδραση έχει ως αποτέλεσμα τη (μικρή) διαφοροποίηση της ενθαλπίας της αντίδρασης στην οποία συμμετέχει. Π.χ. ο C(s) απαντάται στη φύση με δύο κύριες μορφές, το γραφίτη και το διαμάντι (!). Για τις καύσεις των δύο αυτών μορφών του C έχουμε τις εξής θερμοχημικές εξισώσεις:

$C(\text{γραφίτης}) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$, $\Delta H = -393$ kJ

$C(\text{διαμάντι}) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$, $\Delta H = -395$ kJ



Από τις παραπάνω εξισώσεις προκύπτει ότι το διαμάντι έχει μεγαλύτερο ενεργειακό περιεχόμενο και η μετατροπή του σε $CO_2(g)$ είναι «πιο εξώθερμη» από τη μετατροπή του γραφίτη σε $CO_2(g)$, όπως φαίνεται στο διπλανό διάγραμμα. Με άλλα λόγια ο γραφίτης είναι η πιο σταθερή μορφή του άνθρακα στη φύση.

Η ερώτηση της ημέρας:
Το ορθορομβικό θείο είναι πιο σταθερή μορφή S από το μονοκλινές.
Ποια από τις δύο αντιδράσεις,
S(ορθορ.) → S(μονοκλ.)
S(μονοκλ.) → S(ορθορ.)
έχει $\Delta H > 0$;

2. Από τη φυσική κατάσταση των αντιδρώντων και προϊόντων

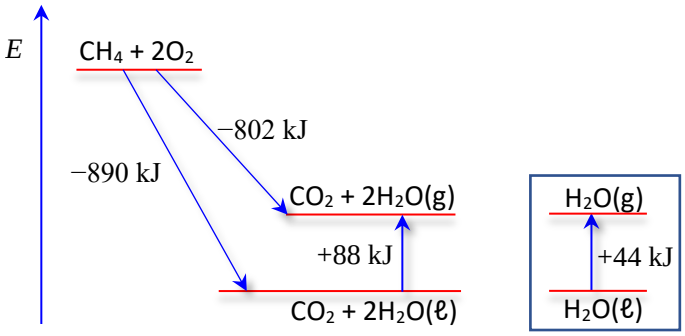
Η αλληλομετατροπή στις διάφορες φυσικές καταστάσεις μιας ουσίας έχει ως αποτέλεσμα της μεταβολή της ενθαλπίας του συστήματος. Π.χ.:

$H_2O(\ell) \rightarrow H_2O(g)$, $\Delta H = +44$ kJ

Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη διαφοροποίηση στην ενθαλπία μιας αντίδρασης ανάλογα με τη φυσική κατάσταση των σωμάτων που συμμετέχουν σε αυτή. Προσέξτε τις θερμοχημικές εξισώσεις που περιγράφονται στο ενεργειακό διάγραμμα που ακολουθεί.

$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(\ell)$, $\Delta H = -890$ kJ

$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$, $\Delta H = -802$ kJ



Καθώς ένα ποσό θερμότητας από αυτό που παράχθηκε κατά την καύση απορροφάται για τη μετατροπή του $H_2O(\ell)$ σε $H_2O(g)$ η αντίδραση καύσης του CH_4 προς $H_2O(g)$ θα είναι λιγότερο εξώθερμη (ΔH λιγότερο αρνητική).

3. Από τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας

Η ΔH μιας αντίδρασης εξαρτάται από τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας στις οποίες γίνεται η μέτρησή της. Έτσι, θα πρέπει να οριστεί κάποια κατάσταση αναφοράς ώστε να είναι δυνατή η σύγκριση των λαμβανομένων τιμών. Σαν τέτοια έχει οριστεί η πρότυπη κατάσταση, που είναι η πιο σταθερή μορφή κάθε ουσίας (στοιχείου ή ένωσης) που συμμετέχει στην αντίδραση σε θερμοκρασία 25°C ($T^o = 298$ K) και σε πίεση $p^o = 1$ atm (και για διαλύματα, $c = 1$ M). Για παράδειγμα, από τις διαφορετικές μορφές του άνθρακα η πιο σταθερή μορφή σε $p^o = 1$ atm και $T^o = 298$ K είναι ο γραφίτης ($C_{γρ.}$) οπότε αυτή η μορφή λαμβάνεται ως πρότυπη μορφή του άνθρακα.

Η πρότυπη κατάσταση είναι κάπως αυθαίρετη. Για παράδειγμα, η IUPAC συνιστά ως πρότυπη πίεση την τιμή $P^o = 100$ kPa = 1 bar και όχι την τιμή $P^o = 1$ atm (= 101,325 kPa).

Συνήθως, η ενθαλπία μιας αντίδρασης δεν μεταβάλλεται πολύ με τις μεταβολές της θερμοκρασίας, Έτσι, ενώ η πρότυπη ενθαλπία (ΔH^o) της αντίδρασης, $H_2(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$, έχει τιμή −241,8 kJ, η ίδια αντίδραση στους 100°C έχει $\Delta H = -242,6$ kJ. Πάντως, σε κάποιες περιπτώσεις η μεταβολή της θερμοκρασίας μπορεί να αλλάξει και το πρόσημο της τιμής της ενθαλπίας!

Όταν τόσο τα αντιδρώντα όσο και τα προϊόντα μιας αντίδρασης λαμβάνονται στην πρότυπή τους κατάσταση, η αντίστοιχη μεταβολή ενθαλπίας ονομάζεται **πρότυπη ενθαλπία** και συμβολίζεται με το $\boldsymbol{\Delta H^o}$.

Εφαρμογή 2

Δίνεται η θερμοχημική εξίσωση: $P_4(s) + 5O_2(g) \rightarrow 2P_2O_5(s)$, $\Delta H = -3010$ kJ. *Ποιο ποσό θερμότητας θα ελευθερωθεί κατά την πλήρη καύση 6,2 g* $P_4(s)$; *Η ενθαλπία της αντίδρασης και το εκλυόμενο ποσό θερμότητας αντιστοιχούν στην πρότυπη κατάσταση.* $A_r(P) = 31$.

Τα 6,2 g $P_4(s)$ αντιστοιχούν σε: $n = \frac{m}{A_r} = \frac{6,2}{124} = 0,05$ mol

Το 1 mol $P_4(s)$ παράγει με την καύση 3010 kJ
Τα 0,05 mol x = 150,5 kJ

4. Πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού μιας ένωσης

ΔH_f^o

Ως πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού (ΔH_f^o) μιας ένωσης ορίζεται η μεταβολή της ενθαλπίας κατά το σχηματισμό 1 mol μιας ένωσης από τα συστατικά της στοιχεία, σε πρότυπη κατάσταση.

Η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού μπορεί να είναι θετική, αρνητική ή μηδέν (ανάλογα με την ουσία που σχηματίζεται) και μετριέται σε kJ·mol^{-1} (ή kcal·mol^{-1}). Π.χ. η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού του $CH_3COOH(\ell)$ είναι −407 kJ·mol^{-1} και αντιστοιχεί στη θερμοχημική εξίσωση:

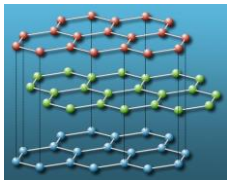
$2C(\text{γραφίτης}) + 2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow CH_3COOH(\ell)$, $\Delta H^o = -407$ kJ

Η ενθαλπία σχηματισμού ενός στοιχείου στην πρότυπη κατάσταση είναι ίση με το 0. Έτσι, για το γραφίτη που είναι η πιο σταθερή μορφή άνθρακα θα ισχύει: $\Delta H^o_f(C_{\gamma\rho\alpha\phi.}) = 0$. Αντίθετα, το διαμάντι είναι πιο πλούσιο σε ενεργειακό περιεχόμενο, οπότε: $\Delta H^o_f(C_{\delta\iota\alpha\mu.}) > 0$. Μάλιστα, για τη μετατροπή της μιας μορφής στην άλλη, ισχύει:

$C(\text{γραφίτης}) \rightarrow C(\text{διαμάντι})$, $\Delta H^o = 2$ kJ

Γενικά, όσο πιο μικρή είναι η τιμή της πρότυπης ενθαλπίας σχηματισμού τόσο πιο σταθερή θεωρείται η ένωση (σε σχέση με τα στοιχεία της).

Γιατί η ενθαλπία σχηματισμού των στοιχείων είναι 0;
Λόγω του ορισμού. Η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού ορίζεται ως η μεταβολή της ενθαλπίας κατά το σχηματισμό 1 mol μιας ένωσης από τα συστατικά της στοιχεία σε πρότυπες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Με βάση τον ορισμό αυτό, δεν απαιτείται ενέργεια κατά το σχηματισμό ενός στοιχείου από το ίδιο στοιχείο. Π.χ. δεν απαιτείται (ούτε εκλύεται) ενέργεια για την παραγωγή O_2 από O_2!



Κρυσταλλικό πλέγμα του γραφίτη. Ο γραφίτης είναι η πιο σταθερή μορφή άνθρακα.

Εφαρμογή 3

Δίνεται η θερμοχημική εξίσωση: $3H_2(g) + N_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$, $\Delta H^o = -92$ kJ. *Ποια η τιμή της πρότυπης ενθαλπίας σχηματισμού της* $NH_3(g)$;

Από την παραπάνω θερμοχημική εξίσωση προκύπτει μεταβολή ενθαλπίας $\Delta H = -92$ kJ για το σχηματισμό 2 mol $NH_3(g)$. Επομένως: $\Delta H^o_f(NH_3(g)) = -46$ kJ·mol^{-1}.

Εφαρμογή 4

Η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού της $CH_3OH(\ell)$ *είναι ίση με* -240 kJ·mol^{-1}. *Να γραφεί η θερμοχημική εξίσωση σχηματισμού της* $CH_3OH(\ell)$.

Η εξίσωση σχηματισμού της $CH_3OH(\ell)$ αντιστοιχεί στο σχηματισμό της από τα συστατικά της στοιχεία, δηλαδή C(γρ.), $H_2(g)$ και $O_2(g)$:

$C(\gamma\rho.) + 2H_2(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow CH_3OH(\ell)$, $\Delta H = -240$ kJ

Η ενθαλπία (ΔH) μιας οποιασδήποτε αντίδρασης μπορεί να υπολογιστεί από τις ενθαλπίες σχηματισμού των ενώσεων που μετέχουν στην αντίδραση με βάση τη γενική εξίσωση:

$$\Delta H = \Sigma\Delta H(\text{προϊόντων}) - \Sigma\Delta H(\text{αντιδρώντων})$$

Π.χ. για τη ΔH^o της αντίδρασης: $2NH_3(g) + 3Cl_2(g) \rightarrow N_2(g) + 6HCl(g)$, θα ισχύει:

$$\Delta H^o = 6\Delta H_f^o(HCl) - 2\Delta H_f^o(NH_3)$$

Μην ξεχνιόμαστε! Οι ενθαλπίες σχηματισμού των στοιχείων σε πρότυπη κατάσταση είναι ίση με 0.

Εφαρμογή 5

Να υπολογίσετε την πρότυπη ενθαλπία της αντίδρασης: $P_4O_{10}(s) + 6H_2O(\ell) \rightarrow 4H_3PO_4(s)$. *Οι πρότυπες ενθαλπίες σχηματισμού των ενώσεων:* $P_4O_{10}(s)$, $H_2O(\ell)$ *και* $H_3PO_4(s)$ *να θεωρηθούν αντίστοιχα ίσες με* -2985, -285 *και* -1280 $kJ\cdot mol^{-1}$.

Με βάση τα παραπάνω προκύπτει: $\Delta H^o = 4\cdot(-1280) - (-2985) - 6\cdot(-285) = -425$ kJ.

5. Πρότυπη ενθαλπία καύσης

Καύση είναι η αντίδραση μιας ουσίας (ανόργανης ή οργανικής) με το O_2, που συνοδεύεται από έκλυση φωτός και θερμότητας:

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(\ell),\ \Delta H = -286 \text{ kJ (καύση του } H_2)$$

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g),\ \Delta H^o = -890 \text{ kJ (καύση του } CH_4)$$

Οι αντιδράσεις καύσης είναι εξώθερμες αντιδράσεις, δηλαδή η πραγματοποίησή τους συνοδεύεται από απελευθέρωση ποσού θερμότητας στο περιβάλλον.





Πρότυπη ενθαλπία καύσης, ΔH_c^o, μιας ουσίας είναι η μεταβολή της ενθαλπίας κατά την πλήρη καύση 1 mol της ουσίας, σε πρότυπη κατάσταση.

Η πρότυπη ενθαλπία καύσης είναι αρνητική ($\Delta H_c^o < 0$) και μετριέται σε $kJ\cdot mol^{-1}$. Π.χ. η πρότυπη ενθαλπία καύσης του CO έχει τιμή -283 $kJ\cdot mol^{-1}$ και το δεδομένο αυτό «μεταφράζεται» στις παρακάτω θερμοχημικές εξισώσεις.

$$CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO_2(g),\ \Delta H^o = -283 \text{ kJ ή}$$

$$2CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g),\ \Delta H^o = -566 \text{ kJ}$$

Με άλλα λόγια για κάθε 1 mol CO(g) που καίγεται ελευθερώνεται στο περιβάλλον ποσό θερμότητας ίσο με 283 kJ σε πρότυπες συνθήκες.

Εφαρμογή 6

Καίγονται 22 g προπανίου (C_3H_8) *οπότε ελευθερώνονται 1100 kJ σε πρότυπες συνθήκες. Ποια είναι η τιμή της* πρότυπης ενθαλπίας καύσης *του* C_3H_8*;*
Σχετικές ατομικές μάζες, C:12, H:1.

Τα 22 g προπανίου είναι: $n = \frac{m}{M_r} = \frac{22}{44} = 0,5$ mol

Τα 0,5 mol C_3H_8 ελευθερώνουν με την καύση τους 1100 kJ
Το 1 mol x = ; 2200 kJ

Επομένως: ΔH_c^o (C_3H_8) = −2200 kJ·mol^{-1}.

Θερμοχημικές εξισώσεων καύσης των οργανικών ενώσεων με C, H και O

Σε όλες τις περιπτώσεις της τέλειας καύσης οργανικών ενώσεων που περιέχουν τα στοιχεία C, H και O τα προϊόντα θα είναι το CO_2 και το H_2O. Για την εξίσωση της τέλειας καύσης, π.χ. του βουτανίου (C_4H_{10}) ακολουθούμε τα εξής βήματα:

1) Γράφουμε τα αντιδρώντα και τα προϊόντα της καύσης:

$$C_4H_{10} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$$

2) Βάζουμε συντελεστή στο CO_2 (4) και στη συνέχεια το συντελεστή στο H_2O (5), με βάση τα άτομα C και τα άτομα H. Τέλος, ισοσταθμίζουμε τα άτομα O:

$$C_4H_{10} + \frac{13}{2} O_2 \rightarrow 4CO_2 + 5H_2O$$

Αν η πρότυπη ενθαλπία καύσης του C_4H_{10} είναι ίση με −2877 kJ·mol^{-1}, η θερμοχημική εξίσωση θα είναι η εξής:

$$C_4H_{10} + \frac{13}{2} O_2 \rightarrow 4CO_2 + 5H_2O, \ \Delta H^o = -2877 \text{ kJ}$$

3) Αν θέλουμε, «διώχνουμε» τον τυχόν κλασματικό συντελεστή στο O_2, πολλαπλασιάζοντας όλη την εξίσωση με το 2 (και την ενθαλπία):

$$2C_4H_{10} + 13O_2 \rightarrow 8CO_2 + 10H_2O, \ \Delta H^o = 2\cdot(-2877) \text{ kJ}$$

Στην περίπτωση που διαθέτουμε μόνο το γενικό μοριακό τύπο της οργανικής ένωσης, π.χ. μιας αλκοόλης ακολουθούμε ανάλογα βήματα:

$$C_vH_{2v+2}O + \frac{3v}{2} O_2 \rightarrow vCO_2 + (v+1)H_2O$$

Αλκάνια: C_vH_{2v+2}
Αλκένια: C_vH_{2v}
Αλκίνια: C_vH_{2v-2}
Αλκαδιένια: C_vH_{2v-2}
Κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες: $C_vH_{2v+2}O$
Κορεσμένοι μονοαιθέρες: $C_vH_{2v+2}O$

6. Πρότυπη ενθαλπία εξουδετέρωσης

ΔH_n^o

Πρότυπη ενθαλπία εξουδετέρωσης (ΔH_n^o) μιας ουσίας είναι η μεταβολή της ενθαλπίας κατά την πλήρη εξουδετέρωση 1 mol ιόντων H^+ ενός οξέος από 1 mol ιόντων OH^- μίας βάσης (σε αραιά διαλύματα) σε πρότυπη κατάσταση.

Η αντίδραση της εξουδετέρωσης συμβαίνει μεταξύ των ιόντων H^+ που προέρχονται από το οξύ και των ιόντων OH^- που προέρχονται από τη βάση:

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow H_2O(\ell), \ \Delta H^o \approx -57 \text{ kJ}$$

Η πρότυπη ενθαλπία εξουδετέρωσης είναι πάντα αρνητική (εξώθερμη αντίδραση). Στην περίπτωση που το οξύ και η βάση είναι ισχυροί ηλεκτρολύτες θα ισχύει:

ΔH_n^o = −57 kJ·mol^{-1} H^+ ή OH^-

Π.χ.: $HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O, \ \Delta H^o = -57$ kJ

$HNO_3 + KOH \rightarrow KNO_3 + H_2O, \ \Delta H^o = -57$ kJ

Τα οξέα HCl και HNO_3 είναι ισχυρά οξέα καθώς στα υδατικά τους διαλύματα βρίσκονται αποκλειστικά με την μορφή των ιόντων τους:
$HCl(aq) \rightarrow H^+ + Cl^-$
$HNO_3(aq) \rightarrow H^+ + NO_3^-$
Επίσης, οι βάσεις NaOH και KOH είναι ισχυρές βάσεις:
$NaOH(aq) \rightarrow Na^+ + OH^-$
$KOH(aq) \rightarrow K^+ + OH^-$

Αν το οξύ ή η βάση (ή και τα δύο) είναι ασθενείς ηλεκτρολύτες, τότε η αντίδραση εξουδετέρωσης είναι λιγότερο εξώθερμη. Π.χ.:

$$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O, \ \Delta H^o = -55 \text{ kJ}$$

Η ενθαλπία ιοντισμού του CH_3COOH μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση:
$\Delta H_{ιον} = 57 - 55 = 2$ kJ.

$HCN + NaOH \rightarrow NaCN + H_2O$, $\Delta H^o = -11$ kJ

$HCl + NH_3 \rightarrow NH_4Cl$, $\Delta H^o = -52$ kJ

Ισχυροί και ασθενείς ηλεκτρολύτες (δες το κεφάλαιο Οξέα, βάσεις και ιοντική ισορροπία)

Ισχυροί ηλεκτρολύτες είναι ενώσεις που στα υδατικά τους διαλύματα βρίσκονται αποκλειστικά με τη μορφή ιόντων τους. Π.χ.: HCl, HBr, HI, HNO_3 κτλ. (ισχυρά οξέα) και NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$ κτλ. (ισχυρές βάσεις). Έτσι, σε διάλυμα HCl(aq) το HCl ιοντίζεται πλήρως σύμφωνα με την εξίσωση: $HCl(aq) \rightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq)$. Επίσης, σε υδατικό διάλυμα NaOH(aq) το NaOH βρίσκεται αποκλειστικά με τη μορφή των ιόντων του: $NaOH(aq) \rightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq)$.

Ασθενείς ηλεκτρολύτες είναι αυτοί που δεν ιοντίζονται πλήρως στα υδατικά τους διαλύματα με αποτέλεσμα να βρίσκονται τόσο με την μορφή ιόντων, όσο και με τη μορφή των μορίων τους. Μάλιστα, θέλοντας να δείξουμε ότι τα μόρια των ασθενών οξέων ή βάσεων συνυπάρχουν με τα ιόντα τους χρησιμοποιούμε το σύμβολο (⇌). Π.χ. τα οξέα CH_3COOH, HNO_2, HCN κτλ. είναι ασθενή οξέα ενώ η NH_3 είναι ασθενής βάση.

$CH_3COOH(aq) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H^+(aq)$, $\Delta H > 0$

$NH_3(aq) + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$, $\Delta H > 0$

Γενικά, ο ιοντισμός των ασθενών οξέων και βάσεων στα υδατικά τους διαλύματα είναι ενδόθερμο φαινόμενο ($\Delta H > 0$).

Γιατί η εξουδετέρωση των ασθενών οξέων ή βάσεων είναι «λιγότερο εξώθερμη» αντίδραση σε σχέση με την εξουδετέρωση των ισχυρών οξέων με ισχυρές βάσεις;
Κατά την εξουδετέρωση του CH_3COOH με το NaOH συμβαίνει η αντίδραση:

$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$

Στην αντίδραση αυτή, τα ιόντα H^+ από τον ιοντισμό του CH_3COOH και τα ιόντα OH^- από το NaOH αντιδρούν σύμφωνα με τη θερμοχημική εξίσωση:

$H^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow H_2O(\ell)$, $\Delta H^o = -57$ kJ

Παράλληλα, τα μόρια CH_3COOH μετατρέπονται πλήρως στα ιόντα $CH_3COO^-(Na^+)$. Καθώς ο ιοντισμός είναι ενδόθερμο φαινόμενο, μέρος της παραγόμενης θερμότητας, κατά την εξουδετέρωση των ιόντων H^+ με τα ιόντα OH^-, καταναλώνεται για τον ιοντισμό του CH_3COOH οπότε το παραγόμενο ποσό θερμότητας θα είναι μικρότερο και η ενθαλπία εξουδετέρωσης λιγότερο αρνητική.

$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$, $\Delta H^o = -55$ kJ

Εφαρμογή 7

Ποια η τιμή της πρότυπης ενθαλπίας της αντίδρασης:

$2HCl + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCl_2 + 2H_2O$, $\Delta H^o = ;$

Δίνεται: $H^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow H_2O(\ell)$, $\Delta H^o = -57$ kJ.

Η προηγούμενη αντίδραση αντιστοιχεί στην εξουδετέρωση 2 mol H^+ με 2 mol OH^-, οπότε για τη μεταβολή της ενθαλπίας ισχύει: $\Delta H^o = 2 \cdot (-57) = -114$ kJ.

Εφαρμογή 8

Η ενθαλπία εξουδετέρωσης ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση είναι $\Delta H_n = -57\ kJ{\cdot}mol^{-1}$. *Ποιο ποσό θερμότητας θα ελευθερωθεί αν αναμιχθούν 3 L διαλύματος HCl 0,2 M με 2 L διαλύματος KOH 0,25 M; Το ποσό θερμότητας και η ενθαλπία της εξουδετέρωσης αντιστοιχούν στις ίδιες συνθήκες.*

Υπολογίζουμε τις ποσότητες του HCl και του KOH από τα διαλύματά τους:

$n_1 = 0{,}2 \cdot 3 = 0{,}6$ mol HCl και $n_2 = 0{,}25 \cdot 2 = 0{,}5$ mol KOH.

$HCl + KOH \rightarrow KCl + H_2O$, $\Delta H = -57$ kJ

0,6 0,5

Παρατηρούμε ότι τα 0,5 mol KOH αντιδρούν με 0,5 mol HCl, περισσεύουν δηλαδή χωρίς να αντιδράσουν 0,1 mol HCl. Έτσι:

Όταν αντιδράσει 1 mol HCl παράγονται 57 kJ ποσό θερμότητας

Όταν αντιδράσουν 0,5 mol HCl x ; = 28,5 kJ.

7. Νόμοι της Θερμοχημείας

α) Νόμος (αρχή) Lavoisier - Laplace

Σύμφωνα με το νόμο Lavoisier - Laplace, που διατυπώθηκε το 1780:

«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».

Η ενθαλπία μιας αντίδρασης (ΔH) είναι ανάλογη με τις ποσότητες των αντιδρώντων. Έτσι, αν διπλασιάσουμε τους συντελεστές της αντίδρασης θα διπλασιαστεί και η τιμή της ΔH:

$HgO(s) \rightarrow Hg(\ell) + \frac{1}{2}O_2(g)$, $\Delta H = +90{,}7$ kJ

$2HgO(s) \rightarrow 2Hg(\ell) + O_2(g)$, $\Delta H = 181{,}4$ kJ

Έτσι, αν η πρότυπη ενθαλπία της αντίδρασης, $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g)$ έχει τιμή $\Delta H^o = -484$ kJ, τότε σύμφωνα με το νόμο Lavoisier - Laplace στις ίδιες συνθήκες η ΔH^o της αντίδρασης $2H_2O(g) \rightarrow 2H_2(g) + O_2(g)$ θα έχει τιμή $\Delta H^o = +484$ kJ.

Γενικά, όταν η ενθαλπία μιας αντίδρασης σε δεδομένες συνθήκες είναι ΔH_1, η ενθαλπίας της αντίστροφης αντίδρασης στις ίδιες συνθήκες θα είναι: $\Delta H_2 = -\Delta H_1$. Ο νόμος αυτός είναι συνέπεια του θεωρήματος διατήρησης της ενέργειας.

β) Νόμος του Hess – Αξίωμα αρχικής και τελικής κατάστασης



Το 1840 ο Hess, στηριζόμενος σε πειραματικές παρατηρήσεις διατύπωσε τον νόμο:

«*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».*

Προσέξτε τις θερμοχημικές εξισώσεις που ακολουθούν:

$C(\gamma\rho.) + 1/2O_2(g) \rightarrow CO(g)$, $\Delta H_1 = -110{,}5$ kJ (I)

$CO(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$, $\Delta H_2 = -283$ kJ (II)

$C(\gamma\rho.) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$, $\Delta H = -393{,}5$ kJ (III)

Παρατηρούμε ότι αν «αθροίσουμε» τις εξισώσεις (I) και (II) προκύπτει η (III). Και όχι μόνο αυτό. Αν προσέξουμε επίσης τις ενθαλπίες των τριών αντιδράσεων θα δούμε τη σχέση: $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$.

Δεν είναι και τόσο «περίεργη» σύμπτωση! Η ενθαλπία είναι καταστατική ιδιότητα.

$$C(\gamma\rho.) + 1/2O_2(g) \rightarrow CO(g),\ \Delta H_1 = -110{,}5\ kJ \quad (I)$$
$$CO(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow CO_2(g),\ \Delta H_2 = -283\ kJ \quad (II)$$
$$C(\gamma\rho.) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g),\ \Delta H = -393{,}5\ kJ \quad (III)$$

Γενικότερα, όταν μία αντίδραση προκύπτει ως άθροισμα δύο ή και περισσοτέρων άλλων αντιδράσεων, η ενθαλπία της τελικής αντίδρασης θα είναι το αλγεβρικό άθροισμα των ενθαλπιών των αντιδράσεων από τις οποίες προκύπτει.

Ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος εκφράζει την αρχή διατήρησης ενέργειας. Σύμφωνα με την αρχή αυτή η ολική ενέργεια συστήματος και περιβάλλοντος παραμένει σταθερή.

Ο νόμος του Hess, είναι άμεση συνέπεια του πρώτου θερμοδυναμικού νόμου και επιτρέπει τον έμμεσο υπολογισμό των ενθαλπιών αντιδράσεων στις οποίες ο άμεσος υπολογισμός τους είναι δύσκολος, είτε γιατί είναι πολύ αργές είτε γιατί δεν ευνοείται η διεξαγωγή τους.

Γενίκευση του νόμου του Hess αποτελεί το αξίωμα της αρχικής και τελικής κατάστασης: *«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».*

Με βάση τη γενίκευση του νόμου του Hess μπορούμε να συμπεριλάβουμε στους θερμοχημικούς υπολογισμούς και διεργασίες που δεν αντιστοιχούν σε χημικές αντιδράσεις, π.χ. τις ενθαλπίες εξάτμισης, υγροποίησης, εξάχνωσης κτλ.

Εφαρμογή 9

Η ενθαλπία της αντίδρασης σχηματισμού της CH_3OH από τα συστατικά της στοιχεία δεν μπορεί να προσδιοριστεί καθώς δεν μπορεί άμεσα να πραγματοποιηθεί. Να υπολογίσετε την πρότυπη ενθαλπία της αντίδρασης με βάση τις θερμοχημικές εξισώσεις καύσης που ακολουθούν.

$$CH_3OH(\ell) + 3/2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(\ell),\ \Delta H^o_1 = -725\ kJ \quad (I)$$
$$C(\gamma\rho.) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g),\ \Delta H^o_2 = -393\ kJ \quad (II)$$
$$H_2(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow H_2O(\ell),\ \Delta H^o_3 = -286\ kJ \quad (III)$$

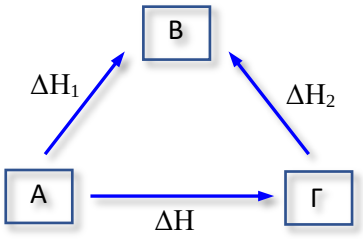
«Μετασχηματίζουμε» τις παραπάνω εξισώσεις, ώστε αν τις αθροίσουμε να προκύψει ο σχηματισμός της CH_3OH, δηλαδή αντιστρέφουμε την 1η εξίσωση (αλλάζοντας το πρόσημο της ενθαλπίας σύμφωνα με την αρχή Lavoisier - Laplace), αφήνουμε ως έχει τη 2η και πολλαπλασιάζουμε την 3η επί 2 (αντίστοιχα και την ενθαλπία):

$$CO_2(g) + 2H_2O(\ell) \rightarrow CH_3OH(\ell) + 3/2O_2(g),\ \Delta H^o = +725\ kJ$$
$$C(\gamma\rho.) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g),\ \Delta H^o = -393\ kJ$$
$$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(\ell),\ \Delta H^o = -572\ kJ$$
$$C(\gamma\rho.) + 2H_2(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow CH_3OH(\ell),\ \Delta H^o$$

ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΗ
Αντιστρέφουμε την (I) για να «πάει» η CH_3OH στο 2ο μέλος. Δεν ξεχνάμε να αλλάξουμε πρόσημο στην ενθαλπία!
Αφήνουμε όπως είναι τη 2η: Ο $C_{\gamma\rho}$ πρέπει να μείνει στο 1ο μέλος με συντελεστή 1.
Διπλασιάζουμε την 3η, ώστε το H_2 να μείνει στο 1ο μέλος, αλλά με συντελεστή 2.

Σύμφωνα με το νόμο του Hess ισχύει: $\Delta H^o = 725 - 393 - 572 = -240$ kJ. Επομένως:

$$\Delta H^o_f(CH_3OH) = -240\ kJ \cdot mol^{-1}$$



Θερμοχημικός κύκλος. Αποτελεί οπτικοποίηση του νόμου του Hess με διαγράμματα στα οποία εμφανίζεται η αλληλουχία των αντιδράσεων με τις αντίστοιχες ενθαλπίες τους. Έστω για παράδειγμα δύο θερμοχημικές εξισώσεις με κοινό ένα αντιδρών ή προϊόν και γνωστές τιμές των ενθαλπιών τους,

$$A \rightarrow B,\ \Delta H_1 \quad \text{και} \quad \Gamma \rightarrow B,\ \Delta H_2$$

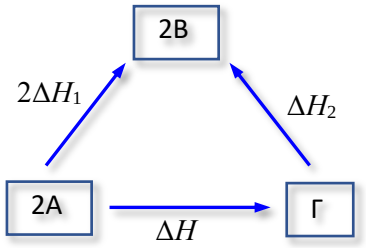
και ότι από αυτές θέλουμε να υπολογίσουμε την ενθαλπία της αντίδρασης: $A \rightarrow \Gamma$. Κατασκευάζουμε το διπλανό διάγραμμα. Από το διάγραμμα αυτό με εφαρμογή του νόμου του Hess (κάτι σαν την πρόσθεση διανυσμάτων) προκύπτει:

$$\Delta H + \Delta H_2 = \Delta H_1 \ \text{ή}\ \Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2$$

Στην περίπτωση που το κοινό συστατικό των δύο αντιδράσεων δεν έχει τον ίδιο συντελεστή πριν την κατασκευή του θερμοδυναμικού κύκλου μετασχηματίζουμε τις εξισώσεις ώστε να προκύψει ο ίδιος συντελεστής στις θερμοχημικές εξισώσεις. Έστω π.χ. οι θερμοχημικές εξισώσεις,

$$A \rightarrow B,\ \Delta H_1 \quad \text{και} \quad \Gamma \rightarrow 2B,\ \Delta H_2$$

και θέλουμε να υπολογίσουμε την ενθαλπία της αντίδρασης: $2A \rightarrow \Gamma$.



Ισχύει: $\Delta H + \Delta H_2 = 2\Delta H_1$, $\Delta H = 2\Delta H_1 - \Delta H_2$.

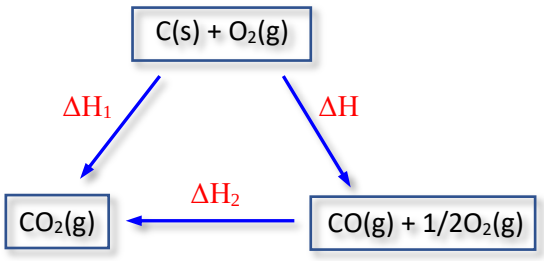
Εφαρμογή 10

Δίνονται οι θερμοχημικές εξισώσεις:

$$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g),\ \Delta H_1 = -393{,}5\ kJ$$
$$CO(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow CO_2(g),\ \Delta H_2 = -283\ kJ$$

Να κατασκευαστεί ο θερμοχημικός κύκλος ώστε να προκύψει η ενθαλπία της αντίδρασης:

$$C(s) + 1/2O_2(g) \rightarrow CO(g),\ \Delta H$$



Από τον παραπάνω θερμοχημικό κύκλο προκύπτει: $\Delta H + \Delta H_2 = \Delta H_1$ ή $\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2$ $= -393{,}5 - (-283) = -110{,}5$ kJ.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΣΚΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ

1. Ποσότητα $CaCl_2(s)$ **μάζας** 5 g **διαλύεται πλήρως σε** 100 mL H_2O **θερμοκρασίας** 25°C **και παρατηρείται ότι η θερμοκρασία ανεβαίνει σταδιακά στους** 30,1°C**. Το φαινόμενο περιγράφεται από την εξίσωση:** $CaCl_2(s) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq)$, ΔH_1.
Επίσης, 5 g $KCl(s)$ **διαλύονται πλήρως σε** 100 mL H_2O **θερμοκρασίας** 25°C **και παρατηρείται ότι η θερμοκρασία μειώνεται στους** 19,6°C**. Το φαινόμενο περιγράφεται από την εξίσωση:** $KCl(s) \rightarrow K^+(aq) + Cl^-(aq)$, ΔH_2.
α) Με βάση τις παραπάνω πληροφορίες, τι από τα παρακάτω ισχύει;
Α) $\Delta H_1 < 0$ **και** $\Delta H_2 > 0$
Β) $\Delta H_1 > 0$ **και** $\Delta H_2 < 0$
Γ) Η διάλυση του $CaCl_2(s)$ **στο νερό είναι ενδόθερμο φαινόμενο**
Δ) Η διάλυση του $KCl(s)$ **στο νερό είναι εξώθερμο φαινόμενο**
β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ
α) Επιλογή Α.

β) Η αύξηση της θερμοκρασίας στο 1ο φαινόμενο δείχνει ότι ελευθερώνεται θερμότητα κατά τη διάλυση του $CaCl_2(s)$ που απορροφάται από το νερό και έτσι ανεβαίνει η θερμοκρασία του. Δηλαδή το φαινόμενο είναι εξώθερμο και επομένως $\Delta H_1 < 0$.

Η μείωση της θερμοκρασίας στο 2ο φαινόμενο δείχνει ότι απορροφάται θερμότητα από το νερό κατά τη διάλυση του $KCl(s)$. Δηλαδή το φαινόμενο είναι ενδόθερμο και επομένως $\Delta H_2 > 0$.

2. Το νιτρικό αμμώνιο, NH_4NO_3**, είναι κοινή εκρηκτική ουσία που χρησιμοποιείται στην ανατίναξη βράχων. Το** NH_4NO_3 **διασπάται σύμφωνα με τη θερμοχημική εξίσωση:** $NH_4NO_3(s) \rightarrow N_2O(g) + 2H_2O(g)$, $\Delta H = -37$ kJ**.**
α) Ποια μάζα NH_4NO_3 **πρέπει να διασπαστεί, ώστε να ελευθερωθεί ποσό θερμότητας ίσο με** 185 kJ**, σύμφωνα με την παραπάνω αντίδραση;**
β) Αν κατά τη διάσπαση σχηματίστηκαν 72 g **υδρατμών, ποιο το ποσό θερμότητας που ελευθερώθηκε;**
Η ενθαλπία της αντίδρασης, καθώς και τα ποσά θερμότητας μετρήθηκαν στις ίδιες συνθήκες. Δίνονται οι σχετικές ατομικές μάζες: H:1**,** N:14**,** O:16**.**

ΛΥΣΗ
α) $M_r(NH_4NO_3) = 80$.

Το 1 mol NH_4NO_3 ελευθερώνει όταν διασπάται 37 kJ
x 185 kJ

x = 5 mol NH_4NO_3. Επομένως: $m(NH_4NO_3) = 5 \cdot 80 = 400$ g.

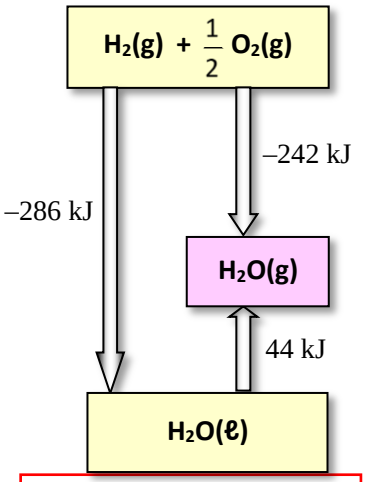
β) Τα 72 g υδρατμών αντιστοιχούν σε 72:18 = 4 mol υδρατμών (για το νερό: $M_r = 18$). Επομένως, σύμφωνα πάλι με την παραπάνω εξίσωση, έχουμε:

Για 2 mol $H_2O(g)$ που παράγονται ελευθερώνονται 37 kJ
4 mol y; = 74 kJ



Ισχυρή έκρηξη σημειώθηκε το 2001 σε εργοστάσιο πετροχημικών σε προάστιο της Τουλούζης στη νότια Γαλλία κατά την οποία 30 άνθρωποι έχασαν τη ζωή τους, ενώ 2000 τραυματίστηκαν. Η αστυνομία κάλεσε τους κατοίκους της περιοχής να παραμείνουν στα σπίτια τους καθώς ένα τοξικό πυκνό σύννεφο καφέ καπνού που περιείχε μεγάλες ποσότητες NH_3 και οξειδίων του αζώτου κάλυψε την πόλη. Πολλά σπίτια έπαθαν ζημιές, ενώ το παρακείμενο κατάστημα κατέρρευσε. Ένας τεράστιος κρατήρας βάθους 30 μέτρων δημιουργήθηκε στο σημείο της καταστροφής.
Η έκρηξη αποδόθηκε στη ξαφνική θέρμανση αποθηκευμένων ποσοτήτων νιτρικού αμμωνίου (NH_4NO_3).
(από τις εφημερίδες)

Η εξάτμιση του νερού και γενικά η εξάτμιση ενός υγρού είναι ενδόθερμο φαινόμενο ($\Delta H > 0$) καθώς απαιτεί προσφορά θερμότητας για τη διάσπαση των διαμοριακών δυνάμεων.



Η ερώτηση της ημέρας: Πότε εκλύεται μεγαλύτερο ποσό θερμότητας, όταν σχηματίζεται 1 mol $H_2O(\ell)$ ή όταν σχηματίζεται 1 mol $H_2O(s)$;

3. **Έστω οι θερμοχημικές εξισώσεις (I) και (II):**

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(g),\ \Delta H_1 = -242\ kJ \quad \textbf{(I)}$$

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(\ell),\ \Delta H_2 = -286\ kJ \quad \textbf{(II)}$$

Να υπολογιστεί η ενθαλπία εξάτμισης $\Delta H_{\varepsilon\xi}$ του νερού.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Η $\Delta H_{\varepsilon\xi}$ του νερού αντιστοιχεί στη μετατροπή: $H_2O(\ell) \rightarrow H_2O(g)$. «Κρατάμε» την εξίσωση (I) όπως είναι και αντιστρέφουμε τη (II):

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(g),\ \Delta H_1 = -242\ kJ$$

$$H_2O(\ell) \rightarrow H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g),\ \Delta H_2 = +286\ kJ$$

$$H_2O(\ell) \rightarrow H_2O(g),\ \Delta H_{\varepsilon\xi}$$

Επομένως: $\Delta H_{\varepsilon\xi} = -242\ kJ + 286\ kJ = +44\ kJ$.

4. **Να υπολογιστεί η πρότυπη σχηματισμού της $C_2H_5OH(\ell)$. Δίνονται οι πρότυπες ενθαλπίες καύσης, της $C_2H_5OH(\ell)$ ίση με $-1367\ kJ\cdot mol^{-1}$, του $C(s)$ ίση με $-393\ kJ\cdot mol^{-1}$ και του $H_2(g)$ προς $H_2O(\ell)$ ίση με $-286\ kJ\cdot mol^{-1}$.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Ο σχηματισμός της $C_2H_5OH(\ell)$ αντιστοιχεί στη χημική εξίσωση:

$$2C(s) + 3H_2(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow C_2H_5OH(\ell)$$

Οι ενθαλπίες καύσης που δίνονται αντιστοιχούν στις θερμοχημικές εξισώσεις:

$$C_2H_5OH(\ell) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(\ell),\ \Delta H^o = -1367\ kJ \quad (I)$$

$$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g),\ \Delta H^o = -393\ kJ \quad (II)$$

$$H_2 + 1/2O_2(g) \rightarrow H_2O(\ell),\ \Delta H^o = -286\ kJ \quad (III)$$

Θα εφαρμόσουμε τους νόμους της Θερμοχημείας, δηλαδή το νόμο (αρχή) Lavoisier - Laplace και το νόμο του Hess.

Παρατηρείστε ότι έχουμε 3 mol O_2 στο 2ο μέλος και 2 + 1,5 = 3,5 mol O_2 στο 1ο μέλος. Άρα 1/2 mol O_2 στο 1ο μέλος!

$$2CO_2 + 3H_2O \rightarrow C_2H_5OH + 3O_2,\ \Delta H = +1367\ kJ$$

$$2C + 2O_2 \rightarrow 2CO_2,\ \Delta H = -2\cdot 393\ kJ$$

$$3H_2 + 3/2O_2 \rightarrow 3H_2O,\ \Delta H = -3\cdot 286\ kJ$$

$$2C + 3H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow C_2H_5OH$$

Υπολογίζουμε την ενθαλπία της «συνολικής» αντίδρασης, με βάση το νόμο του Hess:

$$\Delta H^o = 1367\ kJ - 2\cdot 393\ kJ - 3\cdot 286\ kJ = -277\ kJ.$$

Επομένως, η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού της $C_2H_5OH(\ell)$ είναι ίση με $-277\ kJ\cdot mol^{-1}$.

5. Πόσα γραμμάρια C(s) **πρέπει να καούν πλήρως για να πάρουμε τόσο ποσό θερμότητας, όσο χρειάζεται για να συντελεστεί η πλήρης διάσπαση** 2 mol Al_2O_3 **σε** Al **και** O_2; **Δίνονται οι θερμοχημικές εξισώσεις:**

$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$, $\Delta H = -400$ kJ

$Al_2O_3(s) \rightarrow 2Al(s) + 3/2O_2(g)$, $\Delta H = +1600$ kJ

Η σχετική ατομική μάζα του C **είναι ίση με** 12. **Οι ενθαλπίες και το ποσό θερμότητας αντιστοιχούν στις ίδιες συνθήκες.**

ΛΥΣΗ

Υπολογίζουμε το ποσό θερμότητας που απαιτείται για να διασπαστούν τα 2 mol Al_2O_3:

$Al_2O_3 \rightarrow 2Al + 3/2O_2$, $\Delta H = +1600$ kJ

Αφού η διάσπαση 1 mol Al_2O_3 απαιτεί 1600 kJ, τα 2 mol Al_2O_3 θα απαιτήσουν 3200 kJ. Αυτό το ποσό θερμότητας προσφέρεται από την καύση του C(s):

$C + O_2 \rightarrow CO_2$, $\Delta H = -400$ kJ

Η καύση 1 mol C(s) αποδίδει 400 kJ
x = ; 3200 kJ
x = 8 mol C.

Η μάζα του C θα πρέπει, επομένως, να είναι: $m = 8 \cdot 12 = 96$ g.

6. Ποσότητα αερίου μίγματος CH_4 **και** C_2H_4 **μάζας** 6 g **καίγεται πλήρως και αποδίδει ποσό θερμότητας ίσο με** 76 kcal**. Ποια είναι η σύσταση (σε g) του αρχικού μίγματος; Δίνονται οι θερμοχημικές εξισώσεις:**

$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$, $\Delta H = -210$ kcal

$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$, $\Delta H = -340$ kcal

Οι ενθαλπίες και το ποσό θερμότητας αντιστοιχούν στις ίδιες συνθήκες. Σχετικές μοριακές μάζες, CH_4:16**,** C_2H_4:28**.**

ΛΥΣΗ

Έστω x mol CH_4 και y mol C_2H_4 στα 6 g του μίγματος που καίγονται.

$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$, $\Delta H = -210$ kJ
x mol εκλύονται 210x kcal

$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$, $\Delta H = -340$ kJ
y mol εκλύονται 340y kcal

Από τη γνωστή μάζα του μίγματος των δύο αερίων, έχουμε:

$16x + 28y = 6$ (1)

Από το συνολικό ποσό θερμότητας που ελευθερώνεται από την καύση προκύπτει:

$210x + 340y = 76$ (2)

Λύνοντας το σύστημα των εξισώσεων (1) και (2), έχουμε: x = 0,2 και y = 0,1. Επομένως: $m(CH_4) = 3{,}2$ g και $m(C_2H_4) = 2{,}8$ g.

7. Σε τρία διαφορετικά πειράματα καίγονται ξεχωριστά 4 g **γραφίτη (**$C_{γρ}$**),** 4 g $H_2(g)$ **και** 4 g $CH_3OH(ℓ)$**. Από τις αντιδράσεις αυτές ελευθερώθηκαν ποσά θερμότητας ίσα με** 131 kJ**,** 572 kJ **και** 91 kJ**, αντίστοιχα, σε πρότυπες συνθήκες.**
α) Με βάση τα παραπάνω δεδομένα να γράψετε τις θερμοχημικές εξισώσεις καύσης του $C_{γρ}$**, του** $H_2(g)$ **και της** $CH_3OH(ℓ)$**.**
β) Να υπολογίσετε την πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού (ΔH^o_f**) της** $CH_3OH(ℓ)$**.**
Σχετικές ατομικές μάζες, C: 12**,** H: 1**,** O: 16**.**

ΛΥΣΗ

α) Τα 4 g C όταν καίγονται ελευθερώνουν 131 kJ
Τα 12 g (1 mol) x; = 393 kJ

Τα 4 g H_2 όταν καίγονται ελευθερώνουν 572 kJ
Τα 2 g (1 mol) y; = 286 kJ

Τα 4 g CH_3OH όταν καίγονται ελευθερώνουν 91 kJ
Τα 32 g (1 mol) ω; = 728 kJ

Επομένως, ισχύουν οι παρακάτω θερμοχημικές εξισώσεις:

$$C_{γρ} + O_2(g) \rightarrow CO_2(g),\ \Delta H^o = -393\ kJ \quad (1)$$

$$H_2(g) + \frac{1}{2}\ O_2(g) \rightarrow H_2O(ℓ),\ \Delta H^o = -286\ kJ \quad (2)$$

$$CH_3OH(ℓ) + \frac{3}{2}\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(ℓ),\ \Delta H^o = -728\ kJ \quad (3)$$

β) Η αντίδραση σχηματισμού της $CH_3OH(ℓ)$ αποδίδεται από τη χημική εξίσωση:

$$C_{γρ} + 2H_2(g) + \frac{1}{2}\ O_2(g) \rightarrow CH_3OH(ℓ)$$

Θα υπολογίσουμε την πρότυπη ενθαλπία της παραπάνω αντίδρασης με βάση τους νόμους της Θερμοχημείας (νόμος Lavoisier - Laplace και νόμος του Hess). Έτσι, πολλαπλασιάζοντας την εξίσωση (2) με το 2 και αντιστρέφοντας την εξίσωση (3), έχουμε:

$$C_{γρ} + O_2 \rightarrow CO_2,\ \Delta H^o = -393\ kJ$$

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O,\ \Delta H^o = -572\ kJ$$

$$CO_2 + 2H_2O \rightarrow CH_3OH + \frac{3}{2}\ O_2,\ \Delta H^o = +728\ kJ$$

Επομένως, με βάση το νόμο του Hess θα ισχύει:

$$C_{γρ} + 2H_2(g) + \frac{1}{2}\ O_2(g) \rightarrow CH_3OH(ℓ),\ \Delta H^o = 728 - 572 - 393 = -237\ kJ$$

Άρα, η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού της $CH_3OH(ℓ)$ είναι:

$\Delta H^o_f(CH_3OH) = -237\ kJ \cdot mol^{-1}$.

8. Για τη βιομηχανική παραγωγή H_2 μίγμα $O_2(g)$ και $H_2O(g)$ διαβιβάζεται σε θερμοκρασία 1000^oC σε μεγάλα καμίνια που περιέχουν λιγνίτη (ορυκτός άνθρακας), οπότε διεξάγονται παράλληλα οι αντιδράσεις που περιγράφονται από τις θερμοχημικές εξισώσεις που ακολουθούν.

$$C(s) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow CO(g),\ \Delta H = -25\ kcal$$

$$C(s) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + H_2(g),\ \Delta H = +30\ kcal$$

α) Ποιος πρέπει να είναι ο λόγος των όγκων $O_2(g)$ και $H_2O(g)$, ώστε να μην παρατηρηθεί θερμική μεταβολή (η θερμοκρασία να παραμείνει σταθερή);
β) Αν το $O_2(g)$ διοχετεύεται με ατμοσφαιρικό αέρα με περιεκτικότητα 20%v/v σε $O_2(g)$, να υπολογιστεί ο λόγος των όγκων αέρα και $H_2O(g)$ ώστε να μην παρατηρηθεί θερμική μεταβολή.
γ) Αν ο λόγος των όγκων $O_2(g)$ και $H_2O(g)$ που διοχετεύεται στο καμίνι είναι 2:1, πως θα μεταβληθεί η θερμοκρασία του (αύξηση, μείωση, καμία μεταβολή);

ΛΥΣΗ
α) Έστω x ο αριθμός των mol του O_2 και y των υδρατμών που διαβιβάζουμε στο καμίνι με το λιγνίτη.

Για την πρώτη αντίδραση, $C(s) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow CO(g)$, $\Delta H = -25$ kcal

Τα 0,5 mol O_2 όταν αντιδρούν ελευθερώνουν 25 kcal
Τα x mol $q_1 = 50x$ kcal (1)

Για την δεύτερη αντίδραση, $C(s) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + H_2(g)$, $\Delta H = +30$ kcal:

Το 1 mol υδρατμών όταν αντιδρά απορροφά 30 kcal
Τα y mol $q_2 = 30y$ kcal (2)

Για να μην υπάρχει θερμική μεταβολή και η θερμοκρασία στο καμίνι να διατηρείται σταθερή, θα πρέπει το ποσό θερμότητας q_1 που ελευθερώνεται από την 1η αντίδραση να ισούται με το ποσό θερμότητας q_2 που απορροφάται από τη 2η, οπότε $50x = 30y$.

Από την εξίσωση αυτή προκύπτει: $\frac{x}{y} = \frac{3}{5}$ (3)

β) Στην περίπτωση που το O_2 διοχετεύεται με ατμοσφαιρικό αέρα, τα x mol O_2 υπάρχουν σε 5x mol αέρα συνολικά (η αναλογία όγκων O_2/αέρα είναι 20:100 = 1:5 και ισούται με την αναλογία mol). Οπότε, σύμφωνα και με την εξίσωση (3), θα έχουμε:

αναλογία όγκων αέρα / υδρατμών $= \frac{5x}{y} = \frac{5 \cdot 3}{5} = 3$

Μην ξεχνιόμαστε! Στα αέρια η αναλογία όγκων είναι και αναλογία mol.

γ) Έστω 2α ο αριθμός mol του O_2 και α ο αριθμός mol των υδρατμών. Από την πρώτη αντίδραση ελευθερώνεται ποσό θερμότητας $q_3 = 100α$ kcal, ενώ από τη δεύτερη αντίδραση απορροφάται ποσό θερμότητας $q_4 = 30α$ kcal. Παρατηρούμε, δηλαδή, ότι το ποσό θερμότητας που ελευθερώνεται θα είναι μεγαλύτερο από το ποσό θερμότητας που απορροφάται, οπότε η θερμοκρασία του συστήματος θα αυξάνεται.

9. Σε 4 L **διαλύματος ασθενούς οξέος** HA 0,2 M**, προσθέτουμε** 2 L **διαλύματος** NaOH 0,25 M **και ελευθερώνεται ποσό θερμότητας ίσο με** 25,4 kJ **μετρημένο σε πρότυπες συνθήκες. Να υπολογιστεί η πρότυπη ενθαλπία** ΔH_n **της αντίδρασης:**

$$HA + NaOH \rightarrow NaA + H_2O$$

Γιατί η τιμή αυτή διαφέρει από την ΔH_n **της εξουδετέρωσης ισχυρού οξέος από ισχυρή βάση;**

ΛΥΣΗ

Υπολογίζουμε τις ποσότητες του HA και του NaOH από τα διαλύματά τους και με βάση τον ορισμό της συγκέντρωσης, $c = n/V$.

HA: $n_1 = 0{,}2 \cdot 4 = 0{,}8$ mol.

NaOH: $n_2 = 0{,}25 \cdot 2 = 0{,}5$ mol.

Γράφουμε τη θερμοχημική εξίσωση της αντίδρασης εξουδετέρωσης:

$$HA + NaOH \rightarrow NaA + H_2O$$

0,8 0,5

Παρατηρούμε ότι τα 0,5 mol NaOH αντιδρούν με 0,5 mol HA, περισσεύουν δηλαδή χωρίς να αντιδράσουν 0,3 mol HA.

Όταν αντιδράσουν 0,5 mol HA παράγονται 25,4 kJ

Όταν αντιδράσει 1 mol HA x; = 50,8 kJ

Επομένως: $HA + NaOH \rightarrow NaA + H_2O$, $\Delta H_n = -50{,}8$ kJ.

Η ενθαλπία εξουδετέρωσης της παραπάνω αντίδρασης διαφέρει από την τιμή −57 kJ γιατί το HA θα πρέπει να είναι ασθενές οξύ. Σύμφωνα με την αντίδραση της εξουδετέρωσης θα πρέπει όλα τα μόρια HA να μετατραπούν σε ιόντα $Na^+(A^-)$. Καθώς ο ιοντισμός των ασθενών οξέων είναι ενδόθερμο φαινόμενο, από το παραγόμενο ποσό θερμότητας που αντιστοιχεί στην αντίδραση, $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$, $\Delta H = -57$ kJ ένα μέρος απορροφάται για τον ιοντισμό του HA και επομένως παράγεται μικρότερο ποσό θερμότητας. Άρα, η ΔH_n της αντίδραση εξουδετέρωσης θα είναι λιγότερο αρνητική.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

Σε όλες τις ερωτήσεις και τα προβλήματα οι ενθαλπίες και τα ποσά θερμότητας αντιστοιχούν σε πρότυπες συνθήκες ή στις ίδιες συνθήκες.

9.1. Τι από τα παρακάτω σχετικά με την ενθαλπία (ΔH) μιας αντίδρασης δεν μπορεί να προκύψει πειραματικά;
Α) $H_{\pi\rho o} < H_{\alpha\nu\tau}$ Β) $\Delta H = -500$ kJ Γ) $\Delta H = 500$ kJ
Δ) Η ενθαλπία του συστήματος μεταβλήθηκε από αρχική τιμή $H_{\alpha\nu\tau} = 1000$ kJ σε τελική τιμή $H_{\pi\rho o} = 500$ kJ

9.2. Στις εξώθερμες αντιδράσεις ισχύει, γενικά:
Α) $H_{\pi\rho οϊόντων} < 0$ Β) $\Delta H > 0$
Γ) $H_{\pi\rho οϊόντων} < H_{\alpha\nu τιδρώντων}$ Δ) $H_{\alpha\nu τιδρώντων} = -H_{\pi\rho οϊόντων}$

9.3. Οι αντιδράσεις καύσης και εξουδετέρωσης:
Α) είναι ενδόθερμες Β) είναι εξώθερμες
Γ) έχουν $\Delta H > 0$ Δ) είναι ενδόθερμες ή εξώθερμες

9.4. Ποια από τις παρακάτω μετατροπές έχει $\Delta H < 0$;
I. $2CH_3OH(\ell) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 4H_2O(\ell)$
II. $HCl(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(\ell)$
III. $H_2O(g) \rightarrow H_2O(\ell)$
Α) Μόνοι οι I και II Β) Μόνοι οι I και III
Γ) Μόνοι οι II και III Δ) Και οι τρεις

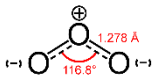
9.5. Το ποσό θερμότητας που ανταλλάσσεται με το περιβάλλον κατά την πραγματοποίηση μιας χημικής αντίδρασης, υπό σταθερή πίεση, ισούται με τη(ν):
Α) ενθαλπία των αντιδρώντων
Β) ενθαλπία των προϊόντων
Γ) μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος
Δ) ενθαλπία της αντίδρασης (ΔH)

9.6. Η διάλυση του $KNO_3(s)$ στο νερό περιγράφεται από την εξίσωση: $KNO_3(s) \rightarrow K^+(aq) + NO_3^-(aq)$, $\Delta H = +35$ kJ
Από την εξίσωση αυτή συμπεραίνουμε ότι:
Α) με τη διάλυση του $KNO_3(s)$ στο νερό η θερμοκρασία του διαλύματος μειώνεται
Β) $\Delta H_{προϊόντων} < \Delta H_{αντιδρώντων}$
Γ) η θερμοκρασία του διαλύματος αυξάνεται καθώς απορροφάται θερμότητα από το περιβάλλον
Δ) το φαινόμενο είναι εξώθερμο

9.7. Η ενθαλπία ενός συστήματος αντιδρώντων σε ορισμένες συνθήκες πίεσης (P) και θερμοκρασίας (T):
Α) είναι ανεξάρτητη της ποσότητας των αντιδρώντων
Β) είναι ανεξάρτητη των τιμών P και T
Γ) είναι ανεξάρτητη από τον τρόπο με τον οποίο το σύστημα έφτασε στην κατάσταση αυτή
Δ) είναι ανεξάρτητη από τη φυσική τους κατάσταση

9.8. Για τον καθορισμό της πρότυπης ενθαλπίας (ΔH^o) μιας αντίδρασης λαμβάνεται η πιο σταθερή μορφή κάθε ουσίας:
Α) σε θερμοκρασία $T = 273$ K και $p = 1$ atm
Β) σε θερμοκρασία $T = 298$ K και $p = 1$ atm
Γ) μόνο σε υδατικό της διάλυμα συγκέντρωσης 1 M
Δ) σε αέρια κατάσταση με $p = 1$ atm

9.9. Σε ειδικές συσκευές (οζονιστήρες) και απουσία φωτός το O_2 μετατρέπεται σε ένα γαλάζιο τοξικό αέριο, το όζον (O_3), σύμφωνα με την εξίσωση:
$3O_2(g) \rightarrow 2O_3(g)$, $\Delta H^o = +285{,}4$ kJ
Από την εξίσωση αυτή προκύπτει ότι:



Α) το O_3 είναι η σταθερότερη μορφή του οξυγόνου
Β) η αρχική κατάσταση του συστήματος είναι σταθερότερη από την τελική
Γ) δε μπορεί να υπάρχει στη φύση τριατομικό οξυγόνο
Δ) το όζον περιέχει ενέργεια

9.10. Από τη θερμοχημική εξίσωση, $S(s) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$, $\Delta H^o = -296{,}1$ kJ προκύπτει ότι:
Α) κατά την καύση οποιασδήποτε ποσότητας S(s) ελευθερώνεται ποσό θερμότητας ίσο με 296,1 kJ
Β) η αντίδραση είναι ενδόθερμη
Γ) η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού του $SO_2(g)$ είναι ίση με $-296{,}1$ kJ·mol^{-1}
Δ) για την πραγματοποίηση της αντίδρασης απαιτείται προσφορά ενέργειας από το περιβάλλον

9.11. Ποια από τις παρακάτω αντιδράσεις έχει πρότυπη ενθαλπία ίση με την πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού του MgO(s);
Α) $Mg(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow MgO(s)$
Β) $2Mg(s) + O_2(g) \rightarrow 2MgO(s)$
Γ) $Mg(g) + O(g) \rightarrow MgO(s)$
Δ) $Mg^{2+}(aq) + O^{2-}(aq) \rightarrow MgO(s)$

9.12. Η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού του $H_2O(\ell)$ είναι ίση με -286 kJ·mol^{-1}. Από το δεδομένο αυτό προκύπτει ότι:
Α) κατά την καύση οποιασδήποτε ποσότητας H_2 ελευθερώνονται 286 kJ
Β) κατά τον σχηματισμό 1 mol υδρατμών απορροφώνται 286 kJ
Γ) κατά την καύση 1 mol H_2 προς $H_2O(g)$ ελευθερώνονται 286 kJ
Δ) η πρότυπη ενθαλπία καύσης του $H_2(g)$ προς $H_2O(\ell)$ είναι ίση με -286 kJ·mol^{-1}

9.13. Από την εξίσωση: $3H_2(g) + N_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$, $\Delta H^o = -92$ kJ, προκύπτει ότι η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού της NH_3 είναι ίση με:
Α) 46 kJ·mol^{-1} Β) 92 kJ·mol^{-1}
Γ) -46 kJ·mol^{-1} Δ) -92 kJ

9.14. Ποια από τις παρακάτω σχέσεις δίνει την πρότυπη ενθαλπία (ΔH^o) της αντίδρασης, $2SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2SO_3(g)$;
Α) $\Delta H^o = \Delta H^o_f(SO_3) - \Delta H^o_f(SO_2)$
Β) $\Delta H^o = 2\cdot[\Delta H^o_f(SO_2) - \Delta H^o_f(SO_3)]$
Γ) $\Delta H^o - \Delta H^o_f(SO_2) + \Delta H^o_f(SO_3) = 0$
Δ) $\Delta H^o = 2\cdot[\Delta H^o_f(SO_3) - \Delta H^o_f(SO_2)]$

9.15. Δίνεται η θερμοχημική εξίσωση:

$H_2(g) + I_2(s) \longrightarrow 2HI(g)$, $\Delta H^o = +53$ kJ

Ποια η τιμή πρότυπης ενθαλπίας της αντίδρασης:

$HI(g) \longrightarrow (1/2)H_2(g) + (1/2)I_2(s)$

Α) 26,5 kJ Β) 7,3 kJ Γ) −26,5 kJ Δ) −53 kJ

9.16. Οι δύο βασικές μορφές του άνθρακα (C), ο γραφίτης και το διαμάντι έχουν πρότυπες ενθαλπίες καύσης ίσες με -393 kJ·mol^{-1} και -395 kJ·mol^{-1}, αντίστοιχα. Για την πρότυπη ενθαλπία της μετατροπής, C(γραφ.) ⟶ C(διαμ.) θα ισχύει, ΔH^o =:

Α) −788 kJ Β) +2 kJ Γ) +788 kJ Δ) −2 kJ

9.17. Η τιμή της πρότυπης ενθαλπίας σχηματισμού του γραφίτη ($C_{γρ}$) είναι:

Α) ίση με μηδέν

Β) θετική

Γ) αρνητική

Δ) μεγαλύτερη από την τιμή της πρότυπης ενθαλπίας σχηματισμού του διαμαντιού ($C_{διαμ}$)

9.18. Δίνονται οι θερμοχημικές εξισώσεις:

$8C(s) + 9H_2(g) \longrightarrow C_8H_{18}(ℓ)$, $\Delta H^o_1 = -250$ kJ

$8C(s) + 9H_2(g) \longrightarrow C_8H_{18}(g)$, $\Delta H^o_2 = -208$ kJ

Από τις εξισώσεις αυτές προκύπτει ότι η ΔH^o της μετατροπής, $C_8H_{18}(ℓ) \longrightarrow C_8H_{18}(g)$, θα είναι ίση με:

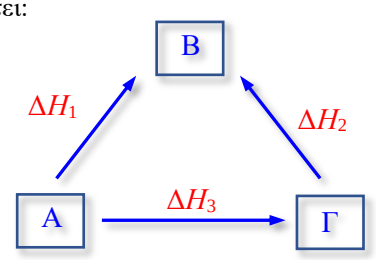
Α) −458 kJ Β) −42 kJ Γ) +42 kJ Δ) +458 kJ

9.19. Δίνονται οι πρότυπες ενθαλπίες, σχηματισμού του CO(g) ίση με $-110,5$ kJ·mol^{-1} και σχηματισμού του $CO_2(g)$ ίση με $-393,5$ kJ·mol^{-1}. Ποια είναι η τιμή της πρότυπης ενθαλπίας (ΔH^o) της αντίδρασης που ακολουθεί;

$2CO(g) + 2CO_2(g) \longrightarrow 4C(s) + 3O_2(g)$

Α) –1008 kJ Β) –566 kJ Γ) –504 kJ Δ) 1008 kJ

9.20. Με βάση το θερμοχημικό κύκλο που ακολουθεί, προκύπτει:



Α) $\Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_3$ Β) $\Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_1$

Γ) $\Delta H_2 - \Delta H_3 = \Delta H_1$ Δ) $\Delta H_3 - \Delta H_2 = \Delta H_1$

9.21. Η πρότυπη ενθαλπία (ΔH^o) της αντίδρασης εξουδετέρωσης,

$NaOH(aq) + HA(aq) \longrightarrow NaA(aq) + H_2O(ℓ)$,

Α) είναι ίση με −57 kJ ανεξάρτητα από τη φύση του οξέος HA

Β) είναι ίση με −57 kJ αν το οξύ είναι ισχυρό, π.χ. το HCl και μεγαλύτερη αλγεβρικά, αν το οξύ είναι ασθενές, π.χ. το CH_3COOH

Γ) είναι ανάλογη με τις ποσότητες (σε mol) του οξέος και της βάσης που αντιδρούν

Δ) είναι ίση με την πρότυπη ενθαλπία της αντίδρασης:

$NH_3(aq) + HA(aq) \longrightarrow NH_4A(aq)$

9.22 Δίνεται η θερμοχημική εξίσωση,

$2C(s) + O_2(g) \longrightarrow 2CO(g)$, $\Delta H^o = -220$ kJ,

καθώς και οι προτάσεις 1, 2 και 3 που ακολουθούν.

1. Η αντίδραση είναι εξώθερμη.
2. Η καύση 0,5 mol C παράγει ποσό θερμότητας 55 kJ σε πρότυπες συνθήκες.
3. Η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού του CO(g) είναι ίση με -220 kJ·mol^{-1}

Ποια-ες από τις προτάσεις 1, 2 και 3 είναι σωστή-ές;

Α) Μόνο η 1 Β) Μόνο η 2 Γ) Οι 1 και 2 Δ) Όλες

9.23. Να χαρακτηρίσετε τις προτάσεις που ακολουθούν ως σωστές (Σ) ή λανθασμένες (Λ).

α) Οι εξώθερμες αντιδράσεις πραγματοποιούνται με απορρόφηση ενέργειας του συστήματος από το εξωτερικό περιβάλλον του και για το λόγο αυτό αυξάνεται η ενθαλπία του συστήματος.

β) Σε κάθε χημική αντίδραση η ενθαλπία των αντιδρώντων είναι ίση με την ενθαλπία των προϊόντων της αντίδρασης, στις ίδιες συνθήκες.

γ) Για τις ενδόθερμες αντιδράσεις, η ενθαλπία δίνεται από τη σχέση: $\Delta H = H_{προϊόντων} - H_{αντιδρώντων}$, ενώ για τις εξώθερμες: $\Delta H = H_{αντιδρώντων} - H_{προϊόντων}$.

δ) Η μεταβολή ενθαλπίας (ΔH) κατά την πραγματοποίηση μιας χημικής αντίδρασης είναι θετική ή αρνητική, αν η αντίδραση είναι αντίστοιχα ενδόθερμη ή εξώθερμη.

ε) Η αντίδραση της εξουδετέρωσης είναι ενδόθερμη αντίδραση.

στ) Η ενθαλπία είναι καταστατική ιδιότητα ενός συστήματος.

ζ) Στις ενδόθερμες αντιδράσεις η ενθαλπία των προϊόντων είναι μεγαλύτερη από την ενθαλπία των αντιδρώντων στις ίδιες συνθήκες.

η) Η μετατροπή $H_2O(g) \longrightarrow H_2O(ℓ)$ είναι εξώθερμη.

θ) Η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού του $CO_2(g)$ είναι ίση με την πρότυπη ενθαλπία καύσης του γραφίτη ($C_{γρ.}$).

ι) Η πρότυπη ενθαλπία της αντίδρασης (ΔH^o), $HA + KOH \longrightarrow KA + H_2O$ είναι η ίδια, ανεξάρτητα αν το οξύ HA είναι ισχυρό ή ασθενές.

9.24. Να εκτιμήσετε αν οι προτάσεις που ακολουθούν είναι σωστές ή όχι.

α) Για τις πρότυπες ενθαλπίες ΔH_1 και ΔH_2 των θερμοχημικών εξισώσεων που ακολουθούν ισχύει: $\Delta H_1 < \Delta H_2$.

$$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \longrightarrow H_2O(ℓ),\ \Delta H_1$$

$$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \longrightarrow H_2O(g),\ \Delta H_2$$

β) Σε θερμοκρασία θ=25ºC και σε πίεση p = 1 atm, 2 mol $H_2O(ℓ)$ έχουν μεγαλύτερη ενθαλπία σε σχέση με ένα μίγμα που αποτελείται από 2 mol $H_2(g)$ και 1 mol $O_2(g)$.

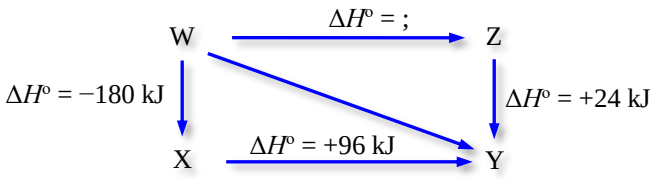
9.25. Να αντιστοιχήσετε τις χημικές εξισώσεις της στήλης (Ι) με τις πρότυπες ενθαλπίες τους στη στήλης (ΙΙ).

	(Ι)		(ΙΙ)
Α.	$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$	α.	−242 kJ
Β.	$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(\ell)$	β.	−572 kJ
Γ.	$H_2O(\ell) \rightarrow H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g)$	γ.	+286 kJ
Δ.	$2H_2O(g) \rightarrow 2H_2(g) + O_2(g)$	δ.	+242 kJ
		ε.	−286 kJ
		ζ.	+484 kJ

9.26. Ποιος νόμος ή αρχή σχετίζεται με την παρακάτω ισοδυναμία; Να διατυπώσετε το νόμο αυτό.

$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$, $\Delta H = -94$ kJ $\Leftrightarrow$
$CO_2(g) \rightarrow C(s) + O_2(g)$, $\Delta H = +94$ kJ

9.27. Η πρότυπη ενθαλπία (ΔH^o) της αντίδρασης W → Z δεν μπορεί να μετρηθεί καθώς η αντίδραση είναι πολύ αργή.
α) Να προσδιοριστεί η ΔH^o της αντίδρασης W → Z με βάση το διάγραμμα που ακολουθεί.



β) Ποια η πρότυπη ενθαλπία της αντίδρασης, Y → W;

9.28. Δύο διαλύματα 100 mL με $CH_3COOH(aq)$ 0,1 M το ένα και HCl(aq) 0,1 M το άλλο εξουδετερώνονται με διάλυμα NaOH(aq) 0,1 M. Στο 1ο διάλυμα παράγεται ποσό θερμότητας q_1 ενώ στο 2ο ποσό θερμότητας q_2.
α) Για τα ποσά αυτά θερμότητας ισχύει:
1. $q_1 = q_2$ 2. $q_1 > q_2$ 3. $q_1 < q_2$
β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

9.29. Να γράψετε τις θερμοχημικές εξισώσεις στις οποίες αναφέρονται οι παρακάτω ενθαλπίες:
α) $\Delta H_f^o(CO) = -111$ kJ·mol^{-1}. β) $\Delta H_f^o(CH_4) = -75$ kJ·mol^{-1}.

9.30. **Υγρό πυρ!** Τα σκαθάρια - βομβαρδιστές εκτοξεύουν στους εχθρούς καυτό, τοξικό μίγμα που περιέχει κινόνη, $C_6H_4O_2$, Σχηματίζεται με την αντίδραση της υδροκινόνης, $C_6H_4(OH)_2$, με H_2O_2 παρουσία του ενζύμου καταλάση και σύμφωνα με την εξίσωση (1):



$C_6H_4(OH)_2(aq) + H_2O_2(aq) \rightarrow C_6H_4O_2(aq) + 2H_2O(\ell)$ (1)

Με βάση τις θερμοχημικές εξισώσεις που ακολουθούν, να υπολογιστεί η ενθαλπία της αντίδρασης (1).

$C_6H_4(OH)_2(aq) \rightarrow C_6H_4O_2(aq) + H_2(g)$, $\Delta H = +177$ kJ
$H_2(g) + O_2(g) \rightarrow H_2O_2(aq)$, $\Delta H = -191$ kJ
$H_2(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$, $\Delta H = -242$ kJ
$H_2O(g) \rightarrow H_2O(\ell)$, $\Delta H = -44$ kJ

9.31. Σε αγροτικές περιοχές στις οποίες προβλέπεται νυχτερινή παγωνιά οι αγρότες συνηθίζουν να ψεκάζουν νερό στα φυτά παραγωγής για να τα προστατεύσουν από τον πάγο. Να εξηγήσετε γιατί.

9.32. Ποσότητα CH_4 κατεργάζεται με O_2 και $H_2O(g)$ οπότε διεξάγονται παράλληλα οι αντιδράσεις που ακολουθούν.

$CH_4 + ½O_2 \rightarrow CO + 2H_2$, $\Delta H_1 = -36$ kJ (1)
$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$, $\Delta H_2 = 216$ kJ (2)

Με τη χρήση των παραπάνω θερμοχημικών εξισώσεων να γραφεί μία συνολική θερμοχημική εξίσωση η οποία να έχει $\Delta H = 0$. Οι ενθαλπίες αντιστοιχούν στις ίδιες συνθήκες.

9.33. Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται οι πρότυπες ενθαλπίες σχηματισμού κάποιων ουσιών.

Ουσία	$H_2O(\ell)$	$CO_2(g)$	$C_2H_6(g)$	$C_2H_4(g)$
ΔH_f^o (kJ·mol^{-1})	−286	−393	−84	+53

α) Με βάση τα δεδομένα του πίνακα, να υπολογίσετε τις πρότυπες ενθαλπίες καύσης του C_2H_6, του C_2H_4 και του H_2.
β) Να υπολογίσετε την πρότυπη ενθαλπία της αντίδρασης:

$C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$

9.34. Η αντίδραση σχηματισμού της γλυκόζης, $C_6H_{12}O_6(s)$ από τα στοιχεία της δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί, οπότε η πρότυπη ενθαλπία της δεν μπορεί να υπολογιστεί άμεσα. Να προσδιορίσετε την πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού της γλυκόζης από τα δεδομένα που ακολουθούν.
– Πρότυπη ενθαλπία καύσης του C(s): −394 kJ·mol^{-1}.
– Πρότυπη ενθαλπία καύσης του $H_2(g)$: −286 kJ·mol^{-1}.
– Πρότυπη ενθαλπία καύσης της $C_6H_{12}O_6(s)$: −2810 kJ·mol^{-1}.

9.35. Για τις αντιδράσεις που ακολουθούν,

$C_2H_4(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(\ell)$, ΔH_1
$C_2H_4Cl_2(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(\ell) + Cl_2(g)$, ΔH_2
$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$, ΔH_3
$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(\ell)$, ΔH_4

οι πρότυπες ενθαλπίες έχουν τιμές, $\Delta H_1 = -332$ kcal, $\Delta H_2 = -367$ kcal, $\Delta H_3 = -94$ kcal και $\Delta H_4 = -136$ kcal. Να υπολογίσετε την πρότυπη ενθαλπία:
α) Σχηματισμού του $C_2H_4(g)$, ΔH_5.
β) Σχηματισμού του $C_2H_4Cl_2(g)$, ΔH_6.
γ) Της αντίδρασης που ακολουθεί.

$C_2H_4(g) + Cl_2(g) \rightarrow C_2H_4Cl_2(g)$, ΔH_7

Προβλήματα

9.36. Οι θερμάστρες εξωτερικών χώρων αποτελούνται από ένα κύλινδρο με προπάνιο, C_3H_8. Μία τέτοια θερμάστρα εξωτερικού χώρου έχει θερμική ισχύ 15 kW και στον κύλινδρό της περιέχονται 22 kg C_3H_8.
α) Να υπολογίσετε: i. Το ποσό θερμότητας που παράγεται από την καύση όλης της ποσότητας του C_3H_8 που περιέχεται στον κύλινδρο.
ii. Τη μάζα του $CO_2(g)$ σε kg με την οποία επιβαρύνεται το περιβάλλον από την παραπάνω καύση.

β) Με ποιο ρυθμό (σε $g \cdot s^{-1}$) πρέπει να καίγεται το προπάνιο, ώστε να προκύψει η θερμική ισχύς των 15 kW (= 15 $kJ \cdot s^{-1}$); Η ενθαλπία καύσης του C_3H_8 είναι ίση με −2200 $kJ \cdot mol^{-1}$.

9.37. α) Ποιο ποσό θερμότητας θα παραχθεί κατά την καύση 2,24 L αερίου H_2 (μετρημένα σε STP) με την απαιτούμενη ποσότητα O_2 προς $H_2O(\ell)$;
β) Αέριο ισομοριακό μίγμα H_2 και O_2 έχει όγκο 8,96 L (σε STP). Το μίγμα αναφλέγεται και προκύπτει $H_2O(\ell)$. Ποιο ποσό θερμότητας θα παραχθεί από την αντίδραση αυτή;
Η ενθαλπία καύσης του H_2 προς $H_2O(\ell)$ −286 $kJ \cdot mol^{-1}$.

9.38. Πόσα λίτρα διαλύματος HCl 0,2 M χρειάζονται για να εξουδετερώσουν πλήρως 5 L διαλύματος KOH 0,1 M και ποιο ποσό θερμότητας θα ελευθερωθεί από την αντίδραση; Για την παραπάνω εξουδετέρωσης: $\Delta H_n = -57$ kJ. Το ποσό θερμότητας αντιστοιχεί σε πρότυπες συνθήκες.

9.39. Κατά το σχηματισμό 4 mol CO από τα στοιχεία του σε πρότυπες συνθήκες εκλύονται 444 kJ.
α) Να υπολογιστεί η πρότυπη ενθαλπία της αντίδρασης:

$$2C(s) + O_2(g) \rightarrow 2CO(g)$$

β) Να υπολογιστεί η πρότυπη ενθαλπία καύσης του CO(g). Για το $CO_2(g)$, $\Delta H^o_f = -394$ $kJ \cdot mol^{-1}$.

9.40. Η διάλυση του $NH_4NO_3(s)$ σε νερό αντιστοιχεί στην μεταβολή:

$$NH_4NO_3(s) \rightarrow NH_4^+(aq) + NO_3^-(aq),\ \Delta H^o = +25 \text{ kJ}$$

Η ιδιότητα αυτή εφαρμόζεται στις «παγοκύστες» προκαλώντας ταχεία ψύξη του διαλύματος. Ποιο ποσό θερμότητας απορροφάται με τη διάλυση 16 g $NH_4NO_3(s)$ σε νερό;



9.41. Δίνονται οι πρότυπες ενθαλπίες καύσης του C(s) και του $H_2(g)$, αντίστοιχα ίσες με −400 $kJ \cdot mol^{-1}$ και −300 $kJ \cdot mol^{-1}$, καθώς και η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού του $CH_4(g)$ ίση με −100 $kJ \cdot mol^{-1}$.
α) Να υπολογιστεί η πρότυπη ενθαλπία καύσης του $CH_4(g)$.
β) Πόσα g CH_4 πρέπει να καούν ώστε να προκύψει ποσό θερμότητας ίσο 225 kJ σε πρότυπες συνθήκες;

9.42. Ποσότητα γραφίτη, C(γρ.) καίγεται πλήρως προς μίγμα 0,18 mol CO_2 και 0,02 mol CO. Να υπολογιστούν:
α) Το ποσοστό (%) του γραφίτη που κάηκε προς CO.
β) Το ποσό θερμότητας που παράχθηκε κατά την καύση της ποσότητας του γραφίτη προς το μίγμα CO_2 και CO.
Οι ενθαλπίες καύσης του C(γρ.) και του CO(g) είναι ίσες με −400 $kJ \cdot mol^{-1}$ και −285 $kJ \cdot mol^{-1}$, αντίστοιχα.

9.43. Σε κλίβανο παραγωγής ασβέστη, CaO(s), διεξάγεται η αντίδραση (1): $CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$, $\Delta H = 180$ kJ. Το απαιτούμενο ποσό θερμότητας παρέχεται από την καύση του C_3H_8 του οποίου η ενθαλπία καύσης είναι −2200 $kJ \cdot mol^{-1}$.
α) Ποιο ποσό θερμότητας απαιτείται ώστε να προκύψουν τα 28 kg CaO με βάση την αντίδραση (1);
β) Ποια μάζα προπανίου (C_3H_8) πρέπει να καεί ώστε να προκύψουν τα 28 kg CaO, αν χρησιμοποιείται μόνο το 40% της παραγόμενης θερμότητας κατά την καύση του C_3H_8;

9.44. Ισομοριακό μίγμα $CH_4(g)$ και $C_2H_6(g)$ όγκου 8,96 L (σε STP) καίγεται πλήρως. Το ποσό θερμότητας (q) που παράγεται διοχετεύεται σε δοχείο που περιέχει την ένωση A(g) και παράγονται 4 mol Γ(g), σύμφωνα με την αντίδραση:

$$A(g) \rightarrow B(g) + 2\Gamma(g),\ \Delta H = +245 \text{ kJ}$$

Να υπολογιστούν:
α) Οι ποσότητες (mol) των συστατικών στο αρχικό μίγμα.
β) Το ποσό θερμότητας q.
γ) Η ενθαλπία της καύσης του C_2H_6.
Η ενθαλπία της καύσης του CH_4 είναι ίση με −890 $kJ \cdot mol^{-1}$.

9.45. Δίνονται οι πρότυπες ενθαλπίες σχηματισμού του $Fe_2O_3(s)$, του CO(g) και του $CO_2(g)$ ίσες με −840 $kJ \cdot mol^{-1}$, −110 $kJ \cdot mol^{-1}$ και −395 $kJ \cdot mol^{-1}$, αντίστοιχα.
α) Να υπολογιστεί η πρότυπη ενθαλπία της αντίδρασης:

$$Fe_2O_3(s) + 3CO(g) \rightarrow 2Fe(s) + 3CO_2(g)$$

β) Ποσότητα ορυκτού με την ονομασία αιματίτης έχει μάζα 1 kg και περιέχει Fe_2O_3 σε ποσοστό 80% w/w. Ποιο ποσό θερμότητας σε πρότυπη κατάσταση ελευθερώνεται ή απορροφάται κατά την πλήρη αντίδραση του Fe_2O_3 που υπάρχει σε 1 kg αιματίτη με την απαιτούμενη ποσότητα CO; Τα υπόλοιπα συστατικά του ορυκτού δεν αντιδρούν με το CO.

9.46. Δίνονται οι θερμοχημικές εξισώσεις:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g),\ \Delta H_1 = -90 \text{ kJ}$$
$$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(\ell),\ \Delta H_2 = -570 \text{ kJ}$$

α) Να υπολογίσετε την ενθαλπία της αντίδρασης (1):

$$4NH_3(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2N_2(g) + 6H_2O(\ell) \quad (1)$$

β) Αέριο μίγμα αποτελείται από 1,2 mol NH_3 και 0,6 mol O_2. Το μίγμα αντιδρά πλήρως προς σχηματισμό N_2 και H_2O, σύμφωνα με την αντίδραση (1). Να υπολογίσετε το ποσό θερμότητας που ελευθερώνεται ή απορροφάται από την έναρξη της αντίδρασης μέχρι την ολοκλήρωσή της.

9.47. Μαλακός σίδηρος ονομάζεται κράμα Fe και C. Ποσότητα μαλακού σιδήρου μάζας 10 g αντιδρά πλήρως με O_2, οπότε όλη η ποσότητα του Fe μετατρέπεται σε $Fe_2O_3(s)$ και όλη η ποσότητα του C σε $CO_2(g)$. Το ποσό θερμότητας που εκλύεται είναι συνολικά ίσο με 150 kJ. Να υπολογιστεί η % w/w περιεκτικότητα του μαλακού σιδήρου σε C. Οι ενθαλπίες σχηματισμού του $Fe_2O_3(s)$ και του $CO_2(g)$ είναι ίσες με −800 $kJ \cdot mol^{-1}$ και −400 $kJ \cdot mol^{-1}$, αντίστοιχα.

9.48. 11,2 L αερίου μίγματος $H_2(g)$ και $Cl_2(g)$ μετρημένα σε STP αντιδρούν προς σχηματισμό HCl(g). Τελικά αντέδρασε όλη η ποσότητα του Cl_2, ενώ απέμειναν χωρίς να αντιδράσουν 2,24 L $H_2(g)$ μετρημένα σε STP. Όλη η ποσότητα του HCl που παράχθηκε από την αντίδραση αντιδρά πλήρως με διάλυμα NaOH, οπότε ελευθερώνεται ποσό θερμότητας ίσο με 5,6 kcal.
α) Ποιος ο λόγος των mol των δύο αερίων στο αρχικό μίγμα;
β) Ποιο το ποσό θερμότητας που εκλύθηκε κατά την αντίδραση του μίγματος των δύο αερίων;
γ) Ποια η τιμή της ενθαλπίας εξουδετέρωσης του HCl με το NaOH;
Για το HCl(g), $\Delta H_f = -22$ $kcal \cdot mol^{-1}$. Τα ποσά θερμότητας και η ενθαλπία αντιστοιχούν στις ίδιες συνθήκες.

9.49. Μίγμα υδραζίνης (N_2H_4) και τετροξειδίου του αζώτου (N_2O_4) έχει χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο στο διαστημόπλοιο Apollo, λόγω της ισχυρά εξώθερμης αντίδρασής τους, σύμφωνα με την εξίσωση (1):

$$2N_2H_4(\ell) + N_2O_4(g) \rightarrow 3N_2(g) + 4H_2O(g) \quad (1)$$

α) Να υπολογίσετε τη ΔH^o της αντίδρασης (1).

β) Ισομοριακό μίγμα N_2H_4 και N_2O_4 μάζας 12,4 g φέρεται προς αντίδραση σύμφωνα με την εξίσωση (1). Να υπολογίσετε το ποσό θερμότητας που θα ελευθερωθεί.



γ) Να υπολογίσετε το ποσό θερμότητας που θα ελευθερωθεί όταν καούν πλήρως 0,1 mol $N_2H_4(\ell)$ με $O_2(g)$ προς $H_2O(g)$ και $N_2(g)$.

Οι ενθαλπίες σχηματισμού του $N_2H_4(\ell)$, του $N_2O_4(g)$ και του $H_2O(g)$ είναι ίσες με 51 kJ·mol^{-1}, 9 kJ·mol^{-1} και −242 kJ·mol^{-1}, αντίστοιχα.

9.50. Για ένα αλκάνιο (C_vH_{2v+2}) είναι γνωστές η ενθαλπία σχηματισμού του και η ενθαλπία καύσης του, αντίστοιχα ίσες με −600 kJ·mol^{-1} και −3200 kJ·mol^{-1}. Είναι επίσης γνωστές οι ενθαλπίες σχηματισμού του $H_2O(\ell)$ και του $CO_2(g)$, ίσες με −300 kJ·mol^{-1} και −400 kJ·mol^{-1}, αντίστοιχα. Να προσδιορίσετε το μοριακό τύπο του αλκανίου.

9.51. Σε δοχείο που περιέχει ισομοριακό μίγμα $H_2(g)$ και $O_2(g)$ προκαλείται ανάφλεξη και σχηματίζονται τελικά 8,1 g $H_2O(\ell)$ και 0,9 g $H_2O(g)$. Να υπολογιστούν:

α) Οι μάζες του $H_2(g)$ και $O_2(g)$ πριν την ανάφλεξη.

β) Το ποσό θερμότητας που παράχθηκε.

Δίνονται οι θερμοχημικές εξισώσεις:

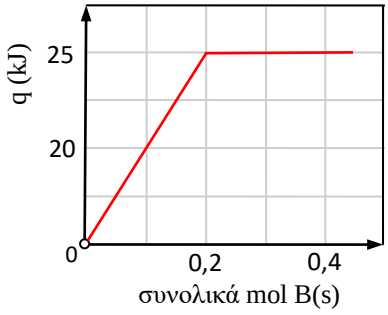
$$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(\ell),\ \Delta H = -572 \text{ kJ}$$

$$H_2O(\ell) \rightarrow H_2O(g),\ \Delta H = +44 \text{ kJ}$$

9.52. Διάλυμα της ουσίας Α(aq) έχει συγκέντρωση 2 Μ και όγκο 200 mL. Στο διάλυμα προσθέτουμε ανά τακτά χρονικά διαστήματα ποσότητες Β(s) και διεξάγεται η αντίδραση:

$$\lambda A(aq) + \mathbf{B(s)} \rightarrow \Gamma(aq) + 2\Delta(aq),\ \Delta H < 0$$

όπου λ ο ακέραιος συντελεστής του Α(aq). Μετά από κάθε προσθήκη μετράμε το ποσό θερμότητας που παράχθηκε από την αντίδραση ως συνάρτηση της ποσότητας του Β(s). Τα αποτελέσματα εμφανίζονται στο διάγραμμα που ακολουθεί.



α) Να προσδιορίσετε την τιμή του συντελεστή λ του Α(aq). Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

β) Να υπολογίσετε την ενθαλπία (ΔH) της αντίδρασης.

9.53. Μία βιομηχανία θέλει να παρασκευάσει το προϊόν Γ(g) με βάση την αντίδραση (1) που ακολουθεί.

$$2A(g) + \mathbf{B(s)} \rightarrow 3\Gamma(g),\ \Delta H = -150 \text{ kJ} \quad (1)$$

Ο αντιδραστήρας στον οποίο γίνεται η αντίδραση τροφοδοτείται συνεχώς με αντιδρώντα και παραλαμβάνεται συνεχώς το προϊόν Γ. Για να μην αυξηθεί η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα στον οποίο διεξάγεται η αντίδραση, ο υπεύθυνος χημικός μηχανικός αποφασίζει μέσα στον αντιδραστήρα να βάλει έναν άλλο μικρότερο αντιδραστήρα στον οποίο να παράγεται ένα άλλο χρήσιμο προϊόν, το σώμα Z(g), με βάση την αντίδραση (2):

$$\Delta(g) + 2E(g) \rightarrow 2Z(g),\ \Delta H = +250 \text{ kJ} \quad (2)$$

Αν το σώμα Γ στο μεγάλο αντιδραστήρα παράγεται με σταθερό ρυθμό 0,05 mol·min^{-1}, με ποιο σταθερό ρυθμό (σε mol·min^{-1}) πρέπει να παράγεται το σώμα Z(g) ώστε να απορροφάται το 80% του ποσού θερμότητας που παράγεται από την αντίδραση (1);

9.54. Μέχρι το 19ο αιώνα, η μαύρη πυρίτιδα ήταν η μόνη γνωστή εκρηκτική ουσία και για πολλά χρόνια χρησιμοποιούνταν για στρατιωτικούς σκοπούς. Στις μέρες μας χρησιμοποιείται σε πυροτεχνήματα και σε όπλα αθλητικού τύπου. Περιέχει μίγμα νιτρικού καλίου (KNO_3), θείου και άνθρακα και κατά την ανάφλεξη διεξάγεται η αντίδραση (1):



$$2KNO_3(s) + 3C(s) + S(s) \rightarrow K_2S(s) + N_2(g) + 3CO_2(g) \quad (1)$$

Ποσότητα μαύρης πυρίτιδας μάζας 27 g που περιέχει τα τρία αντιδρώντα σε στοιχειομετρική αναλογία αναφλέγεται και παράγεται ποσό θερμότητας ίσο με 58 kJ.

α) Ποιος ο όγκος των αερίων προϊόντων της αντίδρασης σε συνθήκες θερμοκρασίας δωματίου στις οποίες ο γραμμομοριακός όγκος είναι V_m = 24 L·mol^{-1}.

β) Να υπολογιστεί η ενθαλπία (ΔΗ) της αντίδρασης (1).

9.55. Σε δοχείο εισάγονται 0,1 mol ένωσης Α(g) και 0,2 mol Β(g) και διεξάγεται η αντίδραση:

$$A(g) + \lambda B(g) \rightarrow 2\Gamma(g),\ \Delta H^o = -180 \text{ kJ}$$

Μέχρι το τέλος της αντίδρασης παράχθηκαν 12 kJ μετρημένα σε πρότυπες συνθήκες. Να προσδιοριστεί η τιμή του συντελεστή λ.

9.56. Ο θερμίτης είναι πυροτεχνικό μίγμα με ποικίλη σύνθεση που αποτελείται από ένα καύσιμο, συνήθως το Al και ένα οξειδωτικό (Fe_2O_3, Cr_2O_3 κτλ.). Ο θερμίτης που αποτελείται από μίγμα Al και Fe_2O_3 χρησιμοποιείται στη συγκόλληση των σιδηροτροχιών καθώς με την ανάφλεξή του παράγεται μεγάλο ποσό θερμότητας, σύμφωνα με την θερμοχημική εξίσωση (1) που ακολουθεί.

$$2Al + Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe + Al_2O_3,\ \Delta H \quad (1)$$

α) Να υπολογίσετε την ενθαλπία ΔH της αντίδρασης (1).

Οι ενθαλπίες σχηματισμού του Al_2O_3 και του Fe_2O_3 είναι ίσες με −1650 kJ·mol^{-1} και −830 kJ·mol^{-1}, αντίστοιχα.

β) Να υπολογίσετε το ποσό της θερμότητας που ελευθερώνεται κατά την ανάφλεξη ποσότητας θερμίτη αποτελούμενο από 1000 g Fe_2O_3 και 270 g Al.

9.57. Αέριο μίγμα έχει όγκο 11,2 L σε STP και αποτελείται από $N_2(g)$ και $H_2(g)$. Το μίγμα αντιδρά σύμφωνα με τη θερμοχημική εξίσωση:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g),\ \Delta H = -92\ kJ$$

Αν μέχρι την ολοκλήρωση της αντίδρασης ελευθερώθηκε ποσό θερμότητας ίσο με 9,2 kJ, να υπολογιστούν:
α) Η μάζα της $NH_3(g)$ που σχηματίστηκε.
β) Η σύσταση (σε mol) του αρχικού μίγματος.

9.58. Σε δοχείο εισάγονται x mol $H_2(g)$, y mol $Cl_2(g)$ και ω mol $I_2(s)$ τα οποία αντιδρούν σύμφωνα με τις εξισώσεις:

$$H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g) \text{ και } H_2(g) + I_2(s) \rightarrow 2HI(g)$$

Μετά το τέλος της διαδικασίας στο δοχείο υπάρχει μόνο μίγμα των δύο οξέων ενώ δεν προκύπτει θερμική μεταβολή, δηλαδή δεν έχει εκλυθεί ούτε απορροφηθεί θερμότητα από το σύστημα. Να υπολογίσετε:
α) Το λόγο των mol των παραγόμενων οξέων, n_{HCl}/n_{HI}.
β) Το λόγο x/y.
Δίνονται οι ενθαλπίες σχηματισμού του HCl(g) και του HI(g) ίσες με $-90\ kJ\cdot mol^{-1}$ και $25\ kJ\cdot mol^{-1}$, αντίστοιχα.

9.59. Μίγμα δύο οξέων ΗΑ και ΗΒ απαιτεί για την εξουδετέρωσή του 200 mL διαλύματος NaOH 0,25 M σύμφωνα με τις θερμοχημικές εξισώσεις:

$$HA(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaA(aq) + H_2O(\ell),\ \Delta H = -15\ kJ$$
$$HB(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaB(aq) + H_2O(\ell),\ \Delta H = -20\ kJ$$

Από τις δύο αυτές αντιδράσεις εξουδετέρωσης προκύπτει συνολικά ποσό θερμότητας ίσο με 800 J.
α) Ποια η σύσταση (σε mol) του μίγματος των δύο οξέων;
β) Να εξετάσετε αν τα οξέα ΗΑ και ΗΒ είναι ισχυρά ή ασθενή. Δίνεται: $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O,\ \Delta H = -57\ kJ$.

9.60. 0,1 mol μιας κορεσμένης μονοσθενούς αλκοόλης καίγονται πλήρως και το ποσό θερμότητας που εκλύεται μετρημένο σε πρότυπες συνθήκες είναι ίσο με 136 kJ.
α) Ποια η τιμή της πρότυπης ενθαλπίας καύσης της αλκοόλης;
β) Αν όλο το παραπάνω ποσό θερμότητας (136 kJ) χρησιμοποιηθεί για τη διάσπαση του $H_2S(g)$, πόσα mol $H_2S(g)$ θα διασπαστούν; Δίνεται η θερμοχημική εξίσωση:

$$H_2S(g) \rightarrow H_2(g) + S(s),\ \Delta H^o = 20\ kJ$$

γ) Αν είναι επιπλέον γνωστό ότι η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού της ίδιας αλκοόλης είναι ίση με $-284\ kJ\cdot mol^{-1}$ να προσδιορίσετε το μοριακό τύπο της αλκοόλης.
Δίνονται οι πρότυπες ενθαλπίες σχηματισμού του CO_2 και του $H_2O(\ell)$ ίσες με $-393\ kJ\cdot mol^{-1}$ και $-286\ kJ\cdot mol^{-1}$, αντίστοιχα.

9.61. Σε ανοικτό κλίβανο παραγωγής ασβέστη, CaO(s), εισάγεται ποσότητα $CaCO_3(s)$ και πραγματοποιείται η αντίδραση (1): $CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g),\ \Delta H = 180\ kJ$ (1)
Σε κάποιο χρονικό διάστημα $\Delta t = 2$ min ο ρυθμός μείωσης της μάζας του κλιβάνου λόγω της έκλυσης του $CO_2(g)$ στην ατμόσφαιρα είναι $0{,}968\ kg\cdot min^{-1}$.
α) Για το χρονικό διάστημα Δt να υπολογιστούν:
i. Ο ρυθμός παραγωγής του ασβέστη, CaO(s), σε $kg\cdot min^{-1}$.
ii. Το ποσό θερμότητας σε kJ που απορροφάται από την αντίδραση (1).
β) Το ποσό θερμότητας που απαιτείται από την αντίδραση (1) προσφέρεται από την καύση φυσικού αερίου που θα θεωρήσουμε ότι αποτελείται αποκλειστικά από $CH_4(g)$. Αν από την αντίδραση (1) παραγωγής του ασβέστη απορροφάται το 80% του παραγόμενου ποσού θερμότητας από την καύση του φυσικού αερίου, να υπολογίσετε:
i. Την ποσότητα (σε mol) του φυσικού αερίου που κάηκε το χρονικό διάστημα Δt.
ii. Τη μάζα του $CO_2(g)$ σε kg με την οποία επιβαρύνεται το περιβάλλον από την όλη βιομηχανική δραστηριότητα για το χρονικό διάστημα Δt.
Η ενθαλπία καύσης του $CH_4(g)$ είναι ίση με $-900\ kJ\cdot mol^{-1}$.

9.62. Η αμμωνία, $NH_3(g)$, αντιδρά σε υψηλή θερμοκρασία με το O_2 παράγοντας N_2 και $H_2O(g)$ και η αντίδραση αυτή διευκολύνεται με τη χρήση Cu(s) ως καταλύτη. Αντίθετα, η αμμωνία, σε άλλες συνθήκες και παρουσία Pt(s) ως καταλύτη οδηγεί στο σχηματισμό NO και $H_2O(g)$. Οι θερμοχημικές εξισώσεις που αντιστοιχούν στις παραπάνω μετατροπές είναι οι εξής:

$$4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O,\ \Delta H = -1500\ kJ$$
$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O,\ \Delta H = -900\ kJ$$

Ποσότητα NH_3 αντιδρά με O_2 σε κατάλληλες συνθήκες παρουσία καταλύτη και προκύπτουν 1200 mol NO και 60 mol N_2 σύμφωνα με τις δύο παραπάνω αντιδράσεις ενώ 180 mol NH_3 δεν αντέδρασαν.
α) Να προσδιοριστεί το ποσοστό της NH_3 που μετασχηματίστηκε σε NO.
β) Να υπολογίσετε το ποσό θερμότητας που παράγεται κατά την αντίδραση της ποσότητας της NH_3 με το O_2 και την παραγωγή 1200 mol NO και 60 mol N_2.

……

……

……

……

9.63. Το υδρογόνο είναι ένα καύσιμο πολύ πιο φιλικό από το φυσικό αέριο (CH_4) και προκύπτει από την αντίδραση αποσύνθεσης του H_2O σύμφωνα με την αντίδραση (1): $2H_2O(\ell) \rightarrow 2H_2(g) + O_2(g)$, $\Delta H^o = +572$ kJ (1). Η αντίδραση αυτή είναι ενδόθερμη και επομένως απαιτεί ενέργεια για την πραγματοποίησή της, π.χ. ηλεκτρική ενέργεια. Παράλληλα, έχουν ερευνηθεί διάφοροι έμμεσοι τρόποι παραγωγής του υδρογόνου από το H_2O με μικρότερο κόστος και με τη χρήση αντιδραστηρίων που μπορούν εύκολα να ανακυκλωθούν. Ένα παράδειγμα είναι η διαδικασία που ακολουθεί και η οποία περιλαμβάνει τις αντιδράσεις (2), (3) και (4).

$3FeCl_2(s) + 4H_2O(g) \rightarrow Fe_3O_4(s) + 6HCl(g) + H_2(g)$, $\Delta H^o = +318$ kJ (2)

$2Fe_3O_4(s) + 3Cl_2(g) + 12HCl(g) \rightarrow 6FeCl_3(s) + 6H_2O(g) + O_2(g)$, $\Delta H^o = -498$ kJ (3)

$6FeCl_3(s) \rightarrow 6FeCl_2(s) + 3Cl_2(g)$, $\Delta H^o = +346$ kJ (4)

α) Να υπολογίσετε την πρότυπη ενθαλπία διάσπασης του νερού με βάση τις θερμοχημικές εξισώσεις (2), (3) και (4).
β) Να εξηγήσετε γιατί η ενθαλπία που υπολογίσατε είναι μικρότερη σε σχέση με την ενθαλπία της αντίδρασης (1).

.....

.....

.....

.....

.....

Χημεία και… τέρατα: «Υδρογόνο, το καύσιμο από το… μέλλον !»

Από τα τέλη της δεκαετίας του 1990, πολλοί Έλληνες επιστήμονες που εργάζονται σε Πανεπιστήμια, σε αυτοκινητοβιομηχανίες αλλά και σε μεγάλες εταιρείες εμπορίας καυσίμων άρχισαν να επικεντρώνουν την προσοχή τους στο υδρογόνο ως καύσιμο. Μελέτες για τους τρόπους παραγωγής υδρογόνου με διάφορες μεθόδους όπως με τη χρήση βιοαιθανόλης (αιθανόλη που προκύπτει από την επεξεργασία σακχάρων που παράγονται από ορισμένα φυτά) ή από το βιοαέριο έχουν ήδη δρομολογηθεί για το ενεργειακό μας μέλλον.

Οι καινοτόμες αυτές προτάσεις παρουσιάστηκαν στο πρώτο Εθνικό Συνέδριο Τεχνολογιών Υδρογόνου, που πραγματοποιήθηκε εδώ και κάποια χρόνια στο τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών. Σημαντικό είναι ότι στο συνέδριο παρουσιάστηκαν και ελληνικές έρευνες οι οποίες χρηματοδοτήθηκαν από φορείς του εξωτερικού που ενδιαφέρονται να προχωρήσουν σε άμεση αξιοποίηση εφαρμογών του υδρογόνου. Μια ομάδα ειδικών παρουσίασε μελέτη για την πρόληψη κινδύνων σε περίπτωση ατυχήματος. Η μελέτη παραγγέλθηκε από το Χονγκ Κονγκ διότι οι αρχές του αποφάσισαν να δρομολογήσουν τρία λεωφορεία με κινητήρες υδρογόνου. Επειδή όμως το υδρογόνο είναι καινούργια μορφή ενέργειας, έπρεπε πρώτα να διασφαλίσουν ότι τα λεωφορεία θα είναι ακίνδυνα και σε περίπτωση ατυχήματος δε θα κινδυνέψει από το υδρογόνο η ζωή των επιβατών. Αυτή, λοιπόν, η αποτίμηση και η μελέτη πρόληψης των κινδύνων ανατέθηκε και ολοκληρώθηκε από Έλληνες ειδικούς.



Ο τομέας της αυτοκινητοβιομηχανίας θα είναι από τους πρώτους που θα υιοθετήσει το υδρογόνο ως καύσιμο

«Το σημαντικότερο ήταν ότι επιστήμονες και στελέχη εταιρειών συμφωνήσαμε πως η Ελλάδα, σε επιστημονικό επίπεδο, έχει πολύ υψηλή τεχνογνωσία πάνω στη νέα αυτή μορφή ενέργειας. Και έγινε κατανοητό πως σε μερικά χρόνια, όταν το υδρογόνο θα αρχίσει να διεκδικεί ρυθμιστικό ρόλο στην παγκόσμια οικονομία, εμείς δεν θα μείνουμε πίσω», εξηγεί η αναπληρώτρια καθηγήτρια Χημείας στο Πανεπιστήμιο Αθηνών και πρόεδρος της Ελληνικής Εταιρείας Υδρογόνου Χριστιάνα Μητσοπούλου.

Τις μελέτες που αφορούσαν στην αποθήκευση H_2 εκτός από οκτώ στελέχη της ΔΕΠΑ άκουσαν και στελέχη της εταιρείας πετρελαιοειδών Motor Oil, σημειώνει η καθηγήτρια. Η εταιρεία παράγει υδρογόνο και το αποθηκεύει επειδή τής είναι χρήσιμο για την παραγωγή καθαρού καυσίμου (όταν υδρογονώνεται η βενζίνη μειώνεται η περιεκτικότητά της σε θείο). Στο συνέδριο αναλύθηκαν επίσης προτάσεις για την αποθήκευση υδρογόνου σε νανοσωλήνες άνθρακα, σε πορώδεις δομές άνθρακα κτλ.

Η Ισλανδία έδειξε τον δρόμο

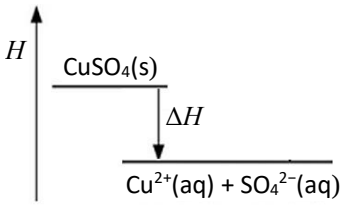
Αν και η αγορά πετρελαίου δεν θα έχει ισχυρή κάμψη πριν από το 2050, η εποχή του υδρογόνου δεν θα ανατείλει όταν στραγγίζουν οι πετρελαιοπηγές αλλά πολύ νωρίτερα. Είναι γνωστή η διαμάχη δύο αντιμαχόμενων στρατοπέδων από ειδικούς ενεργειολόγους, που οι μεν τοποθετούν τα πρώτα σημάδια έλλειψης του μαύρου χρυσού σε βάθος χρόνου λίγων δεκαετιών, οι δε θεωρούν άγνωστο τον χρόνο εξάντλησης καθώς εντοπίζονται νέα κοιτάσματα και βελτιώνονται οι τεχνικές άντλησης. Ανέφεραν δε το παράδειγμα της Ισλανδίας που μέσα σε λίγα χρόνια κατάφερε να υιοθετήσει το υδρογόνο και να στηρίξει σ' αυτό μεγάλο μέρος της οικονομίας της. (από τις εφημερίδες)

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 9

Στις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής 1-5 να σημειώσετε απλά τη σωστή απάντηση.

1. Στις εξώθερμες αντιδράσεις ισχύει:
Α) $\Delta H = 0$ Β) $\Delta H < 0$ Γ) $H_{αντ.} < H_{πρ.}$
Δ) Τίποτα από τα παραπάνω [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

2. Το $CuSO_4(s)$ είναι λευκό στερεό, πολύ διαλυτό στο νερό. Ποσότητα $CuSO_4(s)$ διαλύεται στο νερό στους 25°C και διίστανται στα ιόντα του. Η μεταβολή της ενθαλπίας για τη διαδικασία αυτή εμφανίζεται δίπλα.



Τι θα συμβεί κατά την παραπάνω μετατροπή (διάλυση);
Α) Το διάλυμα $CuSO_4(aq)$ θα είναι μπλε με $\theta < 25°C$
Β) Το διάλυμα $CuSO_4(aq)$ θα είναι διαυγές με $\theta < 25°C$
Γ) Το διάλυμα $CuSO_4(aq)$ θα έχει μπλε χρώμα με $\theta > 25°C$
Δ) Το διάλυμα $CuSO_4(aq)$ θα είναι διαυγές και με $\theta > 25°C$
Τα ιόντα $Cu^{2+}(aq)$ έχουν μπλε χρώμα.

3. Η ενθαλπία σχηματισμού του $CH_3COOH(\ell)$, αναφέρεται στη χημική μετατροπή που συμβολίζεται από τη χημική εξίσωση:
Α) $2C(γρ.) + 2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow CH_3COOH(\ell)$
Β) $2C(γρ.) + 4H(g) + 2O(g) \rightarrow CH_3COOH(\ell)$
Γ) $CH_3CHO(\ell) + 1/2O_2(g) \rightarrow CH_3COOH(\ell)$
Δ) σε οποιαδήποτε από τις παραπάνω χημικές εξισώσεις

4. Δίνεται η θερμοχημική εξίσωση:
$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(\ell)$, $\Delta H^o = -572$ kJ,
καθώς και οι προτάσεις 1–4 που ακολουθούν:

1. Η πρότυπη ενθαλπία καύσης του $H_2(g)$ προς $H_2O(\ell)$ είναι ίση με -286 kJ·mol^{-1}.
2. Η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού του $H_2O(\ell)$ είναι ίση με -286 kJ·mol^{-1}.
3. Η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού του $H_2O(s)$ είναι μικρότερη αλγεβρικά από -286 kJ·mol^{-1}.
4. Αν αντιδράσουν πλήρως 2 mol $H_2(g)$ και 1 mol $O_2(g)$ προς μίγμα $H_2O(g)$ και $H_2O(\ell)$ θα παραχθεί ποσό θερμότητας μικρότερο από 572 kJ μετρημένο σε πρότυπες συνθήκες.

Ποιες από τις προτάσεις αυτές είναι σωστές;
Α) Όλες Β) Μόνο η 1 και η 2
Γ) Μόνο η 1 και η 3 Δ) Όλες εκτός από την 4

5. Έστω η αντίδραση: $Mg(s) + 2HCl(aq) \rightarrow MgCl_2(aq) + H_2(g)$
Ποσότητα Mg(s) διαλύεται πλήρως σε 100 mL διαλύματος HCl 1 M οπότε εκλύεται ποσό θερμότητας q_1. Η ίδια ποσότητα Mg(s) διαλύεται πλήρως σε 200 mL διαλύματος HCl 0,5 M και εκλύεται ποσό θερμότητας q_2. Για τα ποσά θερμότητας q_1 και q_2 μετρημένα σε πρότυπες συνθήκες, θα ισχύει:
Α) $q_1 = q_2$ Β) $q_1 < q_2$ Γ) $q_1 > q_2$

6. Ενδόθερμη αντίδραση είναι η μετατροπή:
Α) $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$
Β) $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g)$
Γ) $Mg(g) \rightarrow Mg^+(g) + e^-$
Δ) $NaOH(aq) + HCl(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(\ell)$
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

7. Δίνονται οι θερμοχημικές εξισώσεις καύσης του C(s) και του CO(g):
$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$, $\Delta H^o = \alpha$ kcal και $CO(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$, $\Delta H^o = \beta$ kcal

α) Να εξηγήσετε αν οι αριθμοί α, β είναι θετικοί ή αρνητικοί.
β) Με βάση τα παραπάνω δεδομένα να αντιστοιχήσετε τις χημικές εξισώσεις της στήλης I με τις πρότυπες ενθαλπίες της στήλης II.

	(I)		(II)
Α.	$2CO_2(g) \rightarrow 2CO(g) + O_2(g)$	**1.**	$2\cdot(\alpha - \beta)$ kcal
Β.	$2CO_2(g) \rightarrow 2C(s) + 2O_2(g)$	**2.**	-2α kcal
Γ.	$2C(s) + O_2(g) \rightarrow 2CO(g)$	**3.**	$(\beta - \alpha)$ kcal
Δ.	$CO(g) \rightarrow C(s) + \frac{1}{2} O_2(g)$	**4.**	-2β kcal

8. Σε ποια από τις παρακάτω εξώθερμες αντιδράσεις (1), (2) ή (3) εκλύεται το μεγαλύτερο ποσό θερμότητας με τις ίδιες αρχικές στοιχειομετρικές ποσότητες $H_2(g)$ και $O_2(g)$;
$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g)$, ΔH_1 $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(\ell)$, ΔH_2 $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(s)$, ΔH_3
Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας. Τα ποσά θερμότητας και οι ενθαλπίες αντιστοιχούν στις ίδιες συνθήκες.

.....

.....

9. Η ουρία (H_2NCONH_2, M_r = 60) αντιδρά με νερό (H_2O) σε κατάλληλες συνθήκες και πραγματοποιείται η αντίδραση που παριστάνεται με τη θερμοχημική εξίσωση που ακολουθεί.

$H_2NCONH_2(aq) + H_2O(\ell) \rightarrow 2NH_3(g) + CO_2(g)$, ΔH^0

Να υπολογίσετε το ποσό της θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται από την αντίδραση 6 g ουρίας σύμφωνα με την παραπάνω θερμοχημική εξίσωση. Δίνονται οι πρότυπες ενθαλπίες σχηματισμού:

$\Delta H^o_f(NH_3(g)) = -46$ kJ·mol^{-1}

$\Delta H^o_f(CO_2(g)) = -394$ kJ·mol^{-1}

$\Delta H^o_f(H_2NCONH_2(aq)) = -320$ kJ·mol^{-1}

$\Delta H^o_f(H_2O(\ell)) = -286$ kJ·mol^{-1} [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2023]

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

10. Τόσο η υδραζίνη, $N_2H_4(\ell)$, όσο και η αμμωνία, $NH_3(g)$, καίγονται με $O_2(g)$ παράγοντας $H_2O(\ell)$ και $N_2(g)$. Να υπολογίσετε:

α) Τις πρότυπες ενθαλπίες καύσης της $N_2H_4(\ell)$ και της $NH_3(g)$.

β) Την πρότυπη ενθαλπία της αντίδρασης (1): $3N_2H_4(\ell) \rightarrow 4NH_3(g) + N_2(g)$ (1)

γ) Το ποσό θερμότητας, μετρημένο σε πρότυπες συνθήκες, που παράγεται ή απαιτείται κατά την παραγωγή 34 g $NH_3(g)$:

i. Σύμφωνα με την αντίδραση (1). ii. Από τα συστατικά της στοιχεία.

Δίνονται οι πρότυπες ενθαλπίες σχηματισμού της $N_2H_4(\ell)$, της $NH_3(g)$ και του $H_2O(\ell)$, ίσες με 50 kJ·mol^{-1}, −46 kJ·mol^{-1} και −286 kJ·mol^{-1}, αντίστοιχα. Σχετικές ατομικές μάζες, N:14, H:1.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....



ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑ (4)
ΘΕΡΜΟΧΗΜΕΙΑ

Θέμα Α

Για τις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής Α1-Α5 να γράψετε απλά το γράμμα που αντιστοιχεί στη σωστή απάντηση.

Α1. Τι από τα παρακάτω ισχύει όταν μία αντίδραση για να γίνει απορροφά θερμότητα από το περιβάλλον;

Α) Είναι εξώθερμη αντίδραση με $\Delta H > 0$ Β) Είναι εξώθερμη αντίδραση με $\Delta H < 0$

Γ) Είναι ενδόθερμη αντίδραση με $\Delta H > 0$ Δ) Είναι ενδόθερμη αντίδραση με $\Delta H < 0$

Α2. Το θείο είναι στερεό στοιχείο που απαντάται στη φύση με δύο κρυσταλλικές μορφές, το μονοκλινές και το ορθορομβικό θείο. Η ενθαλπία σχηματισμού του μονοκλινούς θείου είναι 0,3 $kJ \cdot mol^{-1}$, ενώ του ορθορομβικού είναι ίση με μηδέν. Με βάση τα δεδομένα αυτά, ποια από τις προτάσεις που ακολουθούν είναι η σωστή;

Α) Η πιο σταθερή μορφή θείου είναι το ορθορομβικό θείο

Β) Η ενθαλπία της μετατροπής του μονοκλινούς θείου σε ορθορομβικό είναι θετική

Γ) Η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού του H_2S αντιστοιχεί στην ενθαλπία της αντίδρασης:

$$S(\text{μονοκλινές}) + H_2(g) \rightarrow H_2S(g)$$

Δ) Η πιο σταθερή μορφή θείου είναι το μονοκλινές θείο

Α3. Η τιμή της πρότυπης ενθαλπίας σχηματισμού του γραφίτη ($C_{γρ}$):

Α) είναι ίση με μηδέν Β) είναι θετική Γ) είναι αρνητική

Δ) είναι μεγαλύτερη από την πρότυπη ενθαλπίας σχηματισμού του διαμαντιού ($C_{διαμ}$)

Α4. Δίνεται η θερμοχημική εξίσωση, $2C(s) + O_2(g) \rightarrow 2CO(g)$, $\Delta H^o = -220$ kJ, καθώς και οι προτάσεις 1, 2 και 3 που ακολουθούν.

1. Η αντίδραση είναι εξώθερμη.
2. Η καύση 0,5 mol C παράγει ποσό θερμότητας ίσο με 55 kJ σε πρότυπες συνθήκες
3. Η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού του CO(g) είναι ίση με $-220\ kJ \cdot mol^{-1}$

Ποια-ες από τις προτάσεις 1, 2 και 3 είναι σωστή-ές;

Α) Μόνο η 1 Β) Μόνο η 2 Γ) Οι 1 και 2 Δ) Όλες

Α5. Δίνεται η θερμοχημική εξίσωση: $2KCl(s) + 3O_2(g) \rightarrow 2KClO_3(s)$, $\Delta H^o = -90$ kJ. Με βάση την εξίσωση αυτή, να χαρακτηρίσετε τις προτάσεις που ακολουθούν είναι σωστές (Σ) ή λανθασμένες (Λ).

α) Η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού του $KClO_3(s)$ είναι ίση με $-45\ kJ \cdot mol^{-1}$.

β) Η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού του $KClO_3(s)$ είναι ίση με $-90\ kJ \cdot mol^{-1}$.

γ) Αν πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού του KCl(s) είναι ίση με $-440\ kJ \cdot mol^{-1}$, τότε η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού του $KClO_3(s)$ θα είναι ίση με $-485\ kJ \cdot mol^{-1}$.

δ) Η πρότυπη ενθαλπία της αντίδρασης, $KClO_3(s) \rightarrow KCl(s) + \frac{3}{2} O_2(g)$, είναι 45 kJ.

ε) Για να διασπαστεί 1 mol $KClO_3(s)$ σε KCl(s) και $O_2(g)$ σε πρότυπες συνθήκες απαιτείται ποσό θερμότητας ίσο με 45 kJ.

Θέμα Β

Β1. Το τριοξείδιο του σιδήρου αντιδρά με μεταλλικό Al σε σκόνη σύμφωνα με την εξίσωση (αντίδραση θερμίτη):

$Fe_2O_3 + 2Al \rightarrow 2Fe + Al_2O_3$, $\Delta H^o = -850$ kJ

Από την αντίδραση αυτή παράγονται μεγάλα ποσά θερμότητας και φωτός και για το λόγο αυτό η αντίδραση χρησιμοποιείται για τη συγκόλληση σιδηροτροχιών. Ποιο ποσό θερμότητας σε πρότυπες συνθήκες θα παραχθεί με την αντίδραση 2 mol Fe_2O_3 και 1 mol Al; Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

Α) 850 kJ Β) 425 kJ Γ) 1700 kJ Δ) 3400 kJ

Β2. α) Ποια από τις σχέσεις που ακολουθούν συνδέει την πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού του CO(g) με την πρότυπη ενθαλπία καύσης του C με τη μορφή γραφίτη ($C_{γραφ.}$) και την πρότυπη ενθαλπία καύσης του CO(g);

1. $\Delta H_f^o(CO(g)) = \Delta H_c^o(C_{γραφ}) - \Delta H_c^o(CO(g))$
2. $\Delta H_f^o(CO(g)) = 2\cdot[\Delta H_c^o(C_{γραφ}) - \Delta H_c^o(CO(g))]$
3. $\Delta H_f^o(CO(g)) = \Delta H_c^o(C_{γραφ}) + \Delta H_c^o(CO(g))$
4. $2\cdot\Delta H_f^o(CO(g)) = \Delta H_c^o(C_{γραφ}) - 2\cdot\Delta H_c^o(CO(g))$

β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

Β3. Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται οι πρότυπες ενθαλπίες σχηματισμού κάποιων ουσιών.

Ουσία	$H_2O(\ell)$	$CO_2(g)$	$C_2H_6(g)$	$C_2H_4(g)$
ΔH_f^o (kJ·mol^{-1})	−286	−393	−84	+53

α) Με βάση τα δεδομένα του πίνακα, να υπολογίσετε τις πρότυπες ενθαλπίες καύσης του C_2H_6, του C_2H_4 και του H_2.

β) Να υπολογίσετε την πρότυπη ενθαλπία της αντίδρασης:

$C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$

Β4. Διαθέτουμε δύο υδατικά διαλύματα όγκου 100 mL το καθένα, ένα CH_3COOH 0,1 M και ένα άλλο HCl 0,1 M. Τα δύο διαλύματα εξουδετερώνονται ακριβώς με διάλυμα NaOH 0,1 M. Στο πρώτο διάλυμα παράγεται ποσό θερμότητας q_1 και στο δεύτερο ποσό θερμότητας q_2.

α) Για τα ποσά αυτά θερμότητας ισχύει: 1. $q_1 = q_2$ 2. $q_1 > q_2$ 3. $q_1 < q_2$

β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

Θέμα Γ

Γ1. Τόσο η υδραζίνη, $N_2H_4(\ell)$, όσο και η αμμωνία, $NH_3(g)$, καίγονται με $O_2(g)$, παράγοντας $H_2O(\ell)$ και $N_2(g)$. Να υπολογίσετε:

α) Τις πρότυπες ενθαλπίες καύσης της $N_2H_4(\ell)$ και της $NH_3(g)$.

β) Την πρότυπη ενθαλπία της αντίδρασης (1): $3N_2H_4(\ell) \rightarrow 4NH_3(g) + N_2(g)$ (1)

γ) Το ποσό θερμότητας, μετρημένο σε πρότυπες συνθήκες, που παράγεται ή απαιτείται κατά την παραγωγή 34 g $NH_3(g)$:

i. Σύμφωνα με την αντίδραση (1). ii. Από τα συστατικά της στοιχεία.

Δίνονται οι πρότυπες ενθαλπίες σχηματισμού της $N_2H_4(\ell)$, της $NH_3(g)$ και του $H_2O(\ell)$, αντίστοιχα ίσες με 50 kJ·mol^{-1}, −46 kJ·mol^{-1} και −286 kJ·mol^{-1}. Σχετικές ατομικές μάζες, N:14, H:1.

Γ2. Οι παρακάτω αντιδράσεις πραγματοποιούνται στην ατμόσφαιρα κατά τη διάρκεια μιας καταιγίδας που συνοδεύεται από βροντές και αστραπές.

$N_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO(g)$, $\Delta H = +180$ kJ

$2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$, $\Delta H = -110$ kJ

$4NO_2(g) + 2H_2O(g) + O_2(g) \rightarrow 4HNO_3(\ell)$, $\Delta H = -250$ kJ

α) Να υπολογίσετε πόσα mol αέριου N_2, αέριου O_2 και H_2O αντιδρούν για να σχηματιστεί 1 mol HNO_3 σύμφωνα με τις παραπάνω αντιδράσεις.

β) Να υπολογίσετε το συνολικό ποσό θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται κατά το σχηματισμό 1 mol HNO_3 σύμφωνα με τις παραπάνω αντιδράσεις.

Το ποσό θερμότητας και οι ενθαλπίες αντιστοιχούν στις ίδιες συνθήκες.

Γ3. Αέριο μίγμα όγκου 11,2 L σε STP αποτελείται από $SO_2(g)$ και $O_2(g)$. Το μίγμα αντιδρά σε κατάλληλες συνθήκες σύμφωνα με τη θερμοχημική εξίσωση:

$2SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2SO_3(g)$, $\Delta H = -200$ kJ

Αν μέχρι την ολοκλήρωση της αντίδρασης ελευθερώθηκε συνολικό ποσό θερμότητας ίσο με 20 kJ, να υπολογιστούν:

α) Η μάζα του $SO_3(g)$ που σχηματίστηκε.

β) Η σύσταση (σε mol) του αρχικού μίγματος.

Το ποσό θερμότητας και οι ενθαλπίες αντιστοιχούν στις ίδιες συνθήκες. Σχετικές ατομικές μάζες, S:32, O:16.

Θέμα Δ

Δ1. Σε ανοικτό κλίβανο παραγωγής ασβέστη, CaO(s), εισάγεται ποσότητα $CaCO_3(s)$ και πραγματοποιείται η αντίδραση (1):

$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$, $\Delta H = 180$ kJ (1)

Σε κάποιο χρονικό διάστημα $\Delta t = 2$ min ο ρυθμός μείωσης της μάζας του κλιβάνου λόγω της απελευθέρωσης του $CO_2(g)$ στην ατμόσφαιρα είναι 0,968 $kg \cdot min^{-1}$.

α) Για το χρονικό διάστημα Δt να υπολογιστούν: i. Ο ρυθμός παραγωγής ασβέστη, CaO(s), σε $kg \cdot min^{-1}$. ii. Το απορροφούμενο ποσό θερμότητας από την αντίδραση (1).

β) Το παραπάνω απαιτούμενο ποσό θερμότητας προσφέρεται από την καύση φυσικού αερίου που θα θεωρήσουμε ότι αποτελείται αποκλειστικά από $CH_4(g)$. Αν από την αντίδραση (1) παραγωγής του ασβέστη απορροφάται το 80% του παραγόμενου ποσού θερμότητας από την καύση του φυσικού αερίου, να υπολογίσετε:

i. Την ποσότητα (σε mol) του φυσικού αερίου κάηκε στο χρονικό διάστημα Δt.

ii. Τη μάζα του $CO_2(g)$ σε kg με την οποία επιβαρύνεται το περιβάλλον από την όλη βιομηχανική δραστηριότητα για το χρονικό διάστημα Δt.

Δίνεται η πρότυπη ενθαλπία καύσης του $CH_4(g)$ ίση με -900 $kJ \cdot mol^{-1}$.

Σχετικές ατομικές μάζες, C:12, Ca:40, O:16.

Δ2. Για ένα αλκίνιο (C_vH_{2v-2}) είναι γνωστές η ενθαλπία σχηματισμού του και η ενθαλπία καύσης του, αντίστοιχα ίσες με 225 $kJ \cdot mol^{-1}$ και -1300 $kJ \cdot mol^{-1}$. Είναι επίσης γνωστές ενθαλπίες σχηματισμού του $H_2O(\ell)$ και του $CO_2(g)$, αντίστοιχα ίσες με -285 $kJ \cdot mol^{-1}$ και -395 $kJ \cdot mol^{-1}$. Να προσδιορίσετε το μοριακό τύπο του αλκινίου.

Δ3. Να συγκρίνετε τις απόλυτες τιμές των ΔH_1 και ΔH_2 των αντιδράσεων που ακολουθούν και να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$, ΔH_1 $\qquad$ $H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow H_2O(\ell)$, ΔH_2

Χημική Κινητική





ΚΕΦΑΛΑΙΟ
10
Χημική Κινητική - Ορισμός της Ταχύτητας Αντίδρασης

ΘΕΜΑΤΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Τι είναι η χημική κινητική

Είδαμε στο κεφάλαιο της Θερμοχημείας τις ενεργειακές μεταβολές οι οποίες συνοδεύουν μία χημική αντίδραση με τη μορφή θερμότητας. Στη συνέχεια θα μας απασχολήσει μια χημική αντίδραση σε σχέση με έναν άλλο βασικό παράγοντα, το χρόνο.

Η καύση του προπανίου, C_3H_8, είναι μια ταχύτατη αντίδραση. Αντίθετα, το σκούριασμα του σιδήρου στην ατμόσφαιρα (μετατροπή του Fe σε Fe_2O_3) είναι μια αργή αντίδραση και τις περισσότερες περιπτώσεις θέλουμε να την κάνουμε ακόμη πιο αργή! Υπάρχουν επίσης και πολύ πιο αργές αντιδράσεις, τόσο πολύ αργές που πρακτικά «δε γίνονται». Με τα φαινόμενα αυτά ασχολείται ένας ειδικός κλάδος της φυσικοχημείας, η χημική κινητική. Πιο συγκεκριμένα η χημική κινητική μελετά:

α) Το πόσο γρήγορα ή πόσο αργά γίνεται μία αντίδραση, το ρυθμό δηλαδή με τον οποίο τα αντιδρώντα μετασχηματίζονται στα προϊόντα (ταχύτητα αντίδρασης).
β) Τους παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης.
γ) Τα τυχόν ενδιάμεσα στάδια ή στοιχειώδεις αντιδράσεις που ακολουθεί μία αντίδραση για να οδηγηθεί από τα αντιδρώντα στα προϊόντα (μηχανισμός της αντίδρασης).

Σε ένα μίγμα αερίων H_2 και I_2 σε συνηθισμένη θερμοκρασία παράγονται 10^{10} συγκρούσεις το δευτερόλεπτο. Αν όλες αυτές οι συγκρούσεις οδηγούσαν στο σχηματισμό του προϊόντος (HI), τότε η αντίδραση θα ολοκληρωνόταν σε λιγότερο από 1s. Στην πραγματικότητα όμως η αντίδραση σε θερμοκρασία δωματίου (25°C) η αντίδραση είναι πολύ αργή καθώς μόνο μία σε κάθε 10^{13} συγκρούσεις οδηγεί στο προϊόν.

2. Θεωρία των συγκρούσεων

Ας ξεκινήσουμε από τα «αυτονόητα». Για να αντιδράσουν δύο μόρια πρέπει να συγκρουστούν μεταξύ τους, ώστε να «σπάσουν» οι παλιοί δεσμοί και να δημιουργηθούν οι νέοι δεσμοί που αντιστοιχούν στα προϊόντα. Αυτό είναι η κεντρική ιδέα της θεωρίας των συγκρούσεων, που προτάθηκε το 1916 για την ερμηνεία της ταχύτητας των διαφόρων αντιδράσεων. Σύμφωνα με θεωρία αυτή:

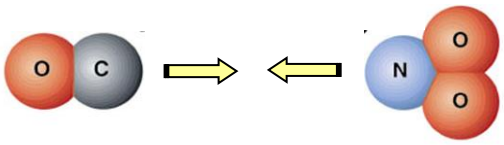
Για να είναι μία σύγκρουση μεταξύ των αντιδρώντων μορίων **αποτελεσματική** (να οδηγήσει, δηλαδή, σε αντίδραση) θα πρέπει τα αντιδρώντα μόρια να έχουν την κατάλληλη ενέργεια (κινητική) και το σωστό προσανατολισμό.

Τι σημαίνει κατάλληλος προσανατολισμός σε μία σύγκρουση; Έστω π.χ. η αντίδραση:

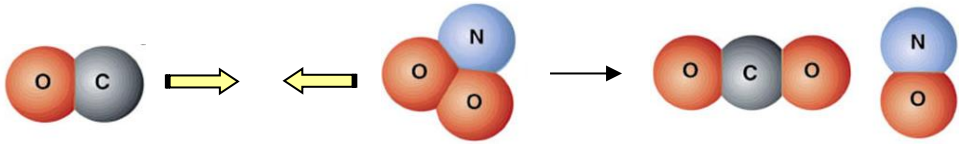
$$CO(g) + NO_2(g) \rightarrow CO_2(g) + NO(g),$$

η οποία απαιτεί τη σύγκρουση μορίων CO με μόρια NO_2.

Αν η σύγκρουση γίνει με τον τρόπο που ακολουθεί,



δεν μπορεί να είναι αποτελεσματική, καθώς δεν διευκολύνεται η σύνδεση του ατόμου C με ένα επιπλέον άτομο O του NO_2. Αντίθετα, η σύγκρουση,



μπορεί να είναι αποτελεσματική, καθώς το άτομο C του CO συγκρούεται με ένα άτομο O του NO_2.

Τι σημαίνει κατάλληλη ενέργεια; Σημαίνει ότι τα αντιδρώντα μόρια θα πρέπει να υπερπηδήσουν ένα «φράγμα» κινητικής ενέργειας, ώστε η σύγκρουση να οδηγήσει σε αντίδραση.

Η ελάχιστη τιμή της κινητικής ενέργειας των αντιδρώντων που απαιτείται για να είναι μία σύγκρουση αποτελεσματική ονομάζεται **ενέργεια ενεργοποίησης** (E_a) και εμφανίζεται ανεξάρτητα αν η αντίδραση είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη.

Η έννοια της ενέργειας ενεργοποίησης προτάθηκε από τον Arrhenius. Η θεωρία των συγκρούσεων προτάθηκε από το Γερμανό Max Trautz το 1916 και τον Άγγλο William Lewis το 1918.

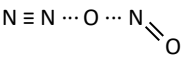
3. Θεωρία της μεταβατικής κατάστασης

Σύμφωνα με τη θεωρία της μεταβατικής κατάστασης, κατά τη σύγκρουση τα αντιδρώντα απορροφούν ενέργεια ίση με την ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) και σχηματίζουν ένα ασταθές σωματίδιο υψηλής ενέργειας με ενδιάμεση δομή μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων, το λεγόμενο ενεργοποιημένο σύμπλοκο. Το σωματίδιο αυτό διασπάται ταχύτατα σχηματίζοντας είτε τα προϊόντα είτε τα αρχικά σώματα (αντιδρώντα). Έστω για παράδειγμα η αντίδραση:

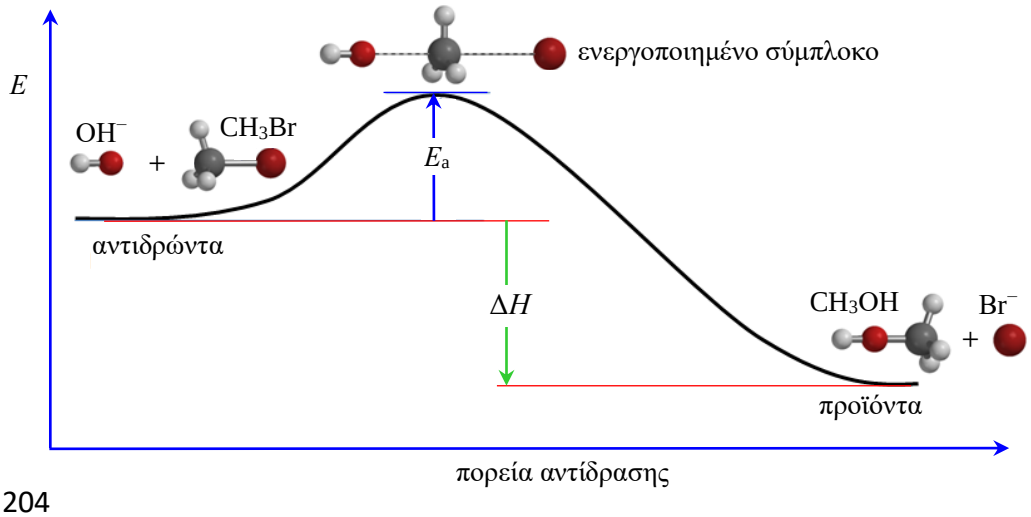
$$CH_3Br + OH^- \rightarrow CH_3OH + Br^-,\ \Delta H < 0$$

Το ενεργειακό διάγραμμα κατά την μετατροπή των αντιδρώντων στα προϊόντα σε συνάρτηση με την πορεία της εξώθερμης αυτής αντίδρασης δίνεται στο σχήμα που ακολουθεί.

Για την εξώθερμη αντίδραση, $N_2O(g) + NO(g) \rightarrow N_2(g) + NO_2(g)$, ισχύει: $E_a = 209$ kJ.
Το ενεργοποιημένο σύμπλοκο είναι της μορφής:



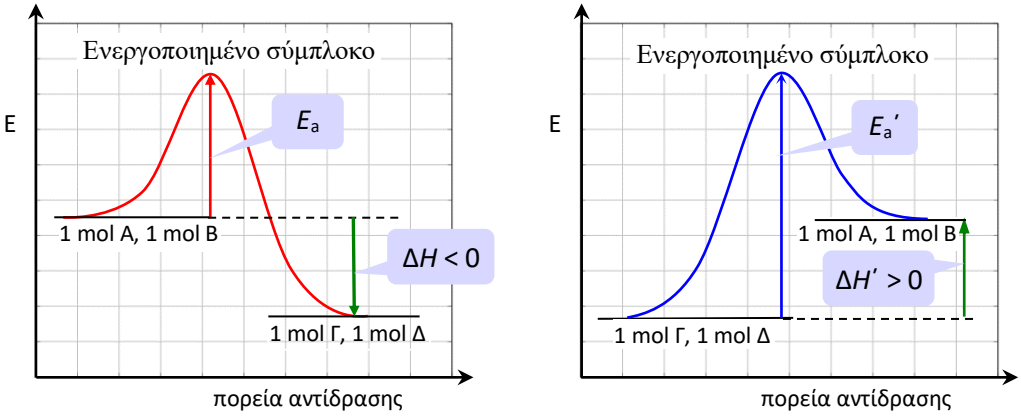
Παρατηρούμε ότι ο δεσμός N–O στο N_2O έχει εξασθενίσει, ενώ έχει αρχίσει να σχηματίζεται ο δεσμός O–N στο NO_2.



Η πορεία αντίδρασης αναφέρεται στη «διαδρομή» ελάχιστης ενέργειας από τα αντιδρώντα στα προϊόντα. Δεν αναφέρεται στη παρέλευση του χρόνου αλλά στη δημιουργία και τη διάσπαση δεσμών. Για το λόγο αυτό πιο σωστά ονομάζεται και συντεταγμένη της αντίδρασης. Π.χ. κατά την αντίδραση, X–Y + Z → X + Y–Z, το άτομο Y πλησιάζει το Z και απομακρύνεται από το X και η πορεία της αντίδρασης αντιστοιχεί στη θέση του Y στον άξονα X– – –Z.

Ας δούμε τώρα στα διαγράμματα που ακολουθούν τα ενεργειακά μεγέθη για μία εξώθερμη αντίδραση, της μορφής: Α + Β → Γ + Δ, καθώς και για την αντίστροφή αντίδραση, Γ + Δ → Α + Β (ενδόθερμη).

Η ενέργεια ενεργοποίησης στις συνηθισμένες αντιδράσεις είναι μέγεθος θετικό. Σύμφωνα με νεότερες έρευνες βρέθηκαν και αρνητικές τιμές E_a (!) σε πολλές περιπτώσεις αντιδράσεων με ρίζες.



Στην περίπτωση αυτή, για την αντίστροφη αντίδραση, Γ + Δ → Α + Β, ισχύουν:

$$E_a' = E_a + \Delta H' \text{ και } \Delta H' = -\Delta H.$$

Η ενέργεια ενεργοποίησης μιας αντίδρασης είναι το «κινητικό εμπόδιο» για να περάσουμε από τα αντιδρώντα στα προϊόντα. Έτσι, με την αύξηση της τιμής της ενέργειας ενεργοποίησης μειώνεται η ταχύτητα της αντίδρασης.

4. Ορισμός της ταχύτητας αντίδρασης

Η ταχύτητα μιας αντίδρασης είναι ο ρυθμός μετατροπής των αντιδρώντων σε προϊόντα. Προφανώς, οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων μειώνονται με την πάροδο του χρόνου, ενώ οι συγκεντρώσεις των προϊόντων αυξάνονται. Έστω π.χ. η αντίδραση:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$$

Στην διπλανή αντίδραση η $\Delta[N_2] = [N_2]_{τελ} - [N_2]_{αρχ}$ είναι αρνητική, καθώς η συγκέντρωση του N_2 μειώνεται συνεχώς. Αντίθετα, στα προϊόντα η μεταβολή της συγκέντρωσης είναι θετική, καθώς η συγκέντρωσή τους αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου.

Ο ρυθμός κατανάλωσης του N_2 και του H_2 καθώς και ο ρυθμός παραγωγής της NH_3 μπορεί να δοθεί, αντίστοιχα, από τις σχέσεις,

$$\upsilon_{N_2} = -\frac{\Delta[N_2]}{\Delta t},\quad \upsilon_{H_2} = -\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t},\quad \upsilon_{NH_3} = \frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t}$$

όπου $[N_2]$ η συγκέντρωση του N_2 και $\Delta[N_2]$ η μεταβολή της συγκέντρωσης του N_2 για ένα χρονικό διάστημα Δt (αντίστοιχα και για τα άλλα σώματα της αντίδρασης). Οι μεταβολές των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων είναι αρνητικές και σε αυτές εισάγεται το πρόσημο (–) ώστε τα αντίστοιχα μεγέθη να είναι **θετικά**. Καθώς τα x mol N_2 αντιδρούν με 3x mol H_2 παράγοντας 2x mol NH_3, θα ισχύουν: $\upsilon_{H_2} = 3\cdot\upsilon_{N_2}$ και $\upsilon_{NH_3} = 2\cdot\upsilon_{N_2}$ Με άλλα λόγια, ο ρυθμός μείωσης της $[H_2]$ είναι 3πλάσιος από το ρυθμό μείωσης της $[N_2]$, ενώ ο ρυθμός αύξησης της $[NH_3]$ είναι 2πλάσιος από το ρυθμό μείωσης της $[N_2]$.

Ο ορισμός της ταχύτητας μιας αντίδρασης δεν εκφράζεται με βάση τα **στερεά αντιδρώντα**, καθώς σε αυτά δε μπορεί να αποδοθεί συγκέντρωση (δεν είναι σε ομογενή διαμερισμό στο δοχείο της αντίδρασης) και η συγκέντρωσή τους θεωρείται σταθερή και ίση με 1 Μ.

Για την προηγούμενη αντίδραση, η **μέση ταχύτητα** σε κάποιο θεωρούμενο χρονικό διάστημα Δt ορίζεται ως εξής:

$$\upsilon = -\frac{\Delta[N_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{3}\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t}$$

Γενικότερα η μέση ταχύτητα της αντίδρασης, $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma\Gamma + \delta\Delta$ (α, β, γ, δ: συντελεστές), σε κάποιο χρονικό διάστημα Δt εκφράζεται ως εξής:

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

Προϋπόθεση για τη χρήση του ορισμού της ταχύτητας είναι να παραμένει σταθερός ο όγκος *V* του συστήματος σε όλη τη διάρκεια της αντίδρασης.

Μονάδες ταχύτητας αντίδρασης. Από τον παραπάνω ορισμό της ταχύτητας αντίδρασης, προκύπτει ως μονάδα το $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$ ή $1\ M \cdot s^{-1}$. Για τις πιο αργές αντιδράσεις χρησιμοποιείται και η μονάδα $M \cdot min^{-1}$. Προφανώς ισχύει: $1\ mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1} = 60\ mol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}$.

Στιγμιαία ταχύτητα. Η μαθηματική έκφραση για τη στιγμιαία ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης της γενικής μορφής: $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma\Gamma + \delta\Delta$, για κάποια στιγμή *t* είναι η εξής:

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

όπου d[A], d[B], d[Γ] και d[Δ] απειροελάχιστες μεταβολές των αντίστοιχων συγκεντρώσεων σε μία απειροελάχιστη μεταβολή d*t* του χρόνου.

Στα ελληνικά ο όρος ταχύτητα αντίδρασης είναι μάλλον ατυχής. Στα αγγλικά, ο όρος για την ταχύτητα αντίδρασης είναι reaction rate (*r*), δηλαδή ρυθμός κατανάλωσης ενός αντιδρώντος ή ρυθμός παραγωγής ενός προϊόντος. Ο όρος ταχύτητα, velocity (*v*) χρησιμοποιείται για την ταχύτητα ενός κινητού.

Εφαρμογή 1

Ο ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης του HI(g), σύμφωνα με την αντίδραση:

$$H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g),$$

σε κάποιο χρονικό διάστημα Δt είναι ίσος με 0,04 $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$.

α) *Ποιος είναι ο ρυθμός μείωσης της συγκέντρωσης του $H_2(g)$ στο ίδιο χρονικό διάστημα;*

β) *Ποια είναι η τιμή της ταχύτητας της αντίδρασης στο χρονικό διάστημα Δt;*

α) Ο ρυθμός μείωσης της $[H_2]$ είναι: $\upsilon_{H_2} = -\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t}$ (1). Ο ρυθμός αύξησης της [HI] είναι:

$\upsilon_{HI} = \frac{\Delta[HI]}{\Delta t}$ (2). Καθώς $\upsilon_{HI} = 2 \cdot \upsilon_{H_2}$, θα ισχύει: $\upsilon_{H_2} = 0{,}02\ M \cdot s^{-1}$.

β) Η ταχύτητα της παραπάνω αντίδρασης ορίζεται ως εξής: $\upsilon = \frac{1}{2}\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = 0{,}02\ M \cdot s^{-1}$

Εφαρμογή 2

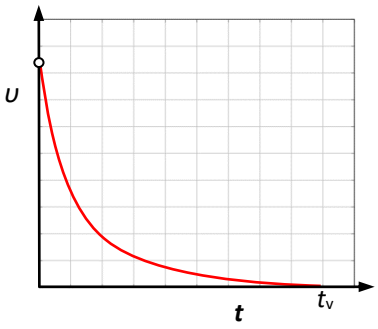
Έστω η αντίδραση που περιγράφεται από την εξίσωση: $4HCl(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g) + 2Cl_2(g)$

Να γράψετε την έκφραση του ορισμού της ταχύτητας της αντίδρασης, καθώς και τις εκφράσεις των ρυθμών μείωσης της συγκέντρωσης του HCl και του O_2 και των ρυθμών αύξησης της $[H_2O]$ και της $[Cl_2]$. Να γράψετε επίσης τις σχέσεις που έχουν οι παραπάνω ρυθμοί μεταβολής των συγκεντρώσεων με την ταχύτητα της αντίδρασης.

$$\upsilon = -\frac{1}{4}\frac{\Delta[HCl]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[Cl_2]}{\Delta t}$$

$$\upsilon_{HCl} = -\frac{\Delta[HCl]}{\Delta t},\ \upsilon_{O_2} = -\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t},\ \upsilon_{H_2O} = \frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t},\ \upsilon_{Cl_2} = \frac{\Delta[Cl_2]}{\Delta t}$$

Ισχύουν: $\upsilon_{HCl} = 4\upsilon$, $\upsilon_{O_2} = \upsilon$, $\upsilon_{H_2O} = 2\upsilon$, $\upsilon_{Cl_2} = 2\upsilon$



Συνήθως, η ταχύτητα μιας αντίδρασης δεν είναι σταθερή με την πάροδο του χρόνου. Έτσι, για $t = 0$ η ταχύτητα έχει τη μέγιστη τιμή, αλλά με την πάροδο του χρόνου μειώνεται συνεχώς και τελικά τείνει ασυμπτωτικά στην τιμή 0 που αντιστοιχεί στο τέλος της αντίδρασης.

Έτσι, το διάγραμμα της ταχύτητας μιας αντίδρασης με την πάροδο του χρόνου έχει, συνήθως, τη διπλανή μορφή.

5. Καμπύλες αντίδρασης

Καμπύλη αντίδρασης είναι η γραφική παράσταση της συγκέντρωσης ενός αντιδρώντος ή ενός προϊόντος σε συνάρτηση με το χρόνο κατά τη διάρκεια μιας αντίδρασης.

Περίπτωση 1: Τα δύο συστατικά είναι σε στοιχειομετρική αναλογία

Με τον όρο στοιχειομετρική αναλογία εννοούμε ότι οι αρχικές ποσότητες των αντιδρώντων βρίσκονται σε αναλογία mol ίδια με την αναλογία των συντελεστών με τους οποίους αντιδρούν. Για παράδειγμα, αν και τα δύο αντιδρώντα έχουν συντελεστή 1, στοιχειομετρική αναλογία σημαίνει ίσες αρχικές ποσότητες, σε mol. Μάλιστα, όταν τα δύο αντιδρώντα βρίσκονται αρχικά σε στοιχειομετρική αναλογία, στο τέλος της αντίδρασης οι ποσότητες και των δύο θα έχουν μηδενιστεί.

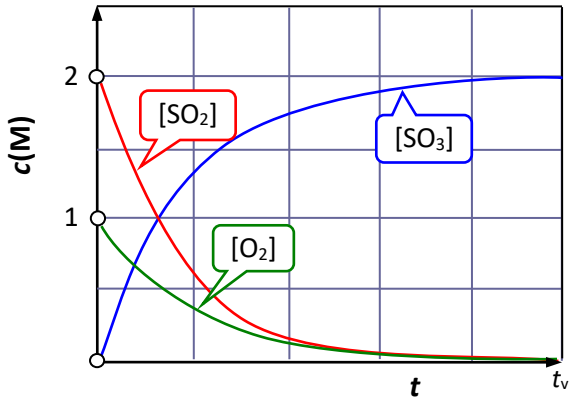
Παράδειγμα. Σε δοχείο όγκου $V = 2$ L στους θ^oC εξελίσσεται από $t = 0$ μέχρι $t = t_v$, η αντίδραση:

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2SO_3(g)$$

Οι αρχικές ποσότητες των $SO_2(g)$ και $O_2(g)$ είναι, έστω, 4 mol και 2 mol, αντίστοιχα. Δηλαδή, οι αρχικές ποσότητες των δύο αντιδρώντων είναι σε στοιχειομετρική αναλογία. Καταστρώνουμε τον πίνακα που ακολουθεί στον οποίο σημειώνονται με (–) οι μεταβολές στις ποσότητες των αντιδρώντων που αντιδρούν και με (+) οι μεταβολές στις ποσότητες των προϊόντων που παράγονται:

mol	$2SO_2(g)$	+	$O_2(g)$	→	$2SO_3(g)$
Αρχικά ($t = 0$)	4		2		—
Μεταβολές	–4		–2		4
Τελικά (t_v)	—		—		4

Συνήθως, οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων δεν ελαττώνονται αναλογικά με την πάροδο του χρόνου. Αρχικά, οι ποσότητες των δύο αντιδρώντων μειώνονται γρήγορα, ενώ στη συνέχεια μειώνονται με μικρότερο ρυθμό, μέχρι που τελικά μηδενίζονται με την ολοκλήρωση της αντίδρασης. Κατά συνέπεια, το προϊόν σχηματίζεται αρχικά με γρήγορο ρυθμό, στη συνέχεια όμως ο ρυθμός σχηματισμού του μειώνεται σταδιακά μέχρι που η ποσότητά του σταθεροποιείται στο τέλος της αντίδρασης. Οι παρατηρήσεις αυτές εμφανίζονται στις καμπύλες αντίδρασης που ακολουθούν.



Περίπτωση 2: Περίσσεια ενός αντιδρώντος

Θεωρούμε ότι σε δοχείο όγκου $V = 2$ L εξελίσσεται από $t = 0$ μέχρι $t = t_v$ η αντίδραση:

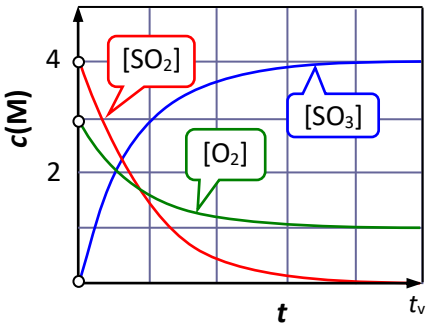
$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2SO_3(g),$$

στους θ^oC Οι αρχικές ποσότητες των $SO_2(g)$ και $O_2(g)$ είναι, έστω, 8 mol και 6 mol, αντίστοιχα. Καταστρώνουμε τον πίνακα που ακολουθεί στον οποίο με (–) σημειώνονται οι μεταβολές στις ποσότητες των αντιδρώντων και με (+) οι μεταβολές στις ποσότητες των προϊόντων:

mol	**$2SO_2(g)$**	**+ $O_2(g)$**	**$\rightarrow 2SO_3(g)$**
Αρχικά ($t = 0$)	8	6	—
Μεταβολές	–8	–4	8
Τελικά (t_v)	—	2	8

Παρατηρούμε ότι η $[SO_2]$ μεταβάλλεται από την αρχική τιμή (για $t = 0$) 8:2 = 4 M στην τελική τιμή 0 ενώ η $[O_2]$ μεταβάλλεται από την αρχική τιμή 3 M, στην τελική τιμή 1 M. Καθώς ένα από τα αντιδρώντα (εδώ το O_2) παραμένει στο τέλος της αντίδρασης χωρίς να αντιδράσει λέμε ότι το **αντιδρών** αυτό είναι **σε περίσσεια** ενώ το αντιδρών που καταναλώνεται πλήρως (SO_2) αναφέρεται ως **περιοριστικό αντιδρών**.

Τα αποτελέσματα αυτά εμφανίζονται στις διπλανές καμπύλες αντίδρασης.



Αναφέραμε ήδη ότι η ταχύτητα μιας αντίδρασης παρουσιάζει (συνήθως) τη μεγαλύτερή της τιμή για $t = 0$ ενώ στη συνέχεια μειώνεται σταδιακά μέχρι να μηδενιστεί. Το γεγονός αυτό μπορεί να παρατηρηθεί και με βάση τις καμπύλες αντίδρασης. Στην αρχή οι μεταβολές είναι απότομες, ενώ σταδιακά οι κλίσεις των καμπυλών μειώνονται και οι συγκεντρώσεις τείνουν σε μία ορισμένη τιμή που αντιστοιχούν στο τέλος της αντίδρασης.

Αν οι ποσότητες των αντιδρώντων δεν είναι σε στοιχειομετρική αναλογία (η αναλογία των αρχικών ποσοτήτων σε mol να είναι ίση με την αναλογία των αντίστοιχων συντελεστών στην αντίδραση), οι στοιχειομετρικοί υπολογισμοί βασίζονται στην ποσότητα του περιοριστικού αντιδρώντος (αναφέρεται και ως αντιδρών σε έλλειμμα).

Ένας πρακτικός τρόπος για την εύρεση του αντιδρώντος σε περίσσεια είναι ο εξής:
Για κάθε ένα αντιδρών σχηματίζουμε το κλάσμα της αρχικής ποσότητάς του προς το συντελεστή του στην αντίδραση. Όποιο αντιδρών δίνει το μεγαλύτερο κλάσμα θα είναι το αντιδρών σε περίσσεια. Π.χ. στη διπλανή περίπτωση, έχουμε:
SO_2: 8/2 = 4
O_2: 6/1 = 6 > 4 (σε περίσσεια)
Αν τα κλάσματα είναι ίσα τα δύο αντιδρώντα θα είναι σε στοιχειομετρική αναλογία!

Εφαρμογή 3

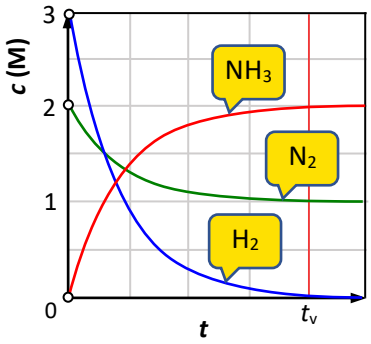
Σε δοχείο όγκου $V = 2$ L εισάγονται 4 mol $N_2(g)$ και 6 mol $H_2(g)$ και από $t = 0$ αρχίζει η διεξαγωγή της αντίδρασης: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$.

α) Ποιο είναι το περιοριστικό αντιδρών; Να κατασκευάσετε τον πίνακα της αντίδρασης.

β) Να κατασκευάσετε σε κοινό διάγραμμα τις καμπύλες της αντίδρασης για όλα τα αντιδρώντα και προϊόντα (σε Μ).

α) Το αντιδρών σε περίσσεια είναι το $N_2(g)$ ενώ αντιδρά όλη η ποσότητα του $H_2(g)$ το οποίο είναι επομένως το περιοριστικό αντιδρών:

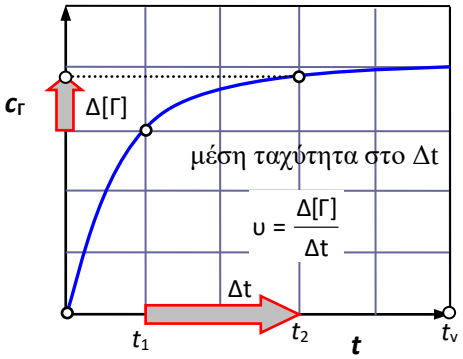
mol	$N_2(g)$ +	$3H_2(g) \rightarrow$	$2NH_3(g)$
Αρχικά ($t = 0$)	4	6	—
Μεταβολές	−2	−6	4
Τελικά (t_v)	2	—	4

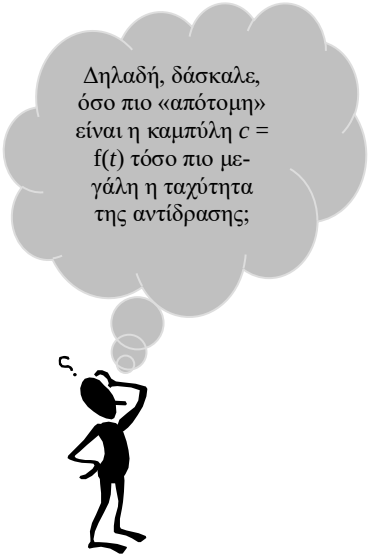


β) Οι καμπύλες αντίδρασης για τα αντιδρώντα και το προϊόν της αντίδρασης εμφανίζονται στο διπλανό σχήμα.

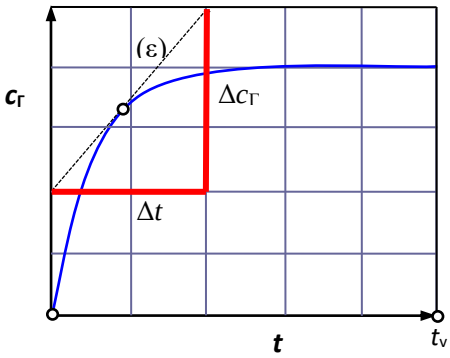
6. Γραφικός υπολογισμός της μέσης και της στιγμιαίας ταχύτητας

Με βάση την καμπύλη αντίδρασης, μπορούμε να υπολογίσουμε γραφικά τη μέση ταχύτητα σε κάποιο διάστημα Δt. Έστω π.χ. η αντίδραση: $A(g) + B(g) \rightarrow \Gamma(g) + \Delta(g)$. Η καμπύλη της αντίδρασης για το προϊόν Γ φαίνεται στο γράφημα που ακολουθεί. Στο ίδιο γράφημα εμφανίζεται και ο υπολογισμός της μέσης ταχύτητας για το διάστημα από t_1 σε t_2, γραφικά:





Η στιγμιαία ταχύτητα της αντίδρασης την οποιαδήποτε χρονική στιγμή t_1 προκύπτει από την καμπύλη της συγκέντρωσης - χρόνου με βάση την παρακάτω μαθηματική «τεχνική:

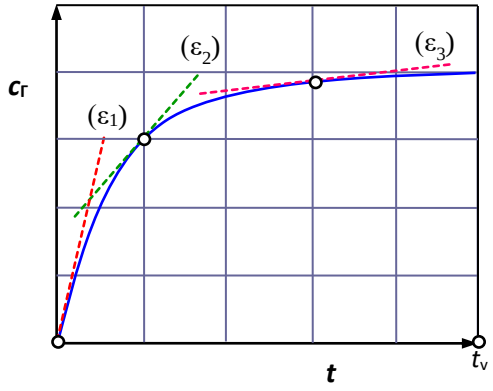


Δηλαδή, η στιγμιαία ταχύτητα της αντίδρασης τη στιγμή t_1 προκύπτει από την κλίση της εφαπτομένης ευθείας (ε) στην καμπύλη για $t = t_1$ και η οποία δίνεται από τη σχέση:

$\upsilon_{t_1} = \frac{\Delta c_\Gamma}{\Delta t}$ (δες το προηγούμενο σχήμα).

Στην πραγματικότητα, η κλίση της ευθείας δίνει το ρυθμό παραγωγής του προϊόντος Γ (υ_Γ) και ισούται με την ταχύτητα της αντίδρασης (υ) αν το προϊόν Γ έχει συντελεστή 1 στην εξίσωση της αντίδρασης. Σε διαφορετική περίπτωση θα ισχύει: $\upsilon = (1/\gamma)\upsilon_\Gamma$, όπου γ ο συντελεστής του προϊόντος Γ.

Η ταχύτητα δεν είναι σταθερή κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Γενικά, μειώνεται με την πάροδο του χρόνου διεξαγωγής της αντίδρασης, όπως φαίνεται και από τη μεταβολή στην κλίση της εφαπτομένης ευθείας στο σχήμα που ακολουθεί.



Βλέπε Μαθηματικά Γ' Λυκείου: Παράγωγος συνάρτησης!

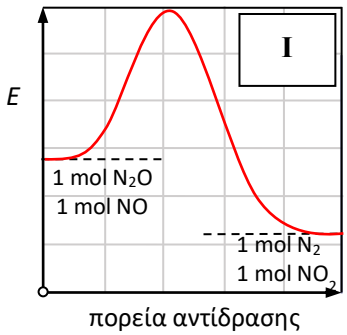
Η κλίση της (ε_1) αντιστοιχεί στην αρχική ταχύτητα της αντίδρασης. Στη συνέχεια, η κλίση της εφαπτομένης μειώνεται σταδιακά μέχρις ότου να μηδενιστεί στο τέλος της αντίδρασης.

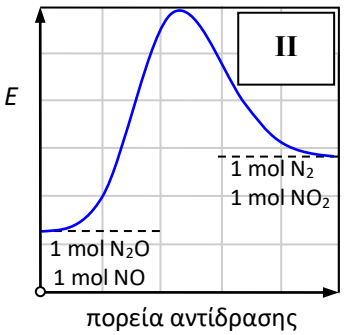
ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΣΚΗΣΕΩΝ

1. Η ενθαλπία της αντίδρασης, $N_2O(g) + NO(g) \rightarrow N_2(g) + NO_2(g)$**, είναι** $\Delta H = -139$ kJ**, ενώ η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης είναι** $E_a = 209$ kJ**.**

α) Να εξηγήσετε αν η αντίδραση είναι εξώθερμη ή ενδόθερμη.

β) Ποιο από τα διαγράμματα Ι ή ΙΙ που ακολουθούν περιγράφει τη (δυναμική) ενέργεια του συστήματος σε σχέση με την πορεία της αντίδρασης;





γ) Να υπολογίσετε την ενέργεια ενεργοποίησης (E_a**) της αντίδρασης:**

$N_2(g) + NO_2(g) \rightarrow N_2O(g) + NO(g)$

δ) Με κατάλληλη διαδικασία μεταβάλλουμε την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης:

$N_2O(g) + NO(g) \rightarrow N_2(g) + NO_2(g)$,

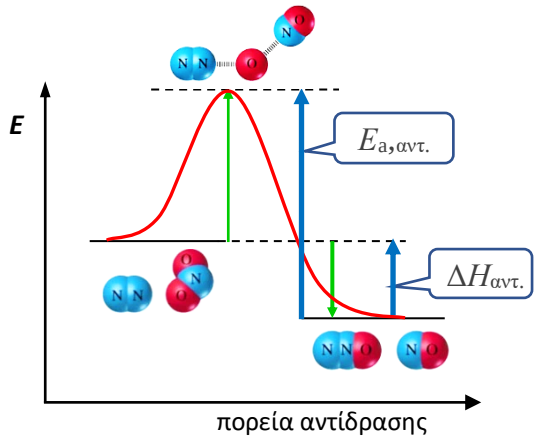
στην τιμή $E_a' = 150$ kJ**. Να εξηγήσετε πως θα μεταβληθεί η ταχύτητα της αντίδρασης.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Η αντίδραση, $N_2O(g) + NO(g) \rightarrow N_2(g) + NO_2(g)$, είναι εξώθερμη, γιατί $\Delta H < 0$.

β) Το διάγραμμα Ι, γιατί σε αυτό η ενθαλπία των προϊόντων είναι μικρότερη από την ενθαλπία των αντιδρώντων και επομένως $\Delta H < 0$. Το διάγραμμα ΙΙ αντιστοιχεί σε ενδόθερμη αντίδραση ($\Delta H > 0$).

γ) Όπως φαίνεται από το διάγραμμα που ακολουθεί, η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίστροφης αντίδρασης θα είναι: $E_{a,αντ.} = 209 + 139 = 348$ kJ.



δ) Εφόσον η ενέργεια ενεργοποίησης μειώθηκε, μειώθηκε επίσης το ενεργειακό φράγμα από τα αντιδρώντα στα προϊόντα και άρα η ταχύτητα της αντίδρασης θα αυξηθεί.

2. Η αντίδραση: $2A(g) + 3B(g) \rightarrow Γ(g) + 4Δ(g)$**, λαμβάνει χώρα σε δοχείο σταθερού όγκου και σε σταθερή θερμοκρασία. Αν οι αρχικές ποσότητες των αερίων Α και Β είναι ισομοριακές, ποιες από τις προτάσεις που ακολουθούν είναι σωστές και ποιες είναι λανθασμένες; Να αιτιολογήσετε τις επιλογές σας.**

α) Η συγκέντρωση του Β **αυξάνεται σε όλη τη διάρκεια της αντίδρασης.**

β) Η συγκέντρωση του Γ **αυξάνεται σε όλη τη διάρκεια της αντίδρασης.**

γ) Στο τέλος της αντίδρασης η συγκέντρωση του Α **μηδενίζεται.**

δ) Στο τέλος της αντίδρασης η συγκέντρωση του Β **μηδενίζεται.**

ε) Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης η πίεση παραμένει σταθερή.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Λανθασμένη. Το Β είναι αντιδρών και επομένως η συγκέντρωσή του με την πάροδο του χρόνου μειώνεται συνεχώς.

β) Σωστή. Το Γ είναι προϊόν και επομένως η συγκέντρωσή του αυξάνεται συνεχώς μέχρι να σταθεροποιηθεί στο τέλος της αντίδρασης.

γ) Λανθασμένη. Το αντιδρών Α είναι σε περίσσεια και στο τέλος της αντίδρασης παραμένει κάποια ποσότητά του χωρίς να αντιδράσει. Έτσι, αν n mol οι (ισομοριακές) ποσότητες των Α και Β θα έχουμε τον πίνακα που ακολουθεί:

mol	2Α(g)	+ 3Β(g)	→ Γ(g)	+ 4Δ(g)
Αρχικά (t = 0)	n	n	—	—
Μεταβολές	−2n/3	–n	n/3	4n/3
Τελικά (t_v)	n/3	—	n/3	4n/3

δ) Σωστή, όπως φαίνεται και από τον προηγούμενο πίνακα.

ε) Για το σύστημα των αερίων, ισχύει: $P \cdot V = n_{ολ} \cdot R \cdot T$, όπου $n_{ολ}$ ο συνολικός αριθμός mol των αερίων. Εφόσον, τα μεγέθη V, R και T διατηρούνται σταθερά, η πίεση θα μεταβληθεί όπως μεταβάλλεται τα $n_{ολ}$. Παρατηρούμε ότι το άθροισμα των συντελεστών των (αερίων) αντιδρώντων είναι ίσο με το άθροισμα των συντελεστών των (αερίων) προϊόντων. Δηλαδή, όταν αντιδράσουν 2 mol Α με 3 mol Β (συνολικά 5 mol), παράγονται 1 mol Γ και 4 mol Δ (συνολικά 5 mol). Αυτό σημαίνει ότι κατά τη διάρκεια της αντίδρασης ο συνολικός αριθμός mol δεν μεταβάλλεται και επομένως δεν μεταβάλλεται και η πίεση στο δοχείο.

3. Για την αντίδραση, $4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$**, σε κάποιο χρονικό διάστημα** Δt **η** NH_3 **καταναλώθηκε με ρυθμό** $0{,}5\ M \cdot s^{-1}$**. Να υπολογιστούν:**
α) Η μέση ταχύτητα της αντίδρασης στο χρονικό διάστημα Δt**.**
β) Ο ρυθμός σχηματισμού του H_2O **στο χρονικό διάστημα** Δt**.**

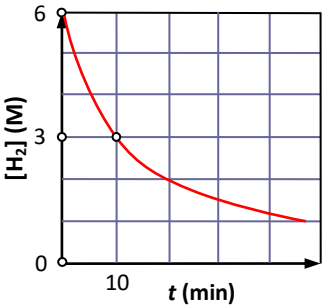
ΑΠΑΝΤΗΣΗ
α) Η ταχύτητα της αντίδρασης και ο ρυθμός μείωσης της συγκέντρωσης της NH_3 δίνονται, αντίστοιχα, από τις σχέσεις:

$$\upsilon_{NH_3} = -\frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t}\ ,\ \upsilon = -\frac{1}{4}\frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t}$$

$$\upsilon = -\frac{1}{4}\frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t} = \frac{1}{4}\cdot\upsilon_{NH_3} = 0{,}125\ M\cdot s^{-1}$$

β) $$\upsilon = \frac{1}{6}\frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t},\ \upsilon = \frac{1}{6}\upsilon_{H_2O},\ \upsilon_{H_2O} = 6\cdot\upsilon = 0{,}75\ M\cdot s^{-1}$$

4. Δίνεται η αντίδραση: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$**, που λαμβάνει χώρα σε δοχείο σταθερού όγκου και υπό σταθερή θερμοκρασία. Η διπλανή γραφική παράσταση απεικονίζει τη συγκέντρωση του** $H_2(g)$**, σε συνάρτηση με τον χρόνο, κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.**



α) Να υπολογίσετε τη μέση ταχύτητα της αντίδρασης για το χρονικό διάστημα 0 **έως** 10 min **καθώς και το ρυθμό παραγωγής της** $NH_3(g)$**, σε** $M\cdot min^{-1}$**.**
β) Να υπολογίσετε τη συγκέντρωση της $NH_3(g)$ **τη χρονική στιγμή** t = 10 min**.**
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

ΛΥΣΗ
α) Η ταχύτητα της αντίδρασης δίνεται από τη σχέση:

$$\upsilon = -\frac{\Delta[N_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{3}\cdot\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\cdot\frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t}$$

Από τη σχέση αυτή έχουμε: $\upsilon = -\frac{1}{3}\cdot\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{3}\cdot\frac{3-6}{10-0} = 0{,}1\ M\cdot min^{-1}$

Με βάση τους συντελεστές της αντίδρασης, προκύπτει: $\upsilon_{NH_3} = 2\cdot\upsilon = 0{,}2\ \text{M}\cdot\text{min}^{-1}$

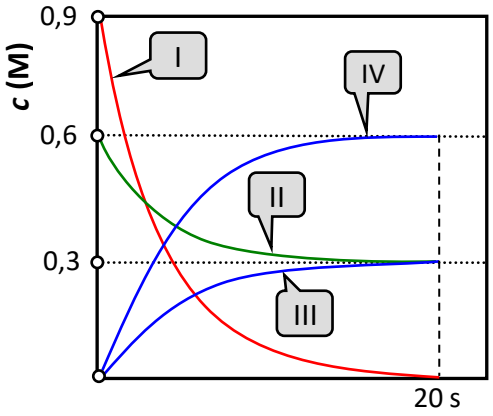
β) Κατασκευάζουμε τον πίνακα της αντίδρασης σε συγκεντρώσεις (M), από $t = 0$ μέχρι $t = 10$ min, θεωρώντας x (M) την άγνωστη αρχική συγκέντρωση του N_2:

mol/L	**$N_2(g)$ + $3H_2(g)$ → $2NH_3(g)$**		
Αρχικά ($t = 0$)	x	6	—
Μεταβολές	–1	–3	2
$t = 10$ min	x – 1	3	2

Από τον πίνακα αυτό φαίνεται ότι όταν έχουν αντιδράσει 3 mol/L H_2 θα έχουν παραχθεί 2 mol/L NH_3 και επομένως τη χρονική στιγμή $t = 10$ min θα ισχύει: $[NH_3] = 2$ M.

5. Οι καμπύλες αντίδρασης των σωμάτων που συμμετέχουν στην αντίδραση,

$$A(g) + 3B(g) \rightarrow 2\Gamma(g) + \Delta(g),$$



εμφανίζονται στο διπλανό σχήμα. Η αντίδραση ολοκληρώνεται τη χρονική στιγμή $t = 20$ s**.**

α) Να αντιστοιχήσετε τις καμπύλες I-IV στα σώματα A, B, Γ **και** Δ**.**

β) Ποιες είναι οι συγκεντρώσεις των σωμάτων μετά το τέλος της αντίδρασης;

γ) Ποια είναι η μέση ταχύτητα της αντίδρασης για το διάστημα 0 - 20 s**;**

δ) Ποιοι είναι οι ρυθμοί κατανάλωσης των αντιδρώντων A **και** B **και ποιοι οι ρυθμοί παραγωγής των προϊόντων** Γ **και** Δ **για το διάστημα** 0 - 20 s**;**

ε) Ποια είναι η ταχύτητα της αντίδρασης τη στιγμή $t = 20$ s**;**

ΛΥΣΗ

α) Οι καμπύλες I και II αντιστοιχούν σε αντιδρώντα, καθώς σε αυτές οι συγκεντρώσεις μειώνονται με την πάροδο του χρόνου. Οι καμπύλες III και IV αντιστοιχούν στα προϊόντα, καθώς οι συγκεντρώσεις τους αυξάνονται. Μάλιστα, η καμπύλη I παρουσιάζει τριπλάσια μεταβολή συγκέντρωσης (από 0,9 M σε 0) σε σχέση με τη καμπύλη II (από 0,6 M σε 0,3 M), προφανώς γιατί η καμπύλη I αντιστοιχεί σε αντιδρών με τριπλάσιο συντελεστή. Έτσι, η καμπύλη I αντιστοιχεί στο B και η καμπύλη II στο A. Με ανάλογο τρόπο προκύπτει ότι οι καμπύλες IV και III αντιστοιχούν στα προϊόντα Γ και Δ, αντίστοιχα.

β) Από το διάγραμμα που δίνεται βλέπουμε ότι οι συγκεντρώσεις όλων των σωμάτων για $t = t_v$, είναι: [B] = 0, [A] = 0,3 M, [Γ] = 0,6 M, [Δ] = 0,3 M.

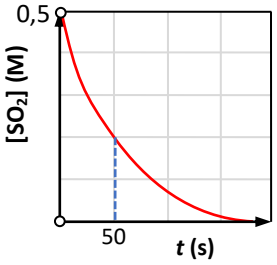
γ) $$\upsilon = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{(0{,}3 - 0{,}6)\ \text{M}}{20\ \text{s}} = 0{,}015\ \text{M}\cdot\text{s}^{-1}$$

δ) $\upsilon_A = \upsilon = 0{,}015\ \text{M}\cdot\text{s}^{-1}$, $\upsilon_B = 3\upsilon = 0{,}045\ \text{M}\cdot\text{s}^{-1}$, $\upsilon_\Gamma = 2\upsilon = 0{,}03\ \text{M}\cdot\text{s}^{-1}$, $\upsilon_\Delta = \upsilon = 0{,}015\ \text{M}\cdot\text{s}^{-1}$.

ε) Η στιγμή $t = 20$ s αντιστοιχεί στο τέλος της αντίδρασης, οπότε $\upsilon = 0$.

6. Σε δοχείο σταθερού όγκου (*V*) εισάγονται ποσότητες $SO_2(g)$ **και** $O_2(g)$ **και από** $t = 0$ **διεξάγεται η αντίδραση:**

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2SO_3(g)$$



Η συγκέντρωση του SO_2 **σε συνάρτηση με το χρόνο δίνεται στο διπλανό διάγραμμα.**

α) Αν τη χρονική στιγμή $t = 50$ s **ισχύει:** $[SO_2] = 0,2$ M**, τι από τα παρακάτω ισχύει για τη** $[SO_3]$ **τη χρονική στιγμή** $t = 100$ s**;**

Α) $[SO_3] = 0,6$ M **Β)** $[SO_3] = 1$ M

Γ) $[SO_3] < 0,6$ M **Δ)** $[SO_3] > 0,6$ M

β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

γ) i. Να υπολογίσετε την ταχύτητα της αντίδρασης το χρονικό διάστημα 0-50 s**.**

ii. Να συγκρίνετε την ταχύτητα της αντίδρασης από την έναρξή της μέχρι την ολοκλήρωσή της με την αρχική ταχύτητα υ_0 **της αντίδρασης (μεγαλύτερη, μικρότερη, ίση). Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.**

ΛΥΣΗ

α) Επιλογή Γ.

β) Παρατηρούμε ότι τα πρώτα 50 s η μεταβολή της $[SO_2(g)]$ είναι 0,3 M και επομένως η $[SO_3(g)]$ την ίδια χρονική στιγμή θα είναι επίσης 0,3 M. Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα η ταχύτητα της αντίδρασης μειώνεται με την πάροδο του χρόνου και επομένως στο χρονικό διάστημα 50 s - 100 s η μεταβολή της $[SO_2(g)]$ θα είναι μικρότερη από 0,3 M και άρα η αύξηση της $[SO_3(g)]$ στο ίδιο διάστημα θα είναι μικρότερη από 0,3 M. Έτσι η $[SO_3(g)]$ τη χρονική στιγμή $t = 100$ s θα είναι μικρότερη από 0,6 M.

γ) i. $$\upsilon = -\frac{\Delta[SO_2]}{2\Delta t} = -\frac{[SO_2]_{\tau\epsilon\lambda} - [SO_2]_{\alpha\rho\chi}}{2\Delta t} = \frac{0,3}{2 \cdot 50} = 3 \cdot 10^{-3}\ M \cdot s^{-1}$$

ii. Όπως είπαμε, η ταχύτητα της αντίδρασης μειώνεται με την πάροδο του χρόνου και επομένως η μεγαλύτερη ταχύτητα της αντίδρασης θα αντιστοιχεί για $t = 0$. Έτσι θα ισχύει: $\upsilon_0 > \upsilon(0 \rightarrow t_v)$.

7. Σε δοχείο σταθερού όγκου 1 L **εισάγουμε** 0,6 mol NO **και** 0,6 mol O_2**. Θερμαίνουμε το μίγμα σε κατάλληλη θερμοκρασία, οπότε αρχίζει η αντίδραση:**

$$2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$$

Κατά διάρκεια της αντίδρασης η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή, ενώ η πίεση στο δοχείο ελαττώνεται και σταθεροποιείται μετά από χρόνο $t_v = 2$ min**.**

α) Να εξηγήσετε που οφείλεται η μεταβολή στην τιμή της πίεσης.

β) Να προσδιορίσετε τη σύσταση του μίγματος (σε mol) των αερίων που υπάρχουν στο δοχείο μετά τη σταθεροποίηση της πίεσης.

γ) Να υπολογίσετε το μέσο ρυθμό κατανάλωσης του NO**, καθώς και τη μέση ταχύτητα της αντίδρασης σε όλη τη διάρκειά της.**

ΛΥΣΗ

α) Με την πάροδο του χρόνου ο συνολικός αριθμός mol των αερίων στο δοχείο μειώνεται, καθώς σε κάθε 3 mol αντιδρώντων (συνολικά) αντιστοιχούν 2 mol προϊόντων.

Εφ' όσον τα μεγέθη V και T διατηρούνται σταθερά, η συνεχής μείωση του συνολικού αριθμού mol θα επιφέρει τη συνεχή μείωση της πίεσης (από την καταστατική εξίσωση των αερίων, $P_{ολ}\cdot V = n_{ολ}\cdot R\cdot T$). Μετά το τέλος της αντίδρασης, παύει πια η μείωση του αριθμού των mol των αερίων και επομένως από εκεί και πέρα η ολική πίεση παραμένει σταθερή.

β) Καταστρώνουμε τον πίνακα για της παραπάνω αντίδραση:

mol	**2NO(g)**	**+ O_2(g)**	**→ $2NO_2$(g)**
Αρχικά ($t = 0$)	0,6	0,6	—
Μεταβολές	−0,6	−0,3	0,6
Τελικά (t_v)	—	0,3	0,6

γ) Ο μέσος ρυθμός κατανάλωσης του NO υπολογίζεται ως εξής:

$$\upsilon_{NO} = -\frac{\Delta[NO]}{\Delta t} = -\frac{[NO]_{τελ} - [NO]_{αρχ}}{2-0} = -\frac{0-0,6}{2} = 0,3\ M\cdot min^{-1}.$$

Για τη μέση ταχύτητα της αντίδρασης έχουμε: $\upsilon = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[NO]}{\Delta t} = 0,15\ M\cdot min^{-1}$

8. Σε δοχείο όγκου $V = 2$ L **στους** θ^oC **εισάγονται** 6 mol Α **και** 3 mol Β**, οπότε κάτω από κατάλληλες συνθήκες διεξάγεται η αντίδραση:**

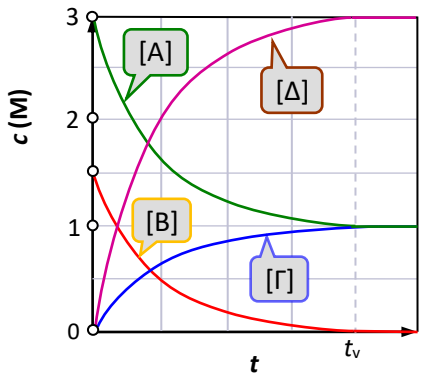
$$4A(g) + 3B(g) \rightarrow 2Γ(g) + 6Δ(g)$$

α) Να κατασκευάσετε τις καμπύλες τις αντίδρασης για τα συστατικά Α, Β, Γ **και** Δ.
β) Σε κάποια στιγμή t_1 **ο ρυθμός αύξησης της** [Γ] **είναι** $0,32\ M\cdot min^{-1}$**. Να υπολογιστούν τη στιγμή** t_1**:**
i. Η ταχύτητα της αντίδρασης.
ii. Ο ρυθμός μείωσης της συγκέντρωσης του συστατικού Α.
γ) Τη χρονική στιγμή $t_2 = 2$ min **η ποσότητα του** Γ **στο δοχείο είναι ίση με** 1,8 mol. **Ποια η μέση τιμή της ταχύτητας της αντίδρασης για το χρονικό διάστημα** $0 \rightarrow t_2$**;**

ΛΥΣΗ

α)

mol	**4A(g)**	**+ 3B(g)**	**→ 2Γ(g)**	**+ 6Δ(g)**
Αρχικά ($t = 0$)	6	3	—	—
Μεταβολές	–4	–3	2	6
Τελικά (t_v)	2	—	2	6



β) $$\upsilon = -\frac{1}{4}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{3}\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[\Gamma]}{\Delta t} = \frac{1}{6}\frac{\Delta[\Delta]}{\Delta t}$$

Από τον παραπάνω ορισμό προκύπτουν:

i. $$2\upsilon = \frac{\Delta[\Gamma]}{\Delta t} = \upsilon_\Gamma,\ \upsilon = \frac{\upsilon_\Gamma}{2} = 0{,}16\ \text{M}\cdot\text{min}^{-1}$$

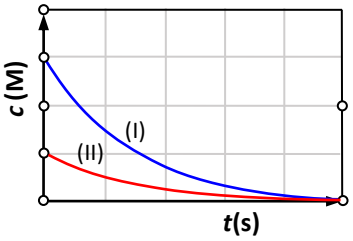
ii. $$\upsilon_A = 4\upsilon = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = 0{,}64\ \text{M}\cdot\text{min}^{-1}$$

γ)

mol	**4Α(g)**	**+ 3Β(g)**	**→ 2Γ(g)**	**+ 6Δ(g)**
Αρχικά ($t = 0$)	6	3	—	—
Μεταβολές	−3,6	−2,7	1,8	5,4
Τελικά (t_2)	2,4	0,3	1,8	5,4

$$\upsilon = \frac{1}{2}\frac{\Delta[\Gamma]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\cdot\frac{[\Gamma]_{\tau\varepsilon\lambda} - [\Gamma]_{\alpha\rho\chi}}{t_2} = \frac{1}{2}\cdot\frac{0{,}9 - 0}{2} = 0{,}225\ \text{M}\cdot\text{min}^{-1}$$

9. Σε κατάλληλες συνθήκες το $Cl_2(g)$ αντιδρά πλήρως με το $I_2(g)$ και παράγεται ένα και μοναδικό αέριο (X). Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης οι μεταβολές στις συγκεντρώσεις των δύο αερίων $Cl_2(g)$ και $I_2(g)$ αποδίδονται από τις καμπύλες (I) και (II), αντίστοιχα, στο διπλανό σχήμα.



α) Ποιος μπορεί να είναι ο τύπος του αερίου (X);

1. $ICl(g)$ **2.** $I_3Cl(g)$ **3.** $I_5Cl_2(g)$ **4.** $ICl_3(g)$

β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Επιλογή 4.

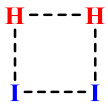
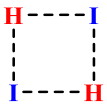
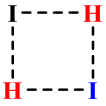
β) Από τις δύο καμπύλες (I) και (II) προκύπτει ότι τα δύο αέρια $Cl_2(g)$ και $I_2(g)$ αντιδρούν με αναλογία mol 3:1, αντίστοιχα και επομένως ο συντελεστής του Cl_2 είναι 3πλάσιος από το συντελεστή του I_2. Άρα, με βάση τις επιλογές η αντίδραση είναι:

$$I_2(g) + 3Cl_2(g) \rightarrow 2ICl_3(g)$$

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

10.1. Το αντικείμενο μελέτης της χημικής κινητικής είναι:
Α) οι ταχύτητες των χημικών αντιδράσεων
Β) οι παράγοντες που επηρεάζουν τις ταχύτητες των χημικών αντιδράσεων
Γ) οι μηχανισμοί με τους οποίους πραγματοποιούνται οι χημικές αντιδράσεις
Δ) όλα τα παραπάνω

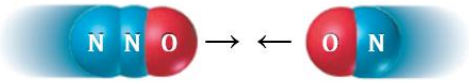
10.2. Ένα μόριο $H_2(g)$ και ένα μόριο $I_2(g)$ συγκρούονται με την κατάλληλη ενέργεια και το σωστό προσανατολισμό προς σχηματισμό του ενεργοποιημένου συμπλόκου και στη συνέχεια το σχηματισμό δύο μορίων HI(g), σύμφωνα με την εξίσωση: $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g)$. Ποιο από τα παρακάτω μπορεί να είναι το ενεργοποιημένο σύμπλοκο της αντίδρασης;

Α) 
Β) 
Γ) 
Δ)

10.3. Για την αντίδραση που ακολουθεί,

$$N_2O(g) + NO(g) \rightarrow N_2(g) + NO_2(g),$$

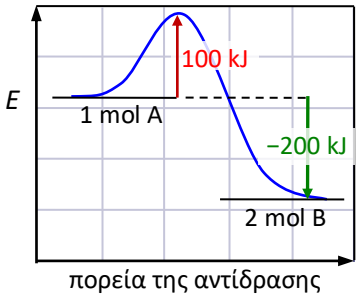
ποια-ες από τις παρακάτω συγκρούσεις έχει το σωστό προσανατολισμό; Στο NO_2 το άτομο του N ενώνεται με δύο άτομα O.

I. 
II. 
III. 

Α) Μόνο η σύγκρουση I
Β) Μόνο η σύγκρουση II
Γ) Η σύγκρουση II και η σύγκρουση III
Δ) Η σύγκρουση I και η σύγκρουση III

10.4. Η ενέργεια ενεργοποίησης (E_a):
Α) εμφανίζεται τόσο στις ενδόθερμες όσο και στις εξώθερμες αντιδράσεις
Β) εμφανίζεται μόνο στις ενδόθερμες αντιδράσεις
Γ) είναι θετική στις ενδόθερμες αντιδράσεις και αρνητική στις εξώθερμες
Δ) είναι αρνητική στις ενδόθερμες αντιδράσεις και θετική στις εξώθερμες

10.5. Για την αντίδραση που περιγράφεται από την εξίσωση, $A(g) \rightarrow 2B(g)$, αντιστοιχεί το ενεργειακό διάγραμμα που ακολουθεί. Για την αντίδραση, $2B(g) \rightarrow A(g)$, η τιμή της ενθαλπίας της αντίδρασης (ΔH) και η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης (E_a) είναι, αντίστοιχα:



Α) −200 και 100 kJ
Β) 200 και 300 kJ
Γ) 200 και −300 kJ
Δ) −200 και 0 kJ

10.6. Σύμφωνα με τη θεωρία της μεταβατικής κατάστασης, τα αντιδρώντα μόρια κατά τη σύγκρουσή τους απορροφούν την ενέργεια ενεργοποίησης E_a και σχηματίζουν ένα ασταθές σωματίδιο υψηλής ενέργειας, που αναφέρεται ως:
Α) προσανατολισμένο σύμπλοκο
Β) ενεργοποιημένο σύμπλοκο
Γ) ενεργοποιημένο μόριο
Δ) μεταβατικό ενδιάμεσο

10.7. Ποιο από τα παρακάτω μεγέθη που αντιστοιχούν στην αντίδραση $A(g) \rightarrow B(g)$ μπορεί να πάρει και αρνητικές τιμές;
Α) Η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης
Β) Η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίστροφης αντίδρασης, $B(g) \rightarrow A(g)$
Γ) Η ταχύτητα της αντίδρασης
Δ) Η ενθαλπία της αντίδρασης

10.8. Σε δοχείο εισάγονται ισομοριακές ποσότητες από τις αέριες ουσίες Α και Β, οπότε πραγματοποιείται η αντίδραση:

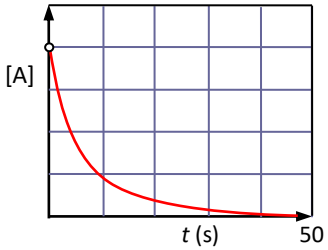
$$A(g) + 2B(g) \rightarrow \Gamma(g)$$

Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης αυτής:
Α) η συγκέντρωση του Α και η συγκέντρωση του Β μειώνονται με τον ίδιο ρυθμό
Β) η συγκέντρωση του Γ αυξάνεται με σταθερό ρυθμό
Γ) η συγκέντρωση του Β ελαττώνεται με διπλάσιο ρυθμό από τη συγκέντρωση του Α
Δ) η συγκέντρωση του Α ελαττώνεται με φθίνοντα ρυθμό και τελικά μηδενίζεται

10.9. Για την αντίδραση,

$$A(g) \rightarrow 2B(g) + \Gamma(g),$$

η [A(g)] σε συνάρτηση με το χρόνο παριστάνεται στο διπλανό διάγραμμα. Ποια από τις ταχύτητες που ακολουθούν είναι η μεγαλύτερη;



Α) Η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης
Β) Η μέση ταχύτητα της αντίδρασης
Γ) Η τελική ταχύτητα της αντίδρασης
Δ) Η ταχύτητα όταν η [A] έχει υποδιπλασιαστεί

10.10. Το N_2O_4 μετατρέπεται σε NO_2 σύμφωνα με τη χημική εξίσωση: $N_2O_4(g) \rightarrow 2NO_2(g)$. Τη χρονική στιγμή t ο ρυθμός μεταβολής της $[N_2O_4]$ είναι x_1, ενώ ο ρυθμός μεταβολής της $[NO_2]$ είναι x_2. Ο λόγος (x_1/x_2) είναι ίσος με:

Α) $\frac{1}{2}$ Β) $-\frac{1}{2}$ Γ) 2 Δ) −2 [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

10.11. Για την αντίδραση, $2\mathbf{A(s)} + B(g) \rightarrow \Gamma(g) + 3\Delta(g)$, ποια από τις εκφράσεις που ακολουθούν δεν είναι σωστή;

Α) $\upsilon = \frac{\Delta[\Delta]}{3\Delta t}$ Β) $\upsilon_B = \frac{\upsilon_\Delta}{3}$ Γ) $\upsilon = -\frac{\Delta[A]}{2\Delta t}$ Δ) $\upsilon_\Delta = 3\cdot\upsilon_\Gamma$

10.12. Δίνεται η αντίδραση με την εξίσωση που ακολουθεί.

$\alpha A(g) + \beta B(g) \rightarrow 2\Gamma(g)$

Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης η ταχύτητα κατανάλωσης του Α είναι τριπλάσια από την ταχύτητα κατανάλωσης του Β, ενώ η ταχύτητα σχηματισμού του Γ είναι διπλάσια από την ταχύτητα κατανάλωσης του Β. Με βάση τα δεδομένα αυτά, οι συντελεστές α και β των σωμάτων Α(g) και Β(g) είναι αντίστοιχα ίσοι με:

Α) 3 και 1 Β) 1 και 3 Γ) 3 και 2 Δ) 2 και 3

10.13. Σε κάποια χρονική στιγμή t κατά τη διάρκεια διεξαγωγής της αντίδρασης, $2NO_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2NO_2Cl(g)$, ισχύει: $-d[Cl_2]/dt = 0{,}10\ M\cdot s^{-1}$. Την ίδια χρονική στιγμή (t), ποια θα είναι η τιμή της παράστασης: $d[NO_2Cl]/dt$;

Α) $0{,}20\ M\cdot s^{-1}$ Β) $-0{,}20\ M\cdot s^{-1}$
Γ) $0{,}10\ M\cdot s^{-1}$ Δ) 0,050 M/s

10.14. Να χαρακτηρίσετε τις προτάσεις που ακολουθούν ως σωστές ή λανθασμένες. Να εξηγήσετε τις απαντήσεις σας.

α) Σε μία αντίδραση ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης ενός προϊόντος αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου.

β) Οι ταχύτητες των χημικών αντιδράσεων σε όλη τη διάρκειά τους παραμένουν σταθερές.

γ) Για τον υπολογισμό της μέσης ταχύτητας της αντίδρασης, $\alpha A(g) + \beta B(g) \rightarrow \gamma\Gamma(g)$, πρέπει να γνωρίζουμε τη μεταβολή της συγκέντρωσης ενός συστατικού, αντιδρώντος ή προϊόντος, σε ένα θεωρούμενο χρονικό διάστημα, καθώς και το συντελεστή του συστατικού αυτού.

δ) Οι εξώθερμες αντιδράσεις πραγματοποιούνται ταχύτερα από τις ενδόθερμες. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

10.15. Για την αντίδραση, $2NO_2(g) \rightarrow 2NO(g) + O_2(g)$, έχουμε τα εξής δεδομένα: $\Delta H = 115$ kJ και $E_a = 264$ kJ.

α) Να χαρακτηρίσετε την αντίδραση ως εξώθερμη ή ενδόθερμη. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

β) Να κατασκευάσετε το ενεργειακό διάγραμμα της αντίδρασης σαν συνάρτηση της πορείας της αντίδρασης σημειώνοντας την ΔH καθώς και την E_a.

γ) Ποια η τιμή της ενθαλπίας και ποια η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης για την αντίστροφη αντίδραση,

$2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$

δ) Ποιος ο ορισμός της μέσης ταχύτητας για την αντίδραση:

$2NO_2(g) \rightarrow 2NO(g) + O_2(g)$;

10.16. Σε δοχείο σταθερού όγκου που βρίσκεται σε σταθερή θερμοκρασία εισάγουμε ισομοριακές ποσότητες των αερίων Α και Β που αντιδρούν μεταξύ τους, σύμφωνα με την εξίσωση: $A(g) + 2B(g) \rightarrow \Gamma(g) + 3\Delta(g)$. Με βάση τα δεδομένα αυτά, ποιες από τις επόμενες προτάσεις είναι σωστές και ποιες όχι; Να αιτιολογήσετε τις απαντήσεις σας.

α) Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης η [Β] αυξάνεται με διπλάσιο ρυθμό σε σχέση με τη [Α].

β) Η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται συνεχώς.

γ) Στο τέλος της αντίδρασης η [Α] μηδενίζεται.

δ) Στο τέλος της αντίδρασης η [Β] μηδενίζεται.

ε) Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης η πίεση αυξάνεται συνεχώς μέχρι που σταθεροποιείται από κάποια χρονική στιγμή και μετά.

10.17. Το διοξείδιο του άνθρακα είναι ένα από τα αέρια του θερμοκηπίου. Μία τσιμεντοβιομηχανία παράγει καθημερινά $4{,}2\cdot10^5$ kg τσιμέντο τύπου Portland που αποτελείται από CaO(s) σε ποσοστό (200/3)% w/w. Το CaO(s) προκύπτει από ασβεστόλιθο, σύμφωνα με την αντίδραση:

$\mathbf{CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s)} + CO_2(g)$

α) Με ποιο ρυθμό επιβαρύνεται το περιβάλλον σε $CO_2(g)$ από την παραπάνω παραγωγική δραστηριότητα;

1. $5\cdot10^9$ mol $CO_2(g)$ ανά ημέρα
2. $1{,}5\cdot10^6$ mol $CO_2(g)$ ανά ημέρα
3. $1{,}12\cdot10^5\ m^3$ $CO_2(g)$ ανά ημέρα, μετρημένα σε STP
4. 10^5 L $CO_2(g)$ ανά ημέρα, μετρημένα σε STP

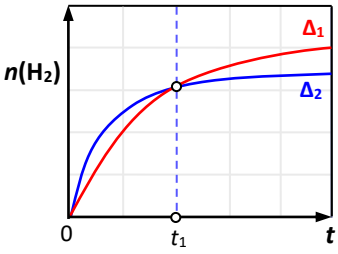
β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

10.18. Δίνεται η αντίδραση που ακολουθεί.

$Zn(s) + 2HCl(aq) \rightarrow ZnCl_2(aq) + H_2(g)$

– Σε 800 mL διαλύματος HCl(aq) 0,3 M (Δ_1) προσθέτουμε περίσσεια Zn(s).

– Σε 400 mL διαλύματος HCl(aq) 0,5 M (Δ_2) προσθέτουμε περίσσεια Zn(s).



Η ποσότητα του H_2 που παράγεται αποδίδεται στα δύο παρακάτω διαγράμματα. Ο λόγος των μέσων ταχυτήτων, $\upsilon_1 : \upsilon_2$, στο χρονικό διάστημα 0 έως t_1 είναι ίσος με:

i) 1:1 ii) 1:2 iii) 2:1

α) Να επιλέξετε το σωστό.

β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

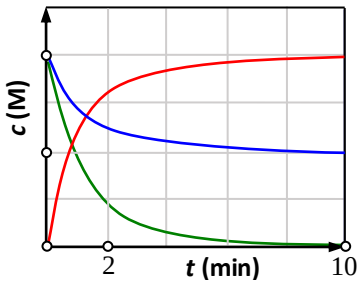
10.19. Η εισαγωγή ακόμη και ενός μικροσκοπικού σπινθήρα σε ένα αέριο μίγμα $H_2(g)$ και $O_2(g)$ οδηγεί σε μία ισχυρά εξώθερμη και εκρηκτική αντίδραση που παράγει $H_2O(g)$.

α) Να γράψετε την εξίσωση της αντίδρασης και να σημειώσετε αν $\Delta H > 0$ ή $\Delta H < 0$.

β) Να συγκρίνετε το ρυθμό κατανάλωσης του O_2 (υ_1) με το ρυθμό παραγωγής των υδρατμών (υ_2).

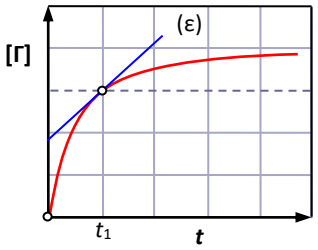
γ) Χωρίς σπινθήρα, το μίγμα παραμένει αναλλοίωτο. Πως εξηγείται το γεγονός αυτό;.

10.20. Σε δοχείο σταθερού όγκου V εισάγονται ποσότητες των ενώσεων Α(g) και Β(g) και διεξάγεται υπό σταθερή θερμοκρασία η αντίδραση: $A(g) + \mu B(g) \rightarrow \lambda\Gamma(g) + \mathbf{\Delta(s)}$.



Οι καμπύλες αντίδρασης για τρία από τα 4 σώματα που σχετίζονται με την αντίδραση δίνονται στο διπλανό γράφημα.
α) Να προσδιοριστούν οι τιμές των ακέραιων συντελεστών μ και λ των σωμάτων Β(g) και Γ(g), αντίστοιχα.
β) Να εξηγήσετε αν η πίεση κατά τη διάρκεια της αντίδρασης αυξάνεται, μειώνεται ή μένει σταθερή.
γ) Κατά τη διάρκεια των δύο πρώτων λεπτών της αντίδρασης εκλύεται ποσό θερμότητας ίσο με α kJ, ενώ τα επόμενα δύο λεπτά εκλύεται ποσό θερμότητας ίσο με β kJ. Να συγκρίνετε την τιμή α με την τιμή β (μεγαλύτερη, μικρότερη, ίση). Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

10.21. Σε δοχείο σταθερού όγκου *V* διεξάγεται η αντίδραση: $A(g) + B(g) \rightarrow 2\Gamma(g)$, υπό σταθερή θερμοκρασία *T*. Η συγκέντρωση του Γ(g) με το χρόνο δίνεται στο διπλανό διάγραμμα. Αν τη χρονική στιγμή t_1 η κλίση της ευθείας (ε) είναι ίση με λ, τότε η στιγμιαία ταχύτητα της αντίδρασης (υ_1) τη χρονική στιγμή t_1 είναι:



Α) $\upsilon_1 = \lambda$ Β) $\upsilon_1 = \lambda/2$ Γ) $\upsilon_1 = \varepsilon\varphi\lambda$ Δ) $\upsilon_1 = 2\lambda$
Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

10.22. Δείγματα Mg(s) εισάγονται σε διαλύματα HCl(aq) ίδιου όγκου και παρατηρείται πλήρης διάλυση του Mg(s) με ταυτόχρονη παραγωγή $H_2(g)$ σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\mathbf{Mg(s)} + 2HCl(aq) \rightarrow MgCl_2(aq) + H_2(g)$$

Σε 4 από τα πειράματα αυτά πήραμε τα αποτελέσματα που εμφανίζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πείραμα	Μάζα του Mg που αντέδρασε (σε g)	Χρόνος αντίδρασης (min)
I	0,2	1
II	2,0	5
III	4,0	10
IV	4,0	20

α) Με ανάλυση των παραπάνω δεδομένων προκύπτει ότι:
1. Η μέση ταχύτητα της αντίδρασης στο πείραμα I είναι μεγαλύτερη από αυτή στο πείραμα II
2. Η ποσότητα του εκλυόμενου $H_2(g)$ στο πείραμα II είναι μεγαλύτερη από αυτή στο πείραμα IV
3. Η μέση ταχύτητα της αντίδρασης στο πείραμα III είναι ίση με τη μέση ταχύτητα της αντίδρασης στο πείραμα IV
4. Η μέση ταχύτητα της αντίδρασης στο πείραμα IV είναι η μισή της μέσης ταχύτητας της αντίδρασης στο πείραμα II
5. Η ποσότητα του εκλυόμενου $H_2(g)$ στο πείραμα III είναι μικρότερη σε σχέση με αυτή στο πείραμα IV
β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

Προβλήματα

10.23. Σε δοχείο 2 L εισάγονται 400 g $CaCO_3(s)$ σε θερμοκρασία Τ και από $t = 0$ διεξάγεται η αντίδραση:

$$\mathbf{CaCO_3(s)} \rightarrow \mathbf{CaO(s)} + CO_2(g)$$

Τη χρονική στιγμή $t = 5$ min η μάζα των στερεών είναι ίση με 312 g. Να υπολογίσετε το ρυθμό παραγωγής του CO_2 σε $M \cdot min^{-1}$ για το χρονικό διάστημα 0-5 min.

10.24. Σε δοχείο 500 mL εισάγονται 0,3 mol $N_2O_5(g)$ και από $t = 0$ ξεκινά η αντίδραση: $2N_2O_5(g) \rightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$. Τη χρονική στιγμή $t = 10$ s βρέθηκε ότι η ποσότητα του $N_2O_5(g)$ έχει υποδιπλασιαστεί.
α) Για το χρονικό διάστημα από $t = 0$ μέχρι $t = 10$ s, να υπολογιστούν:
i. Η μέση ταχύτητα της αντίδρασης.
ii. Η μέση ταχύτητα κατανάλωσης του $N_2O_5(g)$ καθώς και οι μέσες ταχύτητες σχηματισμού του $NO_2(g)$ και του $O_2(g)$.
β) Να υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις των 3 συστατικών στο τέλος της αντίδρασης.

10.25. Σε μία φιάλη περιέχεται διάλυμα HCl(aq) 2 M. Στο διάλυμα προστίθεται ποσότητα Zn(s) και από $t = 0$ αρχίζει η διεξαγωγή της αντίδρασης:

$$\mathbf{Zn(s)} + 2HCl(aq) \rightarrow ZnCl_2(aq) + H_2(g)$$

Κατά τη διάρκεια των 2 πρώτων λεπτών της αντίδρασης εκλύεται $H_2(g)$ με ρυθμό 0,05 g/min. Να υπολογιστούν:
α) Η συγκέντρωση του διαλύματος σε HCl(aq) στο τέλος των δύο λεπτών.
β) Ο μέσος ρυθμός κατανάλωσης του HCl(aq) κατά τη διάρκεια των 2 πρώτων λεπτών της αντίδρασης (σε $M \cdot min^{-1}$).
Ο όγκος του διαλύματος κατά τη διάρκεια του πειράματος διατηρείται σταθερός και ίσος με 250 mL.

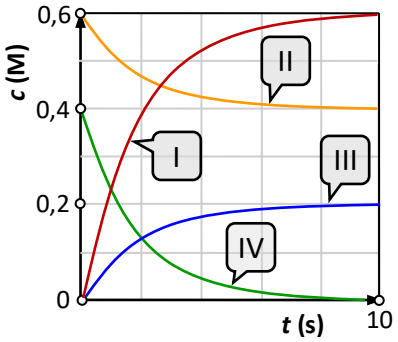
10.26. Σε δοχείο όγκου $V = 1$ L εισάγονται 3,5 mol αερίου Α και 4,5 mol αερίου Β, υπό σταθερή θερμοκρασία και διεξάγεται η αντίδραση: $A(g) + B(g) \rightarrow 2\Gamma(g)$. Τη χρονική στιγμή $t_1 = 4$ s στο δοχείο βρέθηκαν 3 mol Α, ενώ τη χρονική στιγμή $t_2 = 9$ s βρέθηκαν 3 mol από το Γ.
α) Να υπολογιστούν οι ποσότητες (σε mol) των άλλων αερίων τις χρονικές στιγμές t_1 και t_2.
β) Να υπολογιστεί η μέση ταχύτητα της αντίδρασης για το χρονικό διάστημα $\Delta t = t_2 - t_1$ καθώς και οι ρυθμοί μείωσης της συγκέντρωσης του Α και ο ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης του Γ στο ίδιο χρονικό διάστημα Δt.

10.27. Δοχείο σταθερού όγκου περιέχει $NH_3(g)$ 0,8 M και $O_2(g)$ 1,2 M. Το δοχείο θερμαίνεται σε κατάλληλη θερμοκρασία, οπότε από $t = 0$ αρχίζει η αντίδραση:

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$$

Μετά από t = 2 min η συγκέντρωση της $NH_3(g)$ στο δοχείο προσδιορίστηκε ίση με 0,6 M.
Να υπολογιστούν:
α) Οι συγκεντρώσεις των υπολοίπων σωμάτων που συμμετέχουν στην αντίδραση τη χρονική στιγμή t = 2 min.
β) Η μέση ταχύτητα της αντίδρασης στο χρονικό διάστημα από t = 0 έως t = 2 min.
γ) Οι μέσοι ρυθμοί κατανάλωσης ή παραγωγής των σωμάτων της αντίδρασης από t = 0 έως t = 2 min.

10.28. Στο διάγραμμα που ακολουθεί εμφανίζονται οι καμπύλες αντίδρασης για τα αντιδρώντα και τα προϊόντα της αντίδρασης: $A(g) + 2B(g) \rightarrow x\Gamma(g) + \Delta(g)$.



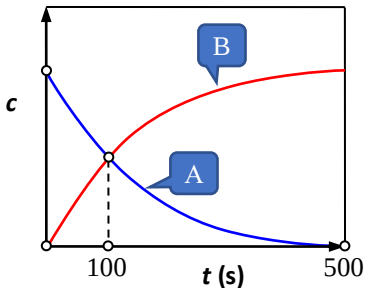
α) i. Να προσδιορίσετε την τιμή του x (συντελεστής του προϊόντος Γ). Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.
ii. Να κατασκευάσετε τον πίνακα της αντίδρασης (σε mol) με τις αρχικές ποσότητες, τις ποσότητες που αντιδρούν και παράγονται καθώς και τις τελικές ποσότητες. Ο όγκος του δοχείου είναι V = 1 L.
β) Να υπολογίσετε το μέσο ρυθμό μεταβολής (αύξησης ή μείωσης) των συγκεντρώσεων όλων των σωμάτων που συμμετέχουν στην αντίδραση, καθώς και τη μέση ταχύτητα της αντίδρασης από 0 - 10 s.
γ) Τη χρονική στιγμή t_1 = 1 s η ποσότητα του συστατικού Β είναι ίση με 0,3 mol. Να υπολογιστεί η μέση ταχύτητα της αντίδρασης από t_0 = 0 σε t_1 = 1 s.

10.29. Σε δοχείο όγκου V = 3 L εισάγονται 0,6 mol $SO_2(g)$ και 1,5 mol αέρα (που αποτελείται από 80% v/v N_2 και 20% v/v O_2) οπότε από t = 0 διεξάγεται η αντίδραση,

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2SO_3(g),\ \Delta H = -200\ \text{kJ},$$

υπό σταθερή θερμοκρασία (T). Τη χρονική στιγμή t = 50 s η πίεση στο δοχείο έχει μειωθεί κατά 10% σε σχέση με την αρχική πίεση. Για το χρονικό διάστημα 0-50 s, να υπολογιστούν:
α) Η μέση ταχύτητα της αντίδρασης.
β) Ο μέσος ρυθμός παραγωγής θερμότητας σε $J \cdot s^{-1}$.
γ) Ο μέσος ρυθμός παραγωγής $SO_3(g)$ σε $g \cdot s^{-1}$.

10.30. Σε δοχείο όγκου V = 2 L εισάγουμε ποσότητα ένωσης Α(g) η οποία από t = 0 διασπάται πλήρως σύμφωνα με τη χημική αντίδραση: $A(g) \rightarrow B(g) + 2\Gamma(g)$. Για τα σώματα Α(g) και Β(g) λαμβάνουμε τις καμπύλες αντίδρασης που εμφανίζονται στο γράφημα που ακολουθεί.



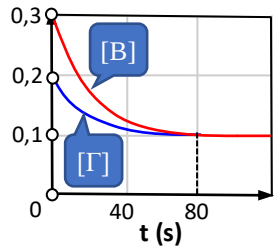
α) Αν τη χρονική στιγμή t = 100 s, ισχύει: [Α] = [Β] = 1 M, να υπολογιστούν:
i. Η αρχική ποσότητα του σώματος Α(g), σε mol.
ii. Η μέση ταχύτητα της αντίδρασης από 0 σε 100 s.
iii. Η συγκέντρωση του Γ(g) για t = 100 s.
β) Η αντίδραση τελειώνει τη χρονική στιγμή t_v = 500 s. Τη χρονική αυτή στιγμή να προσδιοριστούν, i. η ταχύτητα της αντίδρασης και ii. οι συγκεντρώσεις όλων των σωμάτων.

10.31. Διαθέτουμε διάλυμα Α(aq) 0,012 M (Δ1) και διάλυμα Β(aq) 0,004 M (Δ2). Σε ένα πείραμα αναμιγνύονται ίσοι όγκοι του διαλύματος Δ1 και του διαλύματος Δ2 και αμέσως μετά αρχίζει η διεξαγωγή της αντίδρασης:

$$3A(aq) + B(aq) \rightarrow \mathbf{\Gamma(s)} + 2\Delta(aq)$$

Η αντίδραση ολοκληρώνεται τη χρονική στιγμή t_v = 40 s. Να υπολογίσετε τη μέση ταχύτητα της αντίδρασης για το χρονικό διάστημα 0-40 s.

10.32. Σε δοχείο 2 L εισάγονται x mol Α(s), 0,6 mol Β(g) και 0,4 mol Γ(g) και υπό σταθερή θερμοκρασία T διεξάγεται η εξώθερμη αντίδραση: $\mathbf{A(s)} + 2B(g) + \Gamma(g) \rightarrow \mathbf{\Delta(s)} + 2E(g)$.



Οι συγκεντρώσεις των σωμάτων Β(g) και Γ(g) από την έναρξη της αντίδρασης (t = 0) μέχρι την ολοκλήρωσή της (t_v = 80 s) εμφανίζονται στο διπλανό γράφημα.
α) Να προσδιοριστεί η αρχική ποσότητα (x mol) του σώματος Α(s).
β) Να υπολογιστεί ο ρυθμός παραγωγής του Ε(g) σε $M \cdot s^{-1}$ από t = 0 μέχρι t_v = 80 s καθώς και η ταχύτητα της αντίδρασης στο ίδιο διάστημα, σε $M \cdot s^{-1}$.
γ) Το διάστημα 0-40 s εκλύεται ποσό θερμότητας q_1 ενώ το διάστημα 40-80 s εκλύεται ποσό θερμότητας q_2. Να συγκρίνετε τα ποσά θερμότητας q_1 και q_2. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

10.33. Σε διάλυμα όγκου 250 mL διεξάγεται η αντίδραση:

$$2H_2O_2(aq) \rightarrow 2H_2O(\ell) + O_2(g),\ \Delta H = -200\ \text{kJ}$$

Τη χρονική στιγμή t ο ρυθμός απελευθέρωσης του O_2 είναι 56 mL/min (ο όγκος σε STP). Να υπολογιστούν:
α) Ο ρυθμός μείωσης της $[H_2O_2]$ τη χρονική στιγμή t.
β) Ο ρυθμός παραγωγής θερμότητας (σε $J \cdot min^{-1}$) τη χρονική στιγμή t.
Τα ποσά θερμότητας και η ενθαλπία της αντίδρασης είναι στις ίδιες συνθήκες.

10.34. Το $O_2(g)$ που διοχετεύεται στην καμπίνα ενός αεροσκάφους με 100 επιβάτες σε κατάσταση κινδύνου παράγεται με θερμική διάσπαση $NaClO_3(s)$ σύμφωνα με την εξίσωση:

$$2NaClO_3(s) \rightarrow 2NaCl(s) + 3O_2(g)$$

Αν υποθέσουμε ότι ένας επιβάτης σε κατάσταση στρες καταναλώνει κατά μέσο όρο $O_2(g)$ με ρυθμό 2,24 $L \cdot min^{-1}$ (σε STP), πόσα mol $NaClO_3(s)$ πρέπει να διασπαστούν σε μία περίοδο 15 min για την παροχή της αναγκαίας ποσότητας $O_2(g)$ για τους 100 επιβάτες του αεροσκάφους σε κίνδυνο;

10.35. **Πρόκληση!** Σε δοχείο σταθερού όγκου και υπό σταθερή θερμοκρασία διεξάγονται ταυτόχρονα και ανεξάρτητα η μία από την άλλη οι δύο αντιδράσεις (1) και (2):

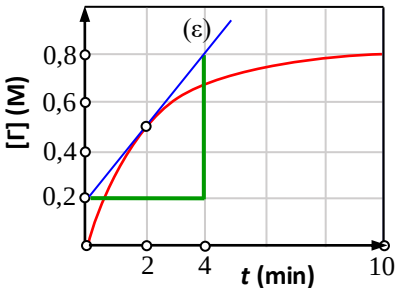
$$A(g) \rightarrow B(g) \quad (1) \qquad A(g) \rightarrow \Gamma(g) + \Delta(g) \quad (2)$$

Ποια από τις παρακάτω σχέσεις συσχετίζει σωστά το ρυθμό κατανάλωσης του σώματος A(g) με το ρυθμό παραγωγής των προϊόντων;

Α) $-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t} + \frac{\Delta[\Gamma]}{\Delta t} + \frac{\Delta[\Delta]}{\Delta t}$ Β) $-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t} + \frac{\Delta[\Gamma]}{\Delta t}$

Γ) $-2 \cdot \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t} + \frac{\Delta[\Gamma]}{\Delta t}$ Δ) $\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t} + \frac{\Delta[\Gamma]}{\Delta t} + \frac{\Delta[\Delta]}{\Delta t}$

10.36. Σε δοχείο σταθερού όγκου εισάγεται ισομοριακό μίγμα των ενώσεων A(s) και B(g), οπότε υπό σταθερή θερμοκρασία πραγματοποιείται η αντίδραση: $2\mathbf{A(s)} + B(g) \rightarrow 2\Gamma(g)$ που ολοκληρώνεται τη χρονική στιγμή t = 10 min. Στο διπλανό διάγραμμα παρουσιάζεται η καμπύλη αντίδρασης για το προϊόν Γ.



α) i. Ποια η τιμή της στιγμιαίας ταχύτητας της αντίδρασης τη χρονική στιγμή t = 2 min (σε $M \cdot min^{-1}$); ii. Πως μεταβάλλεται (αυξάνεται, μειώνεται, παραμένει σταθερή) η ταχύτητα της αντίδρασης, από t = 2 min μέχρι t = 10 min; Να αιτιολογήσετε την απάντηση.
β) Ποια η τιμή της μέσης ταχύτητας της αντίδρασης στο χρονικό διάστημα 0-10 min (σε $M \cdot min^{-1}$);
γ) Να υπολογιστεί η τιμή του λόγου (P_2/P_1) των τιμών της πίεσης στο δοχείο κατά την έναρξη της αντίδρασης (P_1) και μετά την ολοκλήρωσή της (P_2).

10.37. Το οξυζενέ είναι διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου, $H_2O_2(aq)$, που χρησιμοποιείται για την απολύμανση των πληγών. Το υπεροξείδιο του υδρογόνου διασπάται σε κατάλληλες συνθήκες σύμφωνα με την αντίδραση: $2H_2O_2(aq) \rightarrow 2H_2O(\ell) + O_2(g)$. Για τη μέτρηση της ταχύτητας της αντίδρασης χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω διάταξη, όπου ο όγκος του διαλύματος στην ογκομετρική φιάλη είναι σταθερός και ίσος με 2 L. Με τη βοήθεια ζυγού ακριβείας μετριέται η μάζα της ογκομετρικής φιάλης με την πάροδο του χρόνου και οι μετρήσεις παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

t (min)	Μάζα φιάλης (g)
0	2228
2	2220
4	2216
6	2214



α) Που οφείλεται η μείωση της μάζας της ογκομετρικής φιάλης;
β) Να υπολογίσετε το μέσο ρυθμό διάσπασης του υπεροξειδίου του υδρογόνου από 0 έως 2 min (σε $M \cdot min^{-1}$).
γ) Να συγκρίνετε τη μέση ταχύτητα της αντίδρασης (υ_1) από 0 - 2 min με τη μέση ταχύτητα της αντίδρασης (υ_2) από 0 - 6 min (μεγαλύτερη, μικρότερη, ίση). Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.
δ) Αν το πείραμα πραγματοποιούνταν σε κλειστή τη φιάλη να εξηγήσετε αν θα άλλαζε η μάζα της φιάλης.

.....

.....

.....

.....

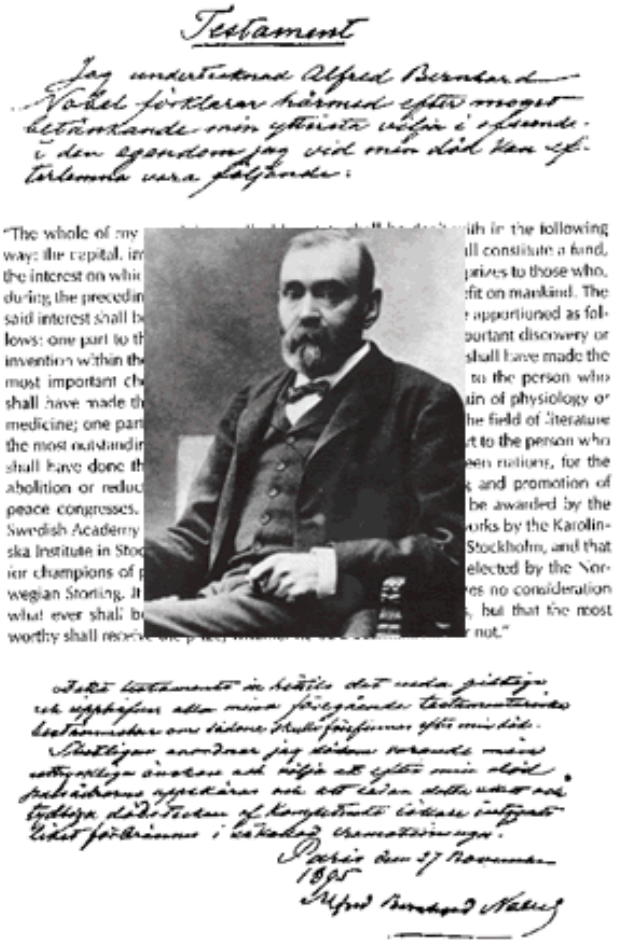
.....

.....

Χημεία και… τέρατα: *«Στο δρόμο για τη Στοκχόλμη!»*

Το 1973 απονέμεται από κοινού στον Άγγλο Geoffrey Wilkinson και στον Γερμανό Ernst Otto Fischer το βραβείο Νόμπελ Χημείας για «τις πρωτοπόρες τους εργασίες στην Οργανομεταλλική Χημεία και των λεγομένων ενώσεων sandwich (!)». Ο Wilkinson εκείνη την εποχή εργαζόταν στο Imperial College του Λονδίνου, αλλά δεν ήταν μόνο εκεί…

Ο δρόμος για τη Στοκχόλμη είχε πολλές στάσεις για το «μεγάλο» Wilkinson: Από το Montreal και το Chalk River του Καναδά, το Πανεπιστήμιο Berkley της Καλιφόρνια, το διάσημο MIT της Μασαχουσέτης το 1950, στο Πανεπιστήμιο Harvard, το 1951 και πάλι πίσω στην Αγγλία το 1955 στο Imperial College, όπου τον «περίμενε» ο περίφημος καταλύτης του, τα στοιχεία μετάπτωσης, η Οργανομεταλλική Χημεία και τελικά το… βραβείο Νόμπελ.


Testament

"The whole of my ... ith in the following way: the capital, in... ll constitute a fund, the interest on whic... prizes to those who, during the preceding... fit on mankind. The said interest shall b... apportioned as follows: one part to th... portant discovery or invention within the... shall have made the most important ch... to the person who shall have made th... in of physiology or medicine; one part... he field of literature the most outstandin... t to the person who shall have done th... een nations, for the abolition or reduc... and promotion of peace congresses. ... be awarded by the Swedish Academy ... orks by the Karolinska Institute in Stoc... Stockholm, and that for champions of ... elected by the Norwegian Storting. It ... es no consideration what ever shall b... , but that the most worthy shall receive ... not."

Paris den 27 November 1895
Alfred Bernhard Nobel

Πως γεννήθηκε η ιδέα των βραβείων Νόμπελ; Η ιδέα των βραβείων ήταν μία ιδέα ζωής για το μεγάλο Σουηδό Alfred Nobel, χημικό, εφευρέτη και φιλάνθρωπο που γεννήθηκε το 1833 στη Στοκχόλμη. Στις 27 Νοεμβρίου του 1895 υπογράφει την τελική του διαθήκη στο Σουηδο-Νορβηγικό Club στο Παρίσι. Τον Απρίλιο του 1897 το Νορβηγικό κοινοβούλιο αποδέχεται τη διαθήκη και στη συνέχεια με τη σειρά τους και το ινστιτούτο Karolinska, η Σουηδική Ακαδημία και η Βασιλική Ακαδημία Επιστημών. Το ίδρυμα Νόμπελ που ιδρύθηκε λίγο μετά αποτελείται από τα ινστιτούτα Φυσικής και Χημείας (και αργότερα και Οικονομικών), το Ινστιτούτο Ιατρικής, το Ινστιτούτο Λογοτεχνίας και το Ινστιτούτο Ειρήνης. Καθένα από τα Ινστιτούτα αυτά διαθέτει και από μία επιτροπή που απονέμει τα βραβεία Νόμπελ κάθε χρόνο στις 10 Δεκεμβρίου, ημέρα που πέθανε ο εμπνευστής των βραβείων.

Γιατί δεν απονέμονται βραβεία Νόμπελ στα Μαθηματικά; Ο Νόμπελ δεν δημιούργησε ένα βραβείο για τα Μαθηματικά, απλά γιατί δεν ενδιαφερόταν για τα Μαθηματικά και γενικότερα για τις θεωρητικές σπουδές. Μιλούσε για βραβεία σε ανακαλύψεις ή εφευρέσεις μεγάλης σπουδαιότητας για τον άνθρωπο. Σαν αποτέλεσμα, π.χ. έχουν δοθεί πολύ περισσότερα βραβεία Νόμπελ για σπουδαίες πειραματικές εργασίες Φυσικής, αλλά όχι για εργασίες πάνω στη θεωρία της Φυσικής.

Ένας άλλος πιθανός λόγος για τον οποίο ο Νόμπελ δεν δημιούργησε βραβείο για τα Μαθηματικά ήταν το ότι εκείνη την εποχή ήδη υπήρχε ένα Σκανδιναβικό βραβείο για τα Μαθηματικά και ίσως αυτό τον ώθησε να δώσει σημασία στις άλλες επιστήμες. Επίσης, αναφέρεται και η αντιπάθεια που είχε για έναν μεγάλο Σουηδό Μαθηματικό, τον Costa Mittag-Leffler (οι «κακές γλώσσες» λένε ότι η αντιπάθειά τους αυτή οφειλόταν στον έρωτά τους για την ίδια γυναίκα!). Ίσως ένας τελευταίος λόγος να ήταν το ότι τα μαθηματικά ήταν και είναι παρόντα σαν εργαλεία σε πολλές άλλες επιστήμες, όπως η Φυσική, η Χημεία και η Οικονομία.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 10

Στις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής 1-10, να σημειώσετε απλά τη σωστή απάντηση.

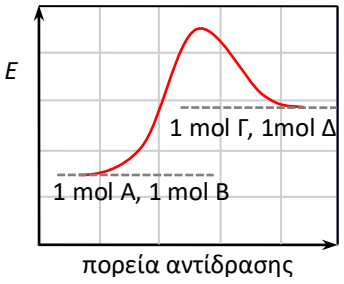
1. Η ενέργεια ενεργοποίησης E_a μιας αντίδρασης:
Α) λαμβάνει γενικά θετικές τιμές
Β) είναι, σύμφωνα με τη θεωρία των συγκρούσεων, η ελάχιστη τιμή της κινητικής ενέργειας των αντιδρώντων μορίων για να είναι μία σύγκρουση αποτελεσματική
Γ) είναι, σύμφωνα με τη θεωρία της μεταβατικής κατάστασης, η απαιτούμενη ενέργεια για το σχηματισμό του ενεργοποιημένου συμπλόκου
Δ) Ισχύουν όλα τα παραπάνω

2. Η χημική αντίδραση, $N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO(g)$, είναι πολύ αργή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, διότι:
Α) Η μεταβολή της ενθαλπίας είναι αρνητική
Β) Η μεταβολή της ενθαλπίας είναι θετική
Γ) Η ενέργεια ενεργοποίησης είναι μεγάλη
Δ) Η ενέργεια ενεργοποίησης είναι μικρή [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

3. Η ενέργεια του ενεργοποιημένου συμπλόκου είναι:
Α) μικρότερη από την ενέργεια τόσο των αντιδρώντων όσο και των προϊόντων
Β) μικρότερη από την ενέργεια των αντιδρώντων αλλά μεγαλύτερη από την ενέργεια των προϊόντων
Γ) μεγαλύτερη από την ενέργεια των αντιδρώντων αλλά μικρότερη από την ενέργεια των προϊόντων
Δ) μεγαλύτερη από την ενέργεια τόσο των αντιδρώντων όσο και των προϊόντων

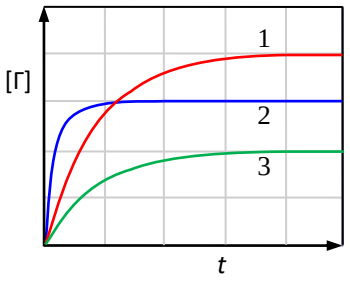
4. Στο διάγραμμα που ακολουθεί παριστάνονται οι ενεργειακές μεταβολές κατά την αντίδραση:

$A + B \longrightarrow \Gamma + \Delta$



Με βάση το διάγραμμα αυτό, ποια από τις προτάσεις που ακολουθούν είναι η σωστή;
Α) Η ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) της αντίδρασης $A + B \longrightarrow \Gamma + \Delta$ είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης $\Gamma + \Delta \longrightarrow A + B$
Β) Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης εκλύεται θερμότητα προς το περιβάλλον
Γ) Η αντίδραση $A + B \longrightarrow \Gamma + \Delta$ είναι ενδόθερμη και επομένως ισχύει ότι η ενθαλπία αντιδρώντων μεγαλύτερη από την ενθαλπία προϊόντων
Δ) Η αντίδραση $A + B \longrightarrow \Gamma + \Delta$ είναι εξώθερμη και επομένως ισχύει ότι η ενθαλπία αντιδρώντων μεγαλύτερη από την ενθαλπία προϊόντων

5. Η αντίδραση: $A(g) \longrightarrow 2B(g) + \Gamma(g)$ διεξάγεται σε τρία διαφορετικά δοχεία (1, 2 και 3) και κάτω από διαφορετικές συνθήκες. Η [Γ] στα τρία αυτά δοχεία σε σχέση με το χρόνο δίνεται στο διπλανό διάγραμμα. Σε ποιο από τα τρία δοχεία η αντίδραση ολοκληρώνεται σε μικρότερο χρονικό διάστημα;



Α) Στο δοχείο 1 Β) Στο δοχείο 2 Γ) Στο δοχείο 3
Δ) Δεν μπορεί να διαπιστωθεί από τα δεδομένα

6. Για την αντίδραση: $2H_2(g) + 2NO(g) \longrightarrow 2H_2O(g) + N_2(g)$, η μέση ταχύτητα της αντίδρασης είναι $0{,}2\ mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$ ενώ ο ρυθμός κατανάλωσης του H_2 είναι ίσος με:
Α) $0{,}3\ mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$ Β) $0{,}1\ mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$
Γ) $0{,}4\ mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$ Δ) $0{,}2\ mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

7. Για την αντίδραση, $3A(g) \longrightarrow 2B(g)$, ισχύει:

$$\frac{d[A]}{dt} = \lambda \cdot \frac{d[B]}{dt}.$$

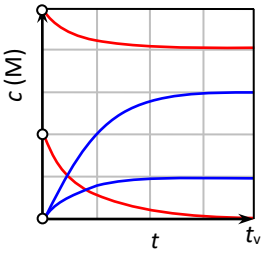
Ποια η τιμή του λ;
Α) $\lambda = -3/2$ Β) $\lambda = 3/2$ Γ) $\lambda = 2/3$ Δ) $\lambda = -2/3$

8. Παρακολουθούμε την αντίδραση, $A(g) + 2B(g) \longrightarrow 3\Gamma(g)$, από $t = 0$ (έναρξη) μέχρι $t = t_v$ (τέλος). Οι ρυθμοί μείωσης των συγκεντρώσεων των Α και Β και ο ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης του Γ παριστάνονται με τα μεγέθη υ_A, υ_B και υ_Γ, αντίστοιχα. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης τα μεγέθη:
Α) υ_A, υ_B και υ_Γ αυξάνονται
Β) υ_A, υ_B και υ_Γ μειώνονται
Γ) υ_A και υ_B αυξάνονται και το υ_Γ μειώνεται
Δ) υ_A και υ_B μειώνονται και το υ_Γ αυξάνεται

9. Σε δοχείο εισάγουμε ποσότητες των αερίων A(g) και B(g) και διεξάγεται η αντίδραση:

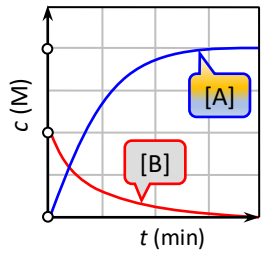
$A(g) + xB(g) \longrightarrow \Gamma(g) + y\Delta(g)$

όπου x και y οι συντελεστές των B(g) και Δ(g), αντίστοιχα. Στο διπλανό γράφημα εμφανίζονται οι καμπύλες των μεταβολών συγκεντρώσεων για όλα τα σώματα που σχετίζονται με την αντίδραση. Με βάση τα προηγούμενα προκύπτει ότι:



Α) x = 2, y = 3
Β) x = 1, y = 3
Γ) το σώμα Β είναι σε περίσσεια
Δ) η αντίδραση δεν ολοκληρώνεται

10. Η γραφική παράσταση που ακολουθεί απεικονίζει τις συγκεντρώσεις αντιδρώντος και προϊόντος μιας χημικής αντίδρασης, σε συνάρτηση με το χρόνο.



Η χημική εξίσωση που ταιριάζει στην γραφική παράσταση είναι η:

Α) Α ⟶ Β

Β) Β ⟶ Α

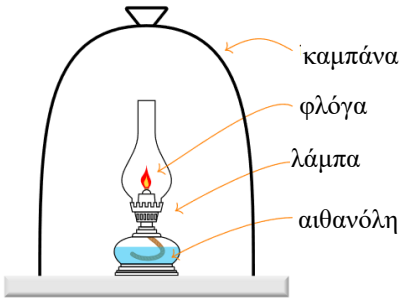
Γ) Α ⟶ 2Β

Δ) Β ⟶ 2Α

α) Να επιλέξετε τη σωστή απάντηση.

β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

11. Στο σχήμα που ακολουθεί εμφανίζεται μία πρόχειρη λάμπα που χρησιμοποιεί την αιθανόλη (CH_3CH_2OH) ως καύσιμο και φυτίλι το οποίο ανάβει.



Η λάμπα περιβάλλεται από μία γυάλινη καμπάνα η οποία εγκλωβίζει τον περιεχόμενο αέρα και δεν επιτρέπει την είσοδο επιπλέον αέρα ούτε την έξοδο του εγκλωβισμένου αέρα. Η λάμπα περιέχει 3 mol $CH_3CH_2OH(\ell)$ και μέσα στην καμπάνα υπάρχουν εγκλωβισμένα 9 mol O_2. Με βάση τα δεδομένα αυτά προκύπτει ότι:

Α) η λάμπα αναμένεται να σβήσει όταν θα έχει χρησιμοποιηθεί όλη η ποσότητα του O_2 και έχουν παραμείνει 2 mol αιθανόλης χωρίς να καούν

Β) ο ρυθμός κατανάλωσης του O_2 (σε $mol \cdot min^{-1}$) είναι τριπλάσιος από το ρυθμό παραγωγής του H_2O (σε $mol \cdot min^{-1}$)

Γ) ο ρυθμός παραγωγής του CO_2 (σε $mol \cdot min^{-1}$) είναι 1,5 φορές μεγαλύτερος από το ρυθμό κατανάλωσης του O_2 (σε $mol \cdot min^{-1}$)

Δ) ο ρυθμός παραγωγής του CO_2 (σε $mol \cdot min^{-1}$) είναι διπλάσιος από το ρυθμό κατανάλωσης της αιθανόλης (σε $mol \cdot min^{-1}$)

Να θεωρηθεί ότι η καύση της αιθανόλης παράγει αποκλειστικά CO_2 και H_2O.

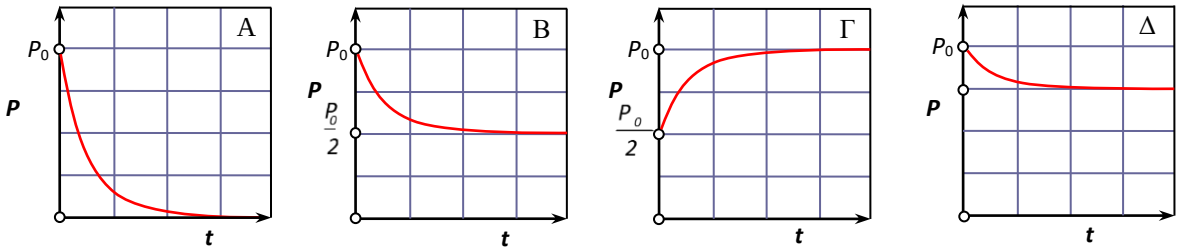
---

12. Δοχείο σταθερού όγκου περιέχει ποσότητα Α(g) το οποίο σε κατάλληλη σταθερή θερμοκρασία διασπάται σύμφωνα με την αντίδραση:

$$2A(g) \longrightarrow B(g) + \mathbf{\Gamma(s)}$$

Η πίεση στο δοχείο πριν την έναρξη της αντίδρασης είναι ίση με P_0.

α) Ποιο από τα διαγράμματα Α-Δ που ακολουθούν αποδίδει τη μεταβολή της πίεσης στο δοχείο ως συνάρτηση του χρόνου, από την έναρξη της αντίδρασης μέχρι την ολοκλήρωσή της;



β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

.....

.....

.....

.....

13. 0,2 mol NH_3 διαβιβάζονται σε δοχείο όγκου 0,5 L και αντιδρούν με περίσσεια οξειδίου του χαλκού (CuO), οπότε πραγματοποιείται η αντίδραση που ακολουθεί:

$$2NH_3(g) + 3CuO(s) \rightarrow N_2(g) + 3Cu(s) + 3H_2O(\ell)$$

Σε χρόνο $t = 10$ s έχει διασπαστεί το 20% της ποσότητας NH_3. Να προσδιορίσετε τη μέση ταχύτητα της αντίδρασης και τη μέση ταχύτητα κατανάλωσης της NH_3 στο χρονικό διάστημα των 10 s. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2023]

14. Σε δοχείο σταθερού όγκου V = 10 L, που βρίσκεται σε περιβάλλον σταθερής θερμοκρασίας T, εισάγονται x mol CO και x mol O_2, οπότε από t = 0 εξελίσσεται η αντίδραση: $2CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g)$.
Τη χρονική στιγμή t_1 = 10 s βρέθηκε ότι: [CO] = [CO_2] = 0,2 M.
α) Να υπολογίσετε τις ποσότητες (x mol) του CO και του O_2 που είχαν εισαχθεί αρχικά στο δοχείο.
β) Να υπολογίσετε τη μέση ταχύτητα της αντίδρασης από t = 0 μέχρι t_1 = 10 s, καθώς και τις μέσες ταχύτητες κατανάλωσης των αντιδρώντων και σχηματισμού του προϊόντος στο ίδιο χρονικό διάστημα.
γ) Να εξηγήσετε αν τη χρονική στιγμή t_1 = 10 s η αντίδραση έχει ολοκληρωθεί ή όχι.
δ) Μία επόμενη χρονική στιγμή $t_2 > t_1$ η συγκέντρωση του O_2 βρέθηκε ίση με 0,2 M. Να εξετάσετε αν η αντίδραση τη χρονική στιγμή t_2 έχει ολοκληρωθεί ή όχι. Ποια η (στιγμιαία) ταχύτητα της αντίδρασης τη χρονική στιγμή t_2;
ε) Να εξηγήσετε πως μεταβάλλεται (αύξηση, μείωση, καμία μεταβολή) η πίεση στο δοχείο κατά τη διάρκεια της διεξαγωγής της αντίδρασης.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11 Χημική Κινητική - Παράγοντες που Επηρεάζουν την Ταχύτητα Αντίδρασης

ΘΕΜΑΤΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης είναι βασικά αυτοί που καθορίζουν και τον ρυθμό των αποτελεσματικών συγκρούσεων μεταξύ των αντιδρώντων μορίων. Οι παράγοντες αυτοί είναι οι εξής:

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

Στα συγκρουόμενα αυτοκινητάκια στο λούνα παρκ η πιθανότητα σύγκρουσης αυξάνεται με την αύξηση του αριθμού των αμαξιδίων ή όσο μειώνεται ο διαθέσιμος χώρος για κυκλοφορία.

1. Συγκέντρωση των αντιδρώντων. Με βάση τη θεωρία των συγκρούσεων τα αντιδρώντα μόρια για να αντιδράσουν πρέπει να συγκρουστούν και επομένως όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των συγκρούσεων, τόσα περισσότερα μόρια αντιδρούν στη μονάδα του χρόνου. Όμως, ο ρυθμός των συγκρούσεων εξαρτάται από τον αριθμό των αντιδρώντων μορίων ανά μονάδα όγκου, δηλαδή από τη συγκέντρωσή τους. Έτσι, η ταχύτητα της αντίδρασης, γενικά, αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων.

Σε κάποιες αντιδράσεις η αύξηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων δεν μεταβάλλει την ταχύτητα της αντίδρασης!

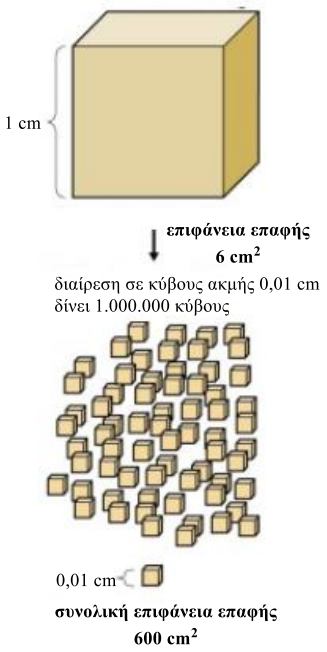
Κατά την εξέλιξη μίας αντίδρασης η συγκέντρωση των αντιδρώντων μειώνεται με την πάροδο του χρόνου. Έτσι, συνήθως η ταχύτητα της αντίδρασης μειώνεται μέχρις ότου τα αντιδρώντα να εξαφανιστούν οπότε η ταχύτητα της αντίδρασης μηδενίζεται.

Τα τυχόν στερεά αντιδρώντα σώματα δεν είναι ομογενώς διεσπαρμένα στο δοχείο της αντίδρασης και αντιδρούν μόνο μέσω της επιφανείας τους. Επομένως, η ταχύτητα της αντίδρασης δεν εξαρτάται από την ποσότητά τους ανά μονάδα όγκου.

Η ερώτηση της ημέρας: Παίζει ρόλο η πίεση στην ταχύτητα της αντίδρασης:
$A(aq) \rightarrow B(aq) + \Gamma(aq)$

2. Πίεση. Η πίεση επηρεάζει την ταχύτητα μιας αντίδρασης μόνο όταν σε αυτή συμμετέχουν αέρια αντιδρώντα. Η αύξηση της πίεσης (με μείωση του όγκου του δοχείου της αντίδρασης), υπό σταθερή θερμοκρασία, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των συγκεντρώσεων των αερίων και επομένως την αύξηση του ρυθμού των συγκρούσεων (άρα και των αποτελεσματικών συγκρούσεων). Έτσι, η αύξηση της πίεσης αυξάνει την ταχύτητα μιας αντίδρασης στην οποία εμφανίζεται αέριο αντιδρών.

3. Επιφάνεια επαφής στερεών. Σε μία αντίδραση που συμμετέχει στερεό σώμα ως αντιδρών, η ταχύτητα αυξάνεται όταν το στερεό είναι σε πιο λεπτό διαμερισμό (σε πιο λεπτόκκοκη μορφή), καθώς όλο και μεγαλύτερη επιφάνεια του στερεού «εκτίθεται» σε συγκρούσεις με τα άλλα αντιδρώντα μόρια. Έτσι, π.χ. ο C(s) με τη μορφή σκόνης αντιδρά πιο γρήγορα με το $O_2(g)$ σε σχέση με ένα μεγάλο «συμπαγές» κομμάτι.



4. Θερμοκρασία. Οι ταχύτητες όλων σχεδόν των αντιδράσεων, εξώθερμων ή ενδόθερμων, αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας και η αύξηση αυτή αποδίδεται κυρίως στην αύξηση του ποσοστού των αποτελεσματικών συγκρούσεων (η αύξηση του ρυθμού των συνολικών συγκρούσεων είναι μικρή). Με την αύξηση της θερμοκρασίας η κινητική ενέργεια των αντιδρώντων μορίων αυξάνεται. Έτσι περισσότερα μόρια ξεπερνούν το «φράγμα» της ενέργειας ενεργοποίησης E_a, ο αριθμός των αποτελεσματικών συγκρούσεων αυξάνεται και επομένως αυξάνεται και η ταχύτητα της αντίδρασης.

Αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10°C συχνά διπλασιάζει την ταχύτητα της αντίδρασης ενώ ανάλογα με την αντίδραση η αύξηση αυτή μπορεί να κυμανθεί από 1,5 έως 4 φορές.

Με την αύξηση της θερμοκρασίας μία χημική αντίδραση ολοκληρώνεται ταχύτερα χωρίς να μεταβάλλονται οι τελικές ποσότητες των προϊόντων της.

Εφαρμογή 1

Σε μία αντίδραση κάθε αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10°C τριπλασιάζει την ταχύτητά της. Κατά πόσο θα μεταβληθεί η ταχύτητα αν η θερμοκρασία μεταβληθεί κατά 30°C;

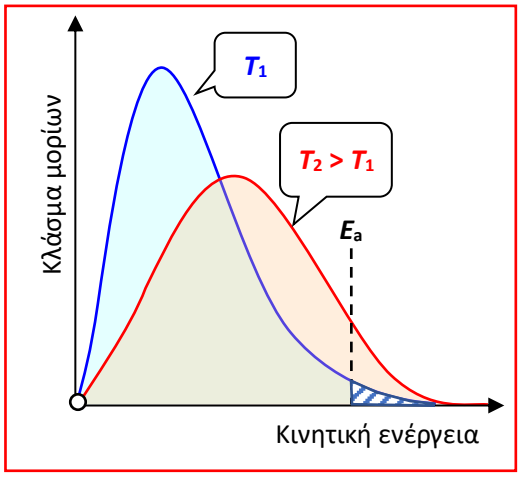
Έστω υ η ταχύτητα της αντίδρασης στους θ°C. Στους $(\theta + 10)$°C η ταχύτητα θα είναι 3υ, στους $(\theta + 20)$°C η ταχύτητα θα είναι $3\cdot(3\upsilon) = 9\upsilon$, ενώ στους $(\theta + 30)$°C η ταχύτητα θα είναι $3\cdot(9\upsilon) = 27\upsilon$. Επομένως, η ταχύτητα της αντίδρασης θα 27πλασιαστεί.

Σε μία αντίδραση η ταχύτητα της οποίας διπλασιάζεται με κάθε αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10°C, ισχύει:

$$\frac{\upsilon_2}{\upsilon_1} = 2^{\frac{\Delta\theta}{10}}$$

όπου $\Delta\theta = \theta_2 - \theta_1$ η αύξηση της θερμοκρασίας, υ_1 η ταχύτητα της αντίδρασης σε θερμοκρασία θ_1 και υ_2 η ταχύτητα σε θερμοκρασία θ_2.

Κατανομή κατά Maxwell - Boltzmann. Οι κινητικές ενέργειες (K) των μορίων ενός αερίου δεν είναι ίδιες αλλά κατανέμονται σε ένα τεράστιο εύρος τιμών. Η κατανομή Maxwell - Boltzmann αποδίδει την κατανομή των κινητικών ενεργειών (K) των μορίων ενός αερίου. Παρατηρούμε ότι πολύ μικρό ποσοστό των μορίων διαθέτουν πολύ μικρές τιμές αλλά και πολύ μεγάλες τιμές K ενώ μεγάλα ποσοστά μορίων απαντώνται σε ενδιάμεσες τιμές K (προς το μέγιστο της καμπύλης).



Στο διάγραμμα εμφανίζεται επίσης η ενέργεια ενεργοποίησης E_a και το ποσοστό των μορίων με $K \geq E_a$ αποδίδεται από το εμβαδόν κάτω από την καμπύλη και δεξιά από την E_a (γραμμοσκιασμένο τμήμα). Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (T_1) μικρό ποσοστό των μορίων ξεπερνάει το φράγμα της ενέργειας ενεργοποίησης E_a ενώ σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες ($T_2 > T_1$) όλο και μεγαλύτερο ποσοστό μορίων ξεπερνάει το φράγμα αυτό. Το συνολικό εμβαδόν κάτω και από τις δύο καμπύλες είναι το ίδιο, καθώς αντιστοιχεί στο συνολικό αριθμό των μορίων στο δοχείο.

Αν και η διπλανή κατανομή ενεργειών κατά Maxwell - Boltzmann εφαρμόζεται στα (ιδανικά) αέρια, τα συμπεράσματα που βγάζουμε μπορούν να εφαρμοστούν και για αντιδράσεις σε υγρή φάση.

Απουσία φωτός η αντίδραση, $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$, διεξάγεται με ασήμαντη ταχύτητα. Αντίθετα, με την ακτινοβόλησή της πυροδοτείται με εκρηκτικό τρόπο.



Σημαντικός είναι ο ρόλος των ακτινοβολιών και σε μια σειρά βιοχημικών αντιδράσεων, όπως είναι ο μηχανισμός όρασης και η φωτοσύνθεση, αλλά και σε πολλές άλλες αντιδράσεις με ενδιαφέρουσες εφαρμογές (φωτογραφία κτλ.).

Ο κλάδος της Χημείας που ασχολείται με τη μελέτη της επίδρασης του φωτός στις χημικές ενώσεις και τις χημικές αντιδράσεις ονομάζεται **φωτοχημεία**. Οι φωτοχημικές αντιδράσεις οφείλονται αποκλειστικά στην απορροφούμενη από τις αντιδρώντες ουσίες ακτινοβολία, η οποία παρέχει την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης.

5. Ακτινοβολίες. Ορισμένες χημικές αντιδράσεις επηρεάζονται από την επίδραση ακτινοβολιών κατάλληλου μήκους κύματος και συνήθως αυξάνουν την ταχύτητά τους. Η αύξηση της ταχύτητας στις περιπτώσεις αυτές αποδίδεται κυρίως στην αλλαγή του μηχανισμού της αντίδρασης με την επενέργεια και της ακτινοβολίας σε κάποια στάδιά της.

Οι λεγόμενες φωτοχημικές αντιδράσεις διεξάγονται μόνο παρουσία φωτός.

6. Καταλύτες. Ίσως ο πιο σημαντικός από τους παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητας μιας αντίδρασης, κυρίως από πλευράς εφαρμογών. Για το λόγο αυτό θα εξεταστεί διεξοδικά στη συνέχεια.

2. Καταλύτες

Τα υδατικά διαλύματα του υπεροξειδίου του υδρογόνου, H_2O_2, φαίνονται μάλλον σταθερά στη συνηθισμένη θερμοκρασία. Στην πραγματικότητα, όμως, το H_2O_2 διασπάται πολύ αργά σύμφωνα με την εξίσωση:

$$2H_2O_2(aq) \rightarrow 2H_2O(\ell) + O_2(g)$$

Παρατηρούμε ότι αν σε υδατικό διάλυμα H_2O_2 προσθέσουμε μικρή ποσότητα KI ή ένα κομμάτι μεταλλικού Pt ή ακόμη λίγες σταγόνες αίμα (!), το H_2O_2 διασπάται ταχύτατα ακριβώς στα ίδια προϊόντα.

Άλλο ένα παράδειγμα: Το O_2 παρασκευάζεται εργαστηριακά με θέρμανση χλωρικού καλίου, $KClO_3(s)$. Αν στο $KClO_3$ προσθέσουμε μικρή ποσότητα $MnO_2(s)$, η αντίδραση διάσπασης είναι ταχύτερη και μπορεί να γίνει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Το MnO_2 μένει αναλλοίωτο και για το λόγο αυτό αναγράφεται πάνω από το βέλος της εξίσωσης:

$$2KClO_3(s) \xrightarrow{MnO_2(s)} 2KCl(s) + 3O_2(g)$$

Γενικά:

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 αμετάβλητος τόσο στη μάζα όσο και στη χημική του σύσταση.

Τα βασικά κριτήρια που πρέπει να ικανοποιούνται ώστε μία ουσία να λειτουργεί ως καταλύτης σε μία αντίδραση είναι τα εξής:

α) Ο καταλύτης αυξάνει την ταχύτητα μιας αντίδρασης.

β) Ο καταλύτης δεν καταναλώνεται θεωρητικά κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.

γ) Μικρή σχετικά ποσότητα καταλύτη είναι ικανή να επηρεάσει σημαντικά την ταχύτητα της αντίδρασης.

Προσέξτε τώρα τις καταλυόμενες αντιδράσεις που ακολουθούν.

$$2CO(g) + O_2(g) \xrightarrow{H_2O(g)} 2CO_2(g) \quad (1)$$

$$2SO_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{V_2O_5(s)} 2SO_3(g) \quad (2)$$

Στην 1η περίπτωση ο καταλύτης και το καταλυόμενο σύστημα (αντιδρώντα) βρίσκονται στην ίδια φάση. Λέμε ότι η κατάλυση είναι **ομογενής**. Στη 2η περίπτωση, όμως, τα αντιδρώντα είναι σε αέρια φάση, ενώ ο καταλύτης (V_2O_5, πεντοξείδιο του βαναδίου) είναι στερεό και επομένως η κατάλυση χαρακτηρίζεται ως **ετερογενής**.

Ο όρος κατάλυση χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Berzelius το 1836 για να περιγράψει τις ειδικές «δυνάμεις» που διαθέτουν οι καταλύτες με τις οποίες επηρεάζουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης.
Friedrich Wilhelm Ostwald, Γερμανός της Βαλτικής χημικός, βραβείο Νόμπελ Χημείας 1909: «Καταλύτης είναι μία ουσία που μεταβάλλει την ταχύτητα μιας αντίδρασης, χωρίς να εμφανίζεται στα τελικά προϊόντα».
Ryōji Noyori, Ιάπωνας χημικός, βραβείο Νόμπελ Χημείας 2001: Κατάλυση είναι μία διαδικασία κατά την οποία μικρές σχετικά ποσότητες ενός ξένου υλικού αυξάνουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης χωρίς να καταναλώνεται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.

Η ετερογενής κατάλυση βρίσκει εφαρμογή στους καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων που αποτελούνται από μίγμα Pt, Pd και Rh ενσωματωμένο σε κεραμικές κυψέλες. Ο καταλυτικός μετατροπέας καταλύει την αντίδραση:

$$2NO(g) + 2CO(g) \xrightarrow{Pt+Pd+Rh} N_2(g) + 2CO_2(g)$$

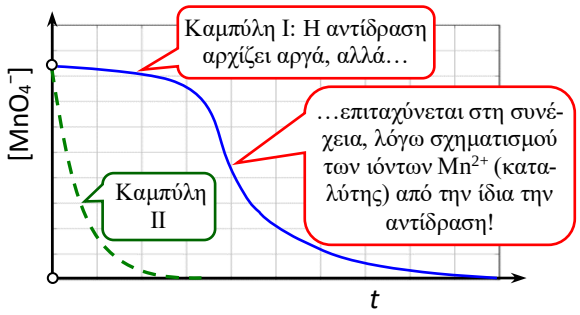
Η αντίδραση αυτή έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση των εκπομπών τοξικών καυσαερίων (NO, CO).

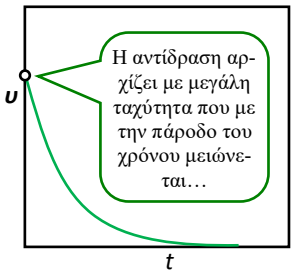
Σε μία άλλη περίπτωση κατάλυσης, την **αυτοκατάλυση**, ένα από τα προϊόντα μιας αντίδρασης δρα ως καταλύτης της ίδιας αντίδρασης. Από τα πιο κλασικά παραδείγματα αυτοκατάλυσης είναι η οξείδωση διαλύματος οξαλικού οξέος, $(COOH)_2$, από όξινο διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου, $KMnO_4$, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\underset{\text{ιώδες διάλυμα}}{2KMnO_4} + 5(COOH)_2 + 3H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + \underset{\text{άχρωμο}}{2MnSO_4} + 10CO_2 + 8H_2O$$

Παράδειγμα αυτοκατάλυσης είναι και η οξείδωση ενός σιδερένιου αντικειμένου, η οποία επιταχύνεται από το ίδιο το προϊόν της, δηλαδή, τη σκουριά ($Fe_2O_3 \cdot xH_2O$) !

Η αντίδραση είναι πολύ αργή, ακόμη και στους 60°C. Και αυτό φαίνεται από το γεγονός ότι ο αποχρωματισμός του ιώδους διαλύματος των ιόντων MnO_4^- γίνεται στην αρχή πολύ αργά, σταδιακά όμως επιταχύνεται (καμπύλη I στο σχήμα που ακολουθεί). Πως εξηγείται αυτό; Το προϊόν Mn^{2+} (από τη διάσταση του $MnSO_4$) λειτουργεί ως καταλύτης. Έτσι, όταν σχηματιστεί μια επαρκής ποσότητα Mn^{2+} η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται. Αν στο δοχείο της αντίδρασης προσθέσουμε από την αρχή μικρή ποσότητα $MnSO_4$, το διάλυμα αποχρωματίζεται γρήγορα και αυτό πιστοποιεί ότι τα ιόντα Mn^{2+} λειτουργούν ως καταλύτης της αντίδρασης (καμπύλη II) στο σχήμα που ακολουθεί.





Η ταχύτητα μιας τυπικής αντίδρασης σε σχέση με το χρόνο.

Μερικές ουσίες έχουν την ικανότητα να απορροφώνται έντονα και μη αντιστρεπτά στα ενεργά κέντρα των καταλυτών (περιοχές του καταλύτη στις οποίες παρουσιάζεται η καταλυτική δράση) με αποτέλεσμα να τους απενεργοποιούν. Οι ουσίες αυτές αναφέρονται ως **δηλητήρια** καταλυτών. Τέτοια δράση δείχνουν ορισμένα βαρέα μέταλλα, όπως ο Pb και ο Hg. Για παράδειγμα, μικρές ποσότητες αρσενικού (As) εκμηδενίζουν την καταλυτική δράση του Pt(s) στην αντίδραση:

$$2SO_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{Pt(s)} 2SO_3(g)$$

Οι καταλύτες έχουν μεγάλη βιομηχανική σημασία, καθώς επιταχύνουν διάφορες αντιδράσεις, μειώνοντας το κόστος παραγωγής. Παρουσιάζουν εξειδικευμένη δράση, ενώ σε πολλές περιπτώσεις η εκλογή κατάλληλου καταλύτη μπορεί να καθορίσει και τα προϊόντα.

3. Πως ερμηνεύεται η δράση των καταλυτών

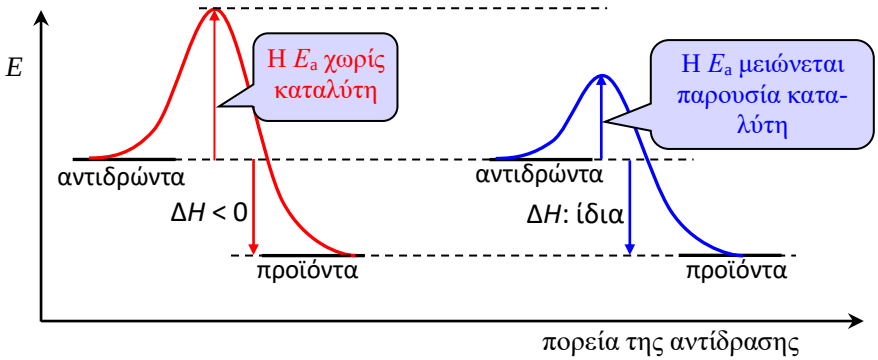
Οι αντιδράσεις με μεγάλες ενέργειες ενεργοποίησης είναι αργές καθώς μικρό ποσοστό των αντιδρώντων μορίων έχει αρκετή κινητική ενέργεια για να ξεπεράσει το ενεργειακό φράγμα της αντίδρασης (E_a) και να οδηγήσει στα προϊόντα. Αντίθετα αντιδράσεις με μικρές ενέργειες ενεργοποίησης είναι γρήγορες.

Εκτός από μία μικρή κατηγορία αντιδράσεων που χαρακτηρίζονται ως απλές, οι περισσότερες αντιδράσεις αποτελούνται από στάδια το σύνολο τον οποίων αποτελεί το μηχανισμό της αντίδρασης, τον τρόπο δηλαδή με τον οποίο τα αντιδρώντα μετασχηματίζονται στα προϊόντα.

Οι καταλύτες αυξάνουν την ταχύτητα των αντιδράσεων παράγοντας ένα νέο μηχανισμό (διαφορετικά στάδια αντίδρασης) με μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης, E_a, όπως φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί.

Γενικά, ο καταλύτης δημιουργεί νέο μηχανισμό στην αντίδραση, με περισσότερα στάδια και επομένως περισσότερα ενεργοποιημένα σύμπλοκα, όπως φαίνεται στο διάγραμμα που ακολουθεί.





Με τον τρόπο αυτό, ένα μεγαλύτερο ποσοστό των συγκρούσεων μεταξύ των αντιδρώντων μορίων έχουν αρκετή ενέργεια για να ξεπεράσουν το «φράγμα» της ενέργειας ενεργοποίησης με αποτέλεσμα η ταχύτητα της αντίδρασης να αυξάνεται.

Δύο βασικές θεωρίες που ερμηνεύουν τη δράση των καταλυτών είναι η θεωρία των ενδιαμέσων προϊόντων και η θεωρία της προσρόφησης.

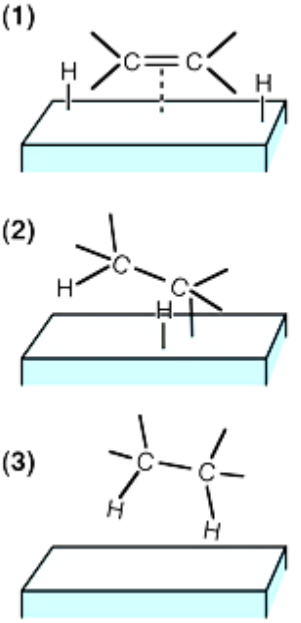
Θεωρία ενδιαμέσων προϊόντων. Στην προηγούμενη παράγραφο είδαμε την καταλυτική επίδραση του KI στην αντίδραση: $2H_2O_2(aq) \rightarrow 2H_2O(\ell) + O_2(g)$. Χωρίς τη χρήση καταλύτη, η αντίδραση γίνεται σε ένα στάδιο. Με τη χρήση του καταλύτη, όμως, γίνεται σε δύο στάδια, αλλάζει δηλαδή ο μηχανισμός της αντίδρασης:

$H_2O_2(aq) + I^-(aq) \rightarrow H_2O(\ell) + OI^-(aq)$ 1ο στάδιο

$OI^-(aq) + H_2O_2(aq) \rightarrow H_2O(\ell) + O_2(g) + I^-(aq)$ 2ο στάδιο

$2H_2O_2(aq) \rightarrow 2H_2O(\ell) + O_2(g)$ συνολική εξίσωση

Στην παραπάνω αντίδραση ο καταλύτης (I^-) καταναλώνεται στο 1ο στάδιο παράγοντας ένα ενδιάμεσο προϊόν (το OI^-) και αναγεννάται στο 2ο. Έτσι, η συγκέντρωση του καταλύτη δεν αλλάζει, με αποτέλεσμα μικρή ποσότητα καταλύτη να είναι αρκετή για την καταλυτική δράση. Τα δύο στάδια είναι ταχύτερα (έχουν μικρότερη E_a) με αποτέλεσμα η συνολική αντίδραση να είναι ταχύτερη.



Στάδια καταλυτικής δράσης, σύμφωνα με τη θεωρία της προσρόφησης.

Θεωρία της προσρόφησης. Η θεωρία της προσρόφησης εφαρμόζεται στην ετερογενή κατάλυση (αέρια ή υγρά αντιδρώντα και στερεός καταλύτης σε λεπτόκκοκη ή σπογγώδη μορφή). Ας δούμε ένα παράδειγμα.

$$CH_2{=}CH_2(g) + H_2(g) \xrightarrow{Ni(s)} CH_3CH_3(g)$$

Κατά τη διάρκεια της καταλυτικής δράσης, τα μόρια του $CH_2{=}CH_2$ και τα μόρια H_2 προσροφώνται στην επιφάνεια του Ni(s). Με την προσρόφηση οι δεσμοί C=C και H–H εξασθενίζουν και τελικά διασπώνται με αποτέλεσμα να είναι πιο εύκολος ο σχηματισμός των επιπλέον δεσμών C–H που υπάρχουν στα προϊόντα.

Η προσρόφηση των αντιδρώντων μορίων στην επιφάνεια του καταλύτη οδηγεί τοπικά σε σημαντική αύξηση της συγκέντρωσής τους με αποτέλεσμα την αντίστοιχη αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης.

Εφαρμογή 2

Ποια θεωρία εξηγεί την καταλυτική δράση του Au(s) στην αντίδραση:

$$2N_2O(g) \xrightarrow{Au(s)} 2N_2(g) + O_2(g)$$

Εκλεκτικότητα των καταλυτών. Σε πολλές περιπτώσεις αντιδράσεων που μπορούν να δώσουν διαφορετικά προϊόντα, ο καταλύτης μπορεί να επιταχύνει την αντίδραση εκλεκτικά προς ορισμένα προϊόντα. Π.χ.:

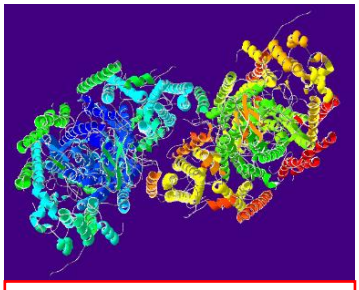
$$CH_3CH_2OH(g) \xrightarrow[400^oC]{Al_2O_3(s)} CH_2{=}CH_2(g) + H_2O(g)$$ [αφυδάτωση αιθανόλης]

$$CH_3CH_2OH(g) \xrightarrow[300^oC]{Cu(s)} CH_3CH{=}O(g) + H_2(g)$$ [αφυδρογόνωση αιθανόλης]

4. Ένζυμα ή βιοκαταλύτες

Τα ένζυμα είναι μακρομόρια συνήθως πρωτεϊνικής φύσης και άρα πολύπλοκης δομής, που καταλύουν κυρίως βιοχημικές αντιδράσεις, δηλαδή αντιδράσεις που συμβαίνουν στους διάφορους οργανισμούς. Τα ένζυμα είναι πολύ σημαντικά στη διατήρηση της ζωής καθώς οι περισσότερες χημικές αντιδράσεις θα συνέβαιναν πολύ αργά ή θα οδηγούσαν σε διαφορετικά και μη επιθυμητά προϊόντα. Παρουσιάζουν εξειδικευμένη δράση και συχνά απόλυτη εξειδίκευση για μία συγκεκριμένη αντίδραση.

Όπως όλοι οι καταλύτες, τα ένζυμα παρέχουν μία «εναλλακτική πορεία» μικρότερης ενέργειας ενεργοποίησης σε μια βιοχημική αντίδραση, αυξάνοντας με τον τρόπο αυτό την ταχύτητά της, συχνά κατά εκατομμύρια φορές. Η δραστικότητά τους επηρεάζεται, όπως σε όλες τις πρωτεΐνες, από το **pH** και από τη **θερμοκρασία**. Μάλιστα, η ταχύτητα μιας ενζυμικής αντίδρασης αυξάνεται αρχικά με την αύξηση της θερμοκρασίας, αλλά σε θερμοκρασίες πάνω από 50°C τα ένζυμα απενεργοποιούνται λόγω αλλαγής στη δομή τους και η ταχύτητα της αντίδρασης μειώνεται.



Μοντέλο δομής και δράσης για το ένζυμο οξειδάση του κυτοχρώματος C, ένα μεγαλομόριο πρωτεϊνικής φύσης που βρίσκεται στο μιτοχόνδριο που μετατρέπει το μοριακό O_2 σε H_2O.

Παραδείγματα δράσης των ενζύμων.

α) Η πτυαλίνη (αμυλάση) είναι ένζυμο που υπάρχει στο σάλιο και επιταχύνει τη μετατροπή του αμύλου σε σάκχαρο. Έχει την μεγαλύτερη δραστικότητα σε pH = 6,8.

Η καταλυτική δράση του ενζύμου συμβαίνει σε μία πολύ μικρή περιοχή του που αναφέρεται ως **ενεργό κέντρο** του ενζύμου.

β) Στην αλκοολική ζύμωση χρησιμοποιείται το ένζυμο ζυμάση:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

γ) Πρωτεάσες, λιπάσες και αμυλάσες, χρησιμοποιούνται σε οικιακά απορρυπαντικά, για τη διάσπαση λεκέδων από πρωτεΐνες, λίπη ή άμυλο σε ρούχα, πιατικά κτλ.

δ) Λιπάσες χρησιμοποιούνται στην παρασκευή τυριών, όπως το καμαμπέρ ή το ροκφόρ.

ε) Πολλά ένζυμα βρίσκουν εφαρμογή στην παραγωγή φαρμάκων, π.χ. αντιβιοτικών.

Η δράση πολλών αντιβιοτικών φαρμάκων στηρίζεται στην αναστολή των ενζύμων που είναι υπεύθυνα για διαφόρων λειτουργιών των βακτηρίων οδηγώντας έτσι στο θάνατό τους.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΣΚΗΣΕΩΝ

1. Να εξηγήσετε αν ισχύουν ή όχι οι ακόλουθες προτάσεις.

α) Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την ταχύτητα μόνο των ενδόθερμων αντιδράσεων.

β) Αν κάθε αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10^oC **διπλασιάζει την ταχύτητα μιας αντίδρασης, τότε η αύξηση της θερμοκρασίας κατά** 40^oC **θα τετραπλασιάσει την ταχύτητα της αντίδρασης.**

γ) Αν διπλασιάσουμε τον όγκο του δοχείου στο οποίο διεξάγεται η αντίδραση: $A(g) + 2B(g) \rightarrow 2Γ(g)$**, η ταχύτητα της αντίδρασης διπλασιάζεται.**

δ) Σκόνη Zn(s) **αντιδρά με περίσσεια διαλύματος** HCl 1 M **ταχύτερα από ό,τι σύρμα** Zn(s) **της ίδιας μάζας.**

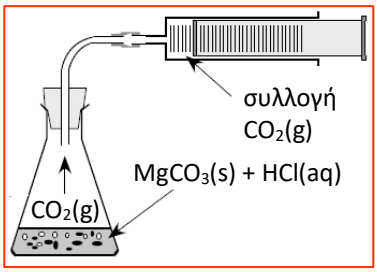
ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Λανθασμένη. Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει τον αριθμό των αποτελεσματικών συγκρούσεων. Άρα, η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται ανεξάρτητα αν είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη.

β) Λανθασμένη. Αν η αντίδραση στους θ^oC έχει ταχύτητα υ, στους $(\theta + 10)^oC$ θα έχει ταχύτητα 2υ, στους $(\theta + 20)^oC$ θα έχει ταχύτητα $2\cdot(2\upsilon) = 4\upsilon$, στους $(\theta + 30)^oC$ θα έχει ταχύτητα $2\cdot(4\upsilon) = 8\upsilon$ και στους $(\theta + 40)^oC$ θα έχει ταχύτητα $2\cdot(8\upsilon) = 16\upsilon$. Με άλλα λόγια, η ταχύτητα θα 16πλασιαστεί.

γ) Λανθασμένη. Με την αύξηση του όγκου του δοχείου, μειώνεται η πίεση στο δοχείο με αποτέλεσμα να μειώνονται και οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων. Έτσι, η ταχύτητα της αντίδρασης μειώνεται.

δ) Σωστό. Η ταχύτητα μιας αντίδρασης στην οποία συμμετέχουν στερεά αντιδρώντα εξαρτάται από την επιφάνεια επαφής του στερεού, καθώς όσο πιο λεπτόκοκκο είναι το στερεό τόσο μεγαλύτερη η ταχύτητα της αντίδρασης. Έτσι, η σκόνη Zn(s) αντιδρά ταχύτερα με περίσσεια διαλύματος HCl από ό,τι το σύρμα Zn(s) της ίδιας μάζας.



2. Όταν προστεθεί περίσσεια σκόνης $MgCO_3(s)$ **σε** 50 mL **διαλύματος** HCl 1 M **λαμβάνει χώρα η αντίδραση:** $MgCO_3(s) + 2HCl(aq) \rightarrow MgCl_2(aq) + H_2O(\ell) + CO_2(g)$.

α) Να προβλέψετε την επίδραση που θα έχουν οι ακόλουθες μεταβολές (i-vii) στην αρχική ταχύτητα της αντίδρασης (βραδύτερη, ταχύτερη, ίδια). Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας. Εκτός από τη μεταβολή vii η θερμοκρασία παραμένει σταθερή.

i. Ίδια ποσότητα $MgCO_3(s)$ **προστίθεται υπό τη μορφή μεγαλύτερων κόκκων σκόνης.**

ii. Χρησιμοποιούνται 100 mL **διαλύματος** HCl 1 M **αντί** 50 mL **διαλύματος** HCl 1 M.

iii. Χρησιμοποιούνται 50 mL **διαλύματος** HCl 2 M **αντί** 50 mL **διαλύματος** HCl 1 M.

iv. Χρησιμοποιούνται 25 mL **διαλύματος** HCl 2 M **αντί** 50 mL **διαλύματος** HCl 1 M.

v. Ίσος όγκος νερού προστίθεται στο οξύ πριν από την προσθήκη του $MgCO_3(s)$.

vi. 0,01 mol NaOH(s) **διαλύεται στο οξύ πριν την προσθήκη του** $MgCO_3(s)$**, χωρίς μεταβολή στον όγκο του διαλύματος.**

vii. Αύξηση στη θερμοκρασία του διαλύματος.

β) Να υπολογίστε το συνολικό όγκο του $CO_2(g)$ **σε STP που θα σχηματιστεί σε καθεμία από τις περιπτώσεις (i-vii).**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) i. Βραδύτερη, γιατί οι μεγαλύτεροι κόκκοι μειώνουν την επιφάνεια επαφής του στερεού αντιδρώντος και άρα μειώνεται και η ταχύτητα της αντίδρασης.

ii. Ίδια. Η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης εξαρτάται από τη συγκέντρωση του HCl που είναι η ίδια.

iii. Ταχύτερη. Η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης εξαρτάται από τη συγκέντρωση του HCl που είναι μεγαλύτερη.

iv. Ταχύτερη. Η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης εξαρτάται από τη συγκέντρωση του HCl που είναι μεγαλύτερη.

v. Βραδύτερη, γιατί η συγκέντρωση του HCl μειώνεται με την προσθήκη νερού, λόγω αραίωσης.

vi. Βραδύτερη. Η προσθήκη της ποσότητας του NaOH(s) έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ποσότητας του HCl, λόγω αντίδρασης (εξουδετέρωσης):

$$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$$
$$0{,}01 \quad 0{,}01 \text{ mol}$$

Η ποσότητα του HCl που απομένει είναι 0,05 − 0,01 = 0,04 mol που αντιστοιχεί σε συγκέντρωση 0,04/0,05 = 0,8 M (μικρότερη).

vii. Ταχύτερη. Με την αύξηση της θερμοκρασίας η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται.

β) Καθώς το $MgCO_3(s)$ είναι σε περίσσεια η συνολική ποσότητα του σχηματιζόμενου $CO_2(g)$ εξαρτάται αποκλειστικά από την ποσότητα του HCl. Η αρχική ποσότητα του HCl είναι n = 0,05 mol και επομένως θα προκύψουν συνολικά 0,025 mol $CO_2(g)$:

$$\mathbf{MgCO_3(s)} + 2HCl(aq) \rightarrow MgCl_2(aq) + H_2O(\ell) + CO_2(g)$$
$$0{,}05 \text{ mol} \qquad\qquad 0{,}025 \text{ mol}$$

Η ποσότητα αυτή του $CO_2(g)$ αντιστοιχεί σε $V = 0{,}025 \cdot 22{,}4 = 0{,}56$ L.
i. Η ποσότητα του HCl δεν μεταβάλλεται και επομένως θα προκύψουν πάλι 0,025 mol $CO_2(g)$ ή 0,56 L.
ii. Η ποσότητα του HCl είναι $n = 0{,}1 \cdot 1 = 0{,}1$ mol και επομένως η συνολική ποσότητα του σχηματιζόμενου $CO_2(g)$ θα είναι 0,05 mol που αντιστοιχεί σε όγκο 1,12 L.
iii. Η ποσότητα του HCl είναι $n = 0{,}05 \cdot 2 = 0{,}1$ mol και επομένως η συνολική ποσότητα του σχηματιζόμενου $CO_2(g)$ θα είναι 0,05 mol που αντιστοιχεί σε όγκο 1,12 L.
iv. Η ποσότητα του HCl δεν μεταβάλλεται ($n = 0{,}025 \cdot 2 = 0{,}05$ mol) και επομένως θα προκύψουν πάλι 0,025 mol $CO_2(g)$ ή 0,56 L.
v. Η ποσότητα του HCl δεν μεταβάλλεται και επομένως θα προκύψουν πάλι 0,025 mol $CO_2(g)$ ή 0,56 L.
vi. Λόγω της αντίδρασης εξουδετέρωσης με το NaOH, η ποσότητα του HCl είναι τώρα 0,05 − 0,01 = 0,04 mol και επομένως σχηματίζονται 0,02 mol $CO_2(g)$ ή 0,448 L.
vii. Η ποσότητα του HCl δεν μεταβάλλεται και επομένως θα προκύψουν πάλι 0,025 mol $CO_2(g)$ ή 0,56 L.

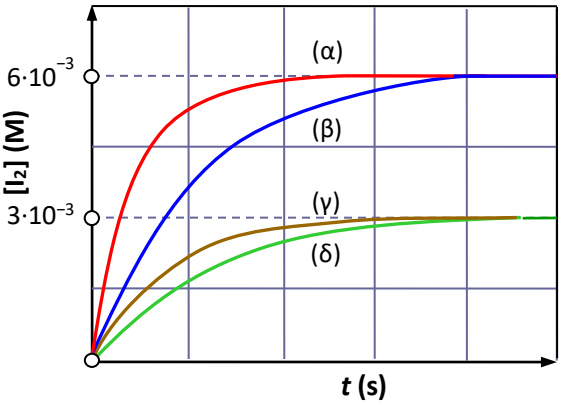
3. Θέλουμε να μελετήσουμε την κινητική της αντίδρασης:

$$H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ \rightarrow 2H_2O + I_2$$

Για το σκοπό αυτό πραγματοποιούμε 4 πειράματα. Όλες οι πειραματικές συνθήκες εμφανίζονται στον πίνακα που ακολουθεί, στον οποίο σημειώνονται με $[I^-]_0$**,** $[H_2O_2]_0$ **και** $[H^+]_0$ **οι αντίστοιχες αρχικές συγκεντρώσεις (για** $t = 0$**).**

	$[I^-]_0$ **(M)**	$[H_2O_2]_0$ **(M)**	$[H^+]_0$ **(M)**	θ **(°C)**	**Καταλύτης**
Πείραμα 1	$6{,}0 \cdot 10^{-3}$	$3{,}0 \cdot 10^{-3}$	$6{,}0 \cdot 10^{-3}$	20	όχι
Πείραμα 2	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$	$6{,}0 \cdot 10^{-3}$	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$	20	όχι
Πείραμα 3	$6{,}0 \cdot 10^{-3}$	$3{,}0 \cdot 10^{-3}$	$6{,}0 \cdot 10^{-3}$	40	όχι
Πείραμα 4	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$	$6{,}0 \cdot 10^{-3}$	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$	20	ναι

Στη συνέχεια καταγράφονται στους ίδιους άξονες οι καμπύλες των συγκεντρώσεων του σχηματιζόμενου $I_2(aq)$ **στα 4 πειράματα:**

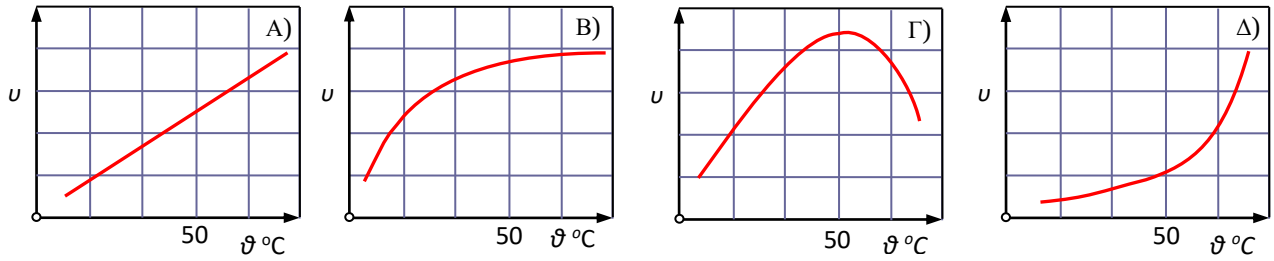


α) Να αντιστοιχήσετε τα τέσσερα πειράματα (1-4) με τις 4 καμπύλες (α-δ).
β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας:
i. Υπολογίζοντας την τελική συγκέντρωση του $I_2(aq)$ σε όλα τα πειράματα.
ii. Σε σχέση με τους παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα της αντίδρασης.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ
α) Πείραμα 1: Καμπύλη (δ).
Πείραμα 2: Καμπύλη (β).
Πείραμα 3: Καμπύλη (γ).
Πείραμα 4: Καμπύλη (α).

β) Και στα 4 πειράματα οι αρχικές ποσότητες των αντιδρώντων είναι σε στοιχειομετρική αναλογία. Έτσι, οι τελικές ποσότητες I_2 θα είναι: $[I_2]_{τελ} = [H_2O_2]_0$. Επομένως, στα πειράματα 1 και 3 ισχύει: $[I_2]_{τελ} = 3{,}0\cdot10^{-3}$ M ενώ στα πειράματα 2 και 4 ισχύει $[I_2]_{τελ} = 6{,}0\cdot10^{-3}$ M.
Τελικά:
– Στα πειράματα 1 και 3 η μόνη παράμετρος που αλλάζει είναι η θερμοκρασία. Στο πείραμα 3 η θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη και η ταχύτητα σχηματισμού του $I_2(aq)$ θα είναι μεγαλύτερη (μεγαλύτερος ρυθμός αποτελεσματικών συγκρούσεων).
– Στα πειράματα 2 και 4 η μόνη παράμετρος που αλλάζει είναι ο καταλύτης. Το πείραμα 4 γίνεται παρουσία καταλύτη που αυξάνει την ταχύτητα της αντίδρασης καθώς μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης.

4. Ποια από τις παρακάτω γραφικές παραστάσεις αντιπροσωπεύει καλύτερα την ταχύτητα μιας ενζυμικά καταλυόμενης αντίδρασης στον ανθρώπινο οργανισμό σε συνάρτηση με την αύξηση της θερμοκρασίας; Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.



ΑΠΑΝΤΗΣΗ

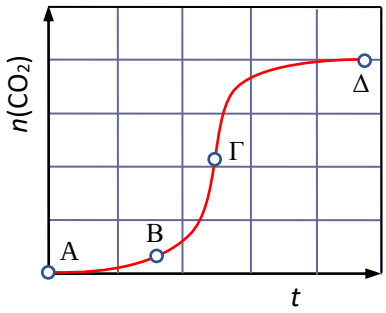
Επιλογή Γ. Η ταχύτητα μιας αντίδρασης αυξάνεται κατά πολύ παρουσία κατάλληλου ενζύμου, όπως αυξάνεται και με την αύξηση της θερμοκρασίας. Όμως, σε θερμοκρασίες πάνω από τη θερμοκρασία του ανθρώπινου οργανισμού (37°C) τα ένζυμα αρχίζουν να αδρανοποιούνται λόγω αλλαγών στη δομή τους, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της δραστικότητάς τους και τελικά τη μείωση της ταχύτητας της αντίδρασης την οποία καταλύουν. Με άλλα λόγια, πάνω από μία θερμοκρασία η ταχύτητα μιας αντίδρασης που διεξάγεται παρουσία ενζύμου μειώνεται.

5. Στην αντίδραση του οξαλικού οξέος, $(COOH)_2$ **με το** $KMnO_4$**, παρουσία** H_2SO_4 **απαντάται το φαινόμενο της αυτοκατάλυσης:**

$$5(COOH)_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 10CO_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

α) Να εξηγήσετε τι σημαίνει αυτοκατάλυση.

β) Για την αντίδραση αυτή η παραγόμενη ποσότητα του προϊόντος CO_2 **(σε mol) σαν συνάρτηση του χρόνου, από την έναρξη της αντίδρασης μέχρι το τέλος της αποδίδεται από το διάγραμμα που ακολουθεί.**



Σε ποιο από τα σημεία Α, Β, Γ **ή** Δ **η ταχύτητα της αντίδρασης είναι μεγαλύτερη; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας. Να εξηγήσετε τη μορφή της καμπύλης.**

Η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια του πειράματος και ο όγκος του διαλύματος δεν μεταβάλλονται.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Η περίπτωση κατά την οποία ένα από τα προϊόντα μιας αντίδρασης λειτουργεί ως καταλύτης, στην περίπτωση αυτή τα ιόντα Mn^{2+} (από το $MnSO_4$).

β) Στο σημείο Γ. Στο σημείο αυτό έχουμε τη μέγιστο ρυθμό αύξησης της παραγόμενης ποσότητας του CO_2 (μέγιστη τιμή του $dn(CO_2)/dt$) και επομένως στο σημείο αυτό θα είναι μέγιστη και η ταχύτητα της αντίδρασης. Πράγματι στην αυτοκατάλυση, η ταχύτητα της αντίδρασης είναι αρχικά πολύ μικρή καθώς το προϊόν που λειτουργεί ως καταλύτης (εδώ το ιόν Mn^{2+}) δεν έχει σχηματιστεί σε επαρκείς ποσότητες. Όταν όμως αυτό επιτευχθεί, η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται θεαματικά και αυτό εκδηλώνεται στο διάγραμμα με την απότομη αύξηση του ρυθμού παραγωγής του CO_2. Προς το τέλος της αντίδρασης, τα αντιδρώντα αρχίζουν να εκλείπουν και η ταχύτητα της αντίδρασης μειώνεται μέχρι που μηδενίζεται ($dn(CO_2)/dt = 0$).

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

11.1. Ποιοι από τους παράγοντες που ακολουθούν επηρεάζουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης;
1. Η χρήση καταλύτη
2. Η θερμοκρασία
3. Η συγκέντρωση των αντιδρώντων
4. Η φύση των αντιδρώντων

Α) Μόνο οι παράγοντες 1 και 3
Β) Μόνο οι παράγοντες 1 και 4
Γ) Μόνο οι παράγοντες 2 και 3
Δ) Όλοι οι παράγοντες 1, 2, 3 και 4

11.2. Όλοι οι παράγοντες που ακολουθούν μπορούν να επηρεάσουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης της γενικής μορφής, $A(aq) + B(aq) \rightarrow Γ(aq) + Δ(aq)$, εκτός από έναν. Ποιος είναι;
Α) Η φύση των αντιδρώντων
Β) Η συγκέντρωση των αντιδρώντων
Γ) Η θερμοκρασία
Δ) Η πίεση

11.3. Η ταχύτητα της αντίδρασης: $\mathbf{A(s)} + 2B(g) \rightarrow Γ(g)$, αυξάνεται, όταν:
Α) αυξηθεί η συγκέντρωση του Α
Β) ελαττώνεται η συγκέντρωση του Β
Γ) ελαττώνεται η συγκέντρωση του Γ
Δ) αυξηθεί η θερμοκρασία

11.4. Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την ταχύτητα μιας αντίδρασης επειδή:
Α) η συχνότητα των συγκρούσεων των μορίων αυξάνεται εντυπωσιακά
Β) αυξάνεται η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης
Γ) μεγαλύτερο ποσοστό αντιδρώντων μορίων έχει την ελάχιστη ενέργεια για αποτελεσματικές συγκρούσεις
Δ) οι δεσμοί στα αντιδρώντα μόρια χαλαρώνουν

11.5. Η μεταβολή της πίεσης επηρεάζει την ταχύτητα της αντίδρασης, $A + B \rightarrow Γ + Δ$ μόνο όταν:
Α) μεταξύ των αντιδρώντων υπάρχει κάποιο αέριο
Β) η αντίδραση γίνεται σε υδατική φάση
Γ) όλα τα αντιδρώντα σώματα είναι αέρια
Δ) όλα τα σώματα, αντιδρώντα και προϊόντα, είναι αέρια

11.6. Σε δοχείο σταθερού όγκου διεξάγεται η αντίδραση: $A(g) + B(g) \rightarrow 2Γ(g)$. Η μείωση της ταχύτητας κατά τη διάρκεια της αντίδρασης μπορεί να οφείλεται:
Α) στην αύξηση της θερμοκρασίας του συστήματος
Β) στην ελάττωση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων
Γ) στη μείωση της πίεσης
Δ) στην αύξηση της συγκέντρωσης των προϊόντων

11.7. Μεταξύ των αποτελεσμάτων που ακολουθούν, ποια οφείλονται σε μία αύξηση της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια μιας αντίδρασης σε αέρια φάση;
I. Αύξηση του ρυθμού των συγκρούσεων
II. Αύξηση της κινητικής ενέργειας των αντιδρώντων μορίων
III. Αύξηση της κινητικής ενέργειας των προϊόντων μορίων
IV. Αύξηση του ρυθμού των αποτελεσματικών συγκρούσεων

Α) I μόνο Β) II και III μόνο
Γ) I, II και IV μόνο Δ) I, II, III και IV

11.8. Η αύξηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητας μιας αντίδρασης. Αυτό οφείλεται βασικά:
Α) στην αύξηση του αριθμού των μορίων
Β) στην αύξηση του όγκου
Γ) στην αύξηση του αριθμού των συγκρούσεων ανά μονάδα χρόνου
Δ) στην αύξηση της ενέργειας των μορίων

11.9. Σε δοχείο σταθερού όγκου πραγματοποιείται η αντίδραση: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$. Η ταχύτητα σχηματισμού της αέριας NH_3 αυξάνεται με τη(ν):
Α) προσθήκη NH_3
Β) προσθήκη N_2
Γ) μείωση της θερμοκρασίας
Δ) αύξηση του όγκου του δοχείου

11.10. Έστω η αντίδραση:

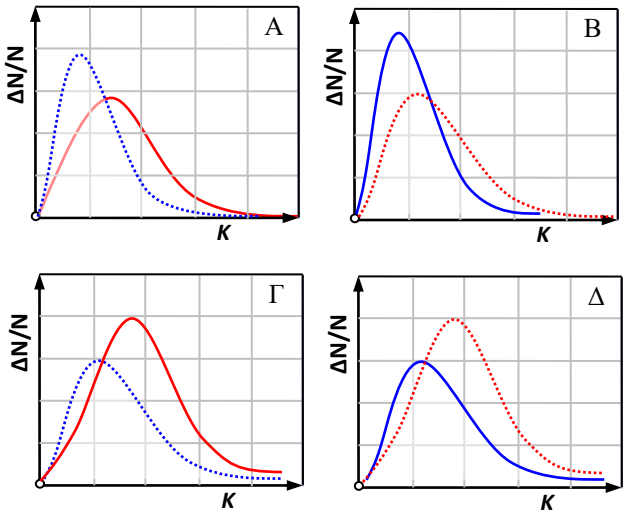
$$2I^-(aq) + S_2O_8^{2-}(aq) \rightarrow \mathbf{I_2(s)} + 2SO_4^{2-}(aq)$$

Ποιος από τους παράγοντες που ακολουθούν δεν επηρεάζει την ταχύτητα της αντίδρασης;
Α) Η αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων I^-
Β) Η προσθήκη καταλύτη
Γ) Η μεταβολή της θερμοκρασίας
Δ) Η μεταβολή της πίεσης

11.11. Σε δοχείο εισάγεται ποσότητα αερίου CO_2 καθώς και περίσσεια στερεού C, οπότε σε κατάλληλες συνθήκες διεξάγεται η αντίδραση: $\mathbf{C(s)} + CO_2(g) \rightarrow 2CO(g)$. Η ταχύτητα της παραπάνω αντίδρασης δεν επηρεάζεται από:
Α) τη συγκέντρωση του CO
Β) τη συγκέντρωση του CO_2
Γ) τη θερμοκρασία
Δ) την επιφάνεια επαφής του C(s)

11.12. Η πλειονότητα των αντιδράσεων σε αέρια φάση δεν είναι πολύ γρήγορες. Σε μία τέτοια αντίδραση πως μπορούμε να αυξήσουμε τον αριθμό των αποτελεσματικών συγκρούσεων μεταξύ των αντιδρώντων μορίων;
Α) Με αύξηση της θερμοκρασίας και ταυτόχρονη μείωση της πίεσης
Β) Με αύξηση της θερμοκρασίας και ταυτόχρονη μείωση του όγκου του δοχείου
Γ) Με αύξηση του όγκου και ταυτόχρονη μείωση της θερμοκρασίας
Δ) Αυξάνοντας τη συγκέντρωση των αντιδρώντων αερίων και μειώνοντας ταυτόχρονα τη θερμοκρασία

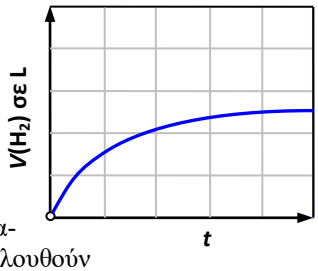
11.13. Σε ποιο από παρακάτω διαγράμματα εμφανίζεται η κατανομή των κινητικών ενεργειών ενός αερίου σε θερμοκρασία 300 K (με διακοπτόμενη καμπύλη) και σε θερμοκρασία 500 K (συνεχής γραμμή);

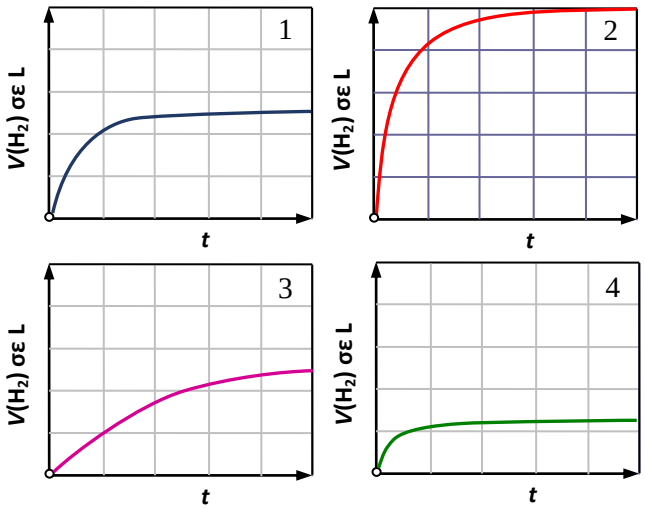


11.14. Ρινίσματα Mg(s) μάζας *m* αντιδρούν με περίσσεια HCl(aq) 1 M σύμφωνα με την αντίδραση:

Mg(s) + 2HCl(aq) → $MgCl_2$(aq) + H_2(g)

Το διπλανό διάγραμμα δίνει το όγκο του H_2(g) που ελευθερώνεται σε σχέση με το χρόνο. Σε ένα άλλο πείραμα η ίδια ποσότητα των ρινισμάτων Mg(s) αντιδρά με περίσσεια HCl(aq) 2 M αντί για 1 M. Ποιο από τα διαγράμματα 1, 2, 3 ή 4 που ακολουθούν αποδίδει τον όγκο του H_2(g) σε σχέση με το χρόνο;





11.15. Σε τρία δοχεία σταθερού όγκου πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις:

C + O_2 → CO_2, $\Delta H < 0$ (I)

2HgO → 2Hg + O_2, $\Delta H > 0$ (II)

A + B → Γ + Δ, $\Delta H = 0$ (III)

Αν αυξήσουμε τη θερμοκρασία των τριών συστημάτων, τότε οι ταχύτητες υ_1, υ_2 και υ_3 των αντιδράσεων (I), (II) και (III) αντίστοιχα μεταβάλλονται ως εξής:

Α) η υ_1 αυξάνεται, η υ_2 ελαττώνεται, η υ_3 δε μεταβάλλεται

Β) αυξάνονται και οι τρεις

Γ) η υ_1 ελαττώνεται, η υ_2 αυξάνεται, η υ_3 δε μεταβάλλεται

Δ) δε μεταβάλλεται καμία

11.16. Σε ποια από τις παρακάτω περιπτώσεις αυξάνεται η συχνότητα των συγκρούσεων μεταξύ των αντιδρώντων;

Α) Αν έχουμε ένα στερεό στα αντιδρώντα, να το σπάσουμε σε όσο το δυνατόν μικρότερα κομμάτια

Β) Αν έχουμε αέρια αντιδρώντα να μειώσουμε την πίεση

Γ) Η μείωση της θερμοκρασίας

Δ) Για αντιδράσεις που γίνονται σε διαλύματα να μειώσουμε τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων

11.17. Θεωρούμε ότι στην περιοχή 20-50°C κάθε αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10°C διπλασιάζει την ταχύτητα μιας αντίδρασης. Αν στους 20°C η αρχική ταχύτητα είναι υ, ποια η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης στους 50°C;

Α) 4υ Β) 8υ Γ) 16υ Δ) 50υ

11.18. Ποια από τις παρακάτω προτάσεις εξηγεί καλύτερα τη δράση ενός καταλύτη;

Α) Αυξάνει την ποσότητα των προϊόντων

Β) Αυξάνει την κινητική ενέργεια των αντιδρώντων μορίων

Γ) Δίνει έναν άλλο μηχανισμό στην αντίδραση

Δ) Αυξάνει την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης

11.19. Δύο θεωρίες εξήγησης της δράσης των καταλυτών είναι η θεωρία:

Α) της μεταβατικής κατάστασης και των συγκρούσεων

Β) του ενεργοποιημένου συμπλόκου και των συγκρούσεων

Γ) της ομογενούς κατάλυσης και της αυτοκατάλυσης

Δ) της προσρόφησης και των ενδιαμέσων προϊόντων

11.20. Τα υδατικά διαλύματα H_2O_2 αποθηκεύονται σε σκοτεινόχρωμες φιάλες για την αποφυγή της διάσπασής τους σύμφωνα με την εξίσωση:

$2H_2O_2(aq) \rightarrow 2H_2O(\ell) + 1/2O_2(g)$, $\Delta H < 0$

Σε ποιες συνθήκες ευνοείται η αποθήκευση διαλύματος H_2O_2(aq) για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα;

Α) 15°C, στο σκοτάδι

Β) 15°C, στο σκοτάδι και παρουσία του ενζύμου καταλάση που καταλύει την παραπάνω αντίδραση

Γ) 15°C, παρουσία ηλιακού φωτός

Δ) 35°C, στο σκοτάδι

Ε) 35°C, παρουσία ηλιακού φωτός

11.21. Το H_2O_2 διασπάται σύμφωνα με την εξίσωση:

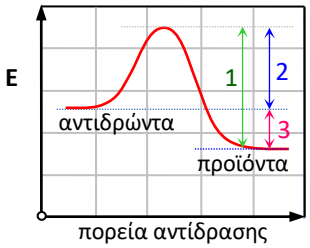
$H_2O_2(aq) \rightarrow H_2O(\ell) + O_2(g)$

Με την προσθήκη μικρής ποσότητας $FeCl_3$(aq) η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται θεαματικά. Ποιος όρος περιγράφει το ρόλο του $FeCl_3$;

Α) Μεταβατική κατάσταση Β) Ενδιάμεσο αντίδρασης

Γ) Ετερογενής κατάλυση Δ) Ομογενής κατάλυση

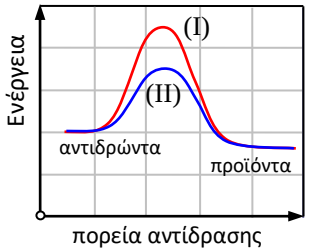
11.22. Όταν ένας καταλύτης προστεθεί σε μία αντίδραση που παριστάνεται από το ενεργειακό διάγραμμα που ακολουθεί, ποιο ή ποια από τα μεγέθη 1, 2 ή 3 θα μεταβληθεί-ούν;



Α) Το 1 και το 2 Β) Το 1 και το 3
Γ) Το 2 και το 3 Δ) Το 1, το 2 και το 3

11.23. Το οξαλικό οξύ, $(COOH)_2$, οξειδώνεται προς CO_2 από όξινο διάλυμα $KMnO_4$ στους 70°C. Όταν λίγες σταγόνες του όξινου διαλύματος $KMnO_4$ προστεθούν σε θερμό διάλυμα $(COOH)_2$, παρέρχονται λίγα δευτερόλεπτα πριν το ιώδες διάλυμα του $KMnO_4$ αποχρωματιστεί. Στη συνέχεια προσθέτουμε λίγες ακόμη σταγόνες διαλύματος $KMnO_4$, οπότε το ιώδες χρώμα του εξαφανίζεται αμέσως. Με βάση τα παραπάνω, ποια από τις ακόλουθες προτάσεις είναι ορθή;
Α) Η αντίδραση επιβραδύνεται από το εκλυόμενο CO_2
Β) Η αντίδραση αυτοκαταλύεται από το οξαλικό οξύ
Γ) Η αντίδραση αυτοκαταλύεται από τα ιόντα $Mn^{2+}(aq)$
Δ) το οξαλικό οξύ είναι σε περίσσεια

11.24. Δίνονται τα διαγράμματα (Ι) και (ΙΙ), τα οποία αποδίδουν τις δύο πορείες της ίδιας αντίδρασης, που διεξάγεται κατά την επεξεργασία των καυσαερίων ενός αυτοκινήτου. Αν το σύστημα ακολουθεί την πορεία (ΙΙ) και προστεθεί σε αυτό μια από τις πιο κάτω ουσίες, τότε ακολουθεί την πορεία (Ι). Η ουσία αυτή μπορεί να είναι:



Α) δηλητήριο καταλύτη Β) οξυγόνο
Γ) ένζυμο Δ) καταλύτης [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

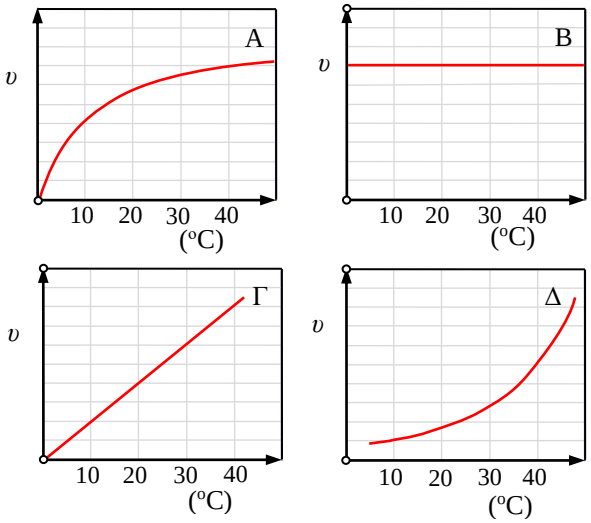
11.25. Οι χλωροφθοράνθρακες διασπώνται στην ανώτερη ατμόσφαιρα προς άτομα Cl(g) που συμμετέχουν εκεί στη διάσπαση του όζοντος (O_3), σύμφωνα με το μηχανισμό:

$$Cl(g) + O_3(g) \longrightarrow ClO(g) + O_2(g)$$
$$ClO(g) + O_3(g) \longrightarrow Cl(g) + 2O_2(g)$$

Με βάση τον παραπάνω μηχανισμό προκύπτει ότι:
Α) Τα άτομα Cl(g) είναι ο καταλύτης της αντίδρασης
Β) Το $O_2(g)$ είναι ο καταλύτης της αντίδρασης
Γ) Η συνολική εξίσωση της αντίδρασης είναι: $3O_2(g) \longrightarrow 2O_3(g)$
Δ) Ο αριθμός των mol του $O_2(g)$ που παράγονται είναι ίσος με τον αριθμό των mol του $O_3(g)$ που καταναλώνονται

11.26. Να εξετάσετε την ισχύ των παρακάτω προτάσεων.
α) Για την μείωση της ταχύτητας αντιδράσεων που οδηγούν στην αλλοίωση των τροφίμων τα βάζουμε στο ψυγείο.
β) Αν στο δοχείο της αντίδρασης: $H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g)$, εισάγουμε ποσότητα HCl υπό σταθερή πίεση, η ταχύτητα της αντίδρασης δε μεταβάλλεται.
γ) Αν κάθε αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10°C διπλασιάζει την ταχύτητα μιας αντίδρασης, τότε η αύξηση της θερμοκρασίας κατά 100°C θα 20πλασιάσει την ταχύτητα.
δ) Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την ταχύτητα μιας αντίδρασης καθώς μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης (E_a).

11.27. Σε μία αντίδραση της μορφής, $A(g) \longrightarrow 2B(g)$ και στην περιοχή θερμοκρασιών 0-50°C κάθε αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10°C διπλασιάζει την ταχύτητά της. Ποιο από τα διαγράμματα που ακολουθούν αποδίδει τη μεταβολή της ταχύτητας της αντίδρασης σε σχέση με τη θερμοκρασία;



Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

11.28. Δίνεται η χημική εξίσωση της αντίδρασης:

$$\mathbf{Fe(s)} + 2HCl(aq) \longrightarrow FeCl_2(aq) + H_2(g)$$

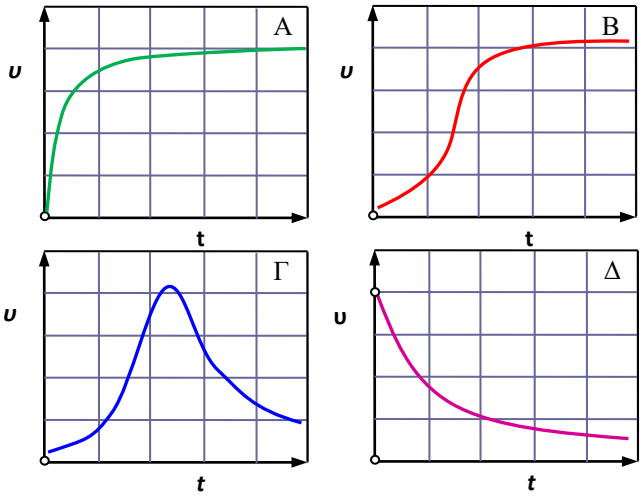
Να εξηγήσετε αν οι εξής προτάσεις είναι σωστές ή όχι.
α) Η αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος HCl(aq) μειώνει την ταχύτητα της αντίδρασης.
β) Η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται όταν ο Fe(s) είναι με τη μορφή σκόνης παρά με τη μορφή σύρματος.
γ) Όταν αυξάνεται η πίεση υπό την οποία διεξάγεται η αντίδραση η ταχύτητά της αυξάνεται.

11.29. Διάλυμα H_2O_2 προστίθεται σε διάλυμα NaI οξινισμένου με HCl και συμβαίνει η αντίδραση που ακολουθεί.

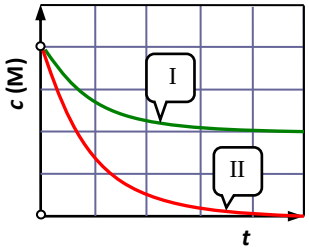
$$H_2O_2(aq) + 2NaI(aq) + 2HCl(aq) \longrightarrow 2NaCl(aq) + I_2(aq) + 2H_2O(\ell)$$

Το ίδιο πείραμα επαναλαμβάνεται με κάποιες μεταβολές στις συνθήκες, μία κάθε φορά. Για κάθε μία μεταβολή να εξηγήσετε την επίδραση στην ταχύτητα της αντίδρασης.
α) Αύξηση της συγκέντρωσης του H_2O_2.
β) Μείωση της θερμοκρασίας του διαλύματος.
γ) Το διάλυμα NaI(aq) παρασκευάζεται από σκόνη NaI(s) αντί για μεγάλους κρυστάλλους NaI(s).

11.30. Σε μία αντίδραση αυτοκατάλυσης, ποιο από τα παρακάτω διαγράμματα περιγράφει καλύτερα την ταχύτητα της αντίδρασης ως συνάρτηση του χρόνου; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.



11.31. Έστω η αντίδραση: $A(g) + 2B(g) \rightarrow \Gamma(g) + 2\Delta(g)$.

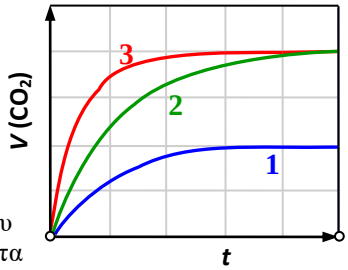


Στο διπλανό διάγραμμα φαίνονται οι συγκεντρώσεις των ενώσεων Α και Β σε σχέση με το χρόνο σε σταθερή θερμοκρασία T_1.
α) Να εξηγήσετε ποια από τις δύο καμπύλες αντιστοιχεί στο Α και ποια στο Β.
β) Να κατασκευάσετε το ίδιο διάγραμμα, αν η αντίδραση πραγματοποιηθεί σε θερμοκρασία $T_2 > T_1$.
γ) Στο παραπάνω διάγραμμα να σχεδιάσετε τη [Γ] και τη [Δ] σε σχέση με το χρόνο, στη θερμοκρασία T_1.

11.32. Το $CaCO_3(s)$ αντιδρά με το HCl(aq) σύμφωνα με την εξίσωση που ακολουθεί.

$$\mathbf{CaCO_3(s)} + 2HCl(aq) \rightarrow CaCl_2(aq) + H_2O(\ell) + CO_2(g)$$

α) Να υποδείξετε τρεις τρόπους (εκτός από τους καταλύτες και τις ακτινοβολίες) με τους οποίους μπορούμε να αυξήσουμε την ταχύτητα της αντίδρασης.



β) Στο διπλανό σχήμα εμφανίζεται ο όγκος του $CO_2(g)$ σε STP, σε σχέση με το χρόνο, όταν περίσσεια κόκκων $CaCO_3(s)$ συγκεκριμένου μεγέθους αντιδράσουν με τα εξής διαλύματα HCl:
I. HCl 2 M, x L. II. HCl 1 M, x L. III. HCl 1 M, 2x L.
Η θερμοκρασία είναι η ίδια και στις 3 περιπτώσεις. i. Να αντιστοιχήσετε τα διαγράμματα 1, 2 και 3 με τις περιπτώσεις I, II και III. ii. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

11.33. Σε δοχείο Α όγκου 1 L εισάγουμε 1 mol H_2 και 1 mol I_2, στους 400°C. Μετά από 10 s και πριν η αντίδραση ολοκληρωθεί βρίσκουμε ότι έχουν παραχθεί n_A = 0,8 mol HI. Επαναλαμβάνουμε το ίδιο πείραμα σε 3 δοχεία Β, Γ και Δ με τα ακόλουθα δεδομένα. Στο δοχείο Β όγκου 1 L εισάγουμε 2 mol H_2 και 1 mol I_2 στους 400°C. Στο δοχείο Γ όγκου 2 L εισάγουμε 1 mol H_2 και 1 mol I_2 στους 400°C. Στο δοχείο Δ όγκου 1 L εισάγουμε 1 mol H_2 και 1 mol I_2 στους 300°C.
i. Μετά από 10 s για τις ποσότητες n_B, n_Γ, n_Δ του HI που βρίσκονται στα δοχεία Β, Γ και Δ αντίστοιχα ισχύει:
Α) $n_B > n_A$, $n_\Gamma > n_A$, $n_\Delta > n_A$ Β) $n_B > n_A$, $n_\Gamma < n_A$, $n_\Delta < n_A$
Γ) $n_B < n_A$, $n_\Gamma < n_A$, $n_\Delta < n_A$ Δ) $n_B > n_A$, $n_\Gamma = n_A$, $n_\Delta < n_A$
ii. Να εξηγήσετε γιατί η ταχύτητα με την οποία αρχίζει να πραγματοποιείται η αντίδραση στα δοχεία Γ και Δ διαφέρει από την αρχική ταχύτητα της αντίδρασης στο δοχείο Α.

11.34. Το ένζυμο ιμβερτάση μετασχηματίζει το σάκχαρο σακχαρόζη σε ισομοριακό μίγμα δύο άλλων σακχάρων, γλυκόζη και φρουκτόζη. Ίσες ποσότητες ενζύμου προστίθενται σε ίσες ποσότητες τριών διαλυμάτων σακχαρόζης της ίδιας συγκέντρωσης. Το ένα διάλυμα έχει θερμοκρασία 5°C, το δεύτερο 35°C και το τρίτο 95°C. Η ποσότητα της γλυκόζης που σχηματίστηκε μετά από παρέλευση του ίδιου χρονικού διαστήματος εμφανίζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Θερμοκρασία πειράματος	Ποσότητα γλυκόζης
5°C	1 g
35°C	9,5 g
95°C	2 g

Να εξηγήσετε γιατί η ποσότητα γλυκόζης είναι μεγαλύτερη στους 35°C σε σχέση: i. με τους 5°C και ii. με τους 95°C.

11.35. α) Η αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει μικρή αύξηση του ρυθμού των συγκρούσεων. Παρόλα αυτά η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται θεαματικά. Γιατί;



β) Οι ράβδοι φωτός είναι ημιδιαφανείς πλαστικοί σωλήνες που περιέχουν χημικές ουσίες οι οποίες όταν έρθουν σε επαφή με την κάμψη της ράβδου αντιδρούν και δημιουργούν φως μέσω του φαινομένου της χημειοφωταύγειας. Ένας μαθητής διαθέτει 3 ίδιους ράβδους φωτός. Τοποθετεί τους τρεις ράβδους σε νερό θερμοκρασίας 5°C, 40°C και 70°C. Τα αποτελέσματα των παρατηρήσεων εμφανίζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Θερμοκρασία (°C)	Επίδραση στη λειτουργία της ράβδου	
	Φωτεινότητα	Διάρκεια λειτουργίας
5	Αμυδρή	7 ώρες
40	Φωτεινή	3 ώρες
70	Πολύ φωτεινή	1 ώρες

Να εξηγήσετε τις παραπάνω παρατηρήσεις.

11.36. Η κατεργασία του μυρμηκικού οξέος (HCOOH) με H_2SO_4 ως καταλύτη είναι ένας εύκολος τρόπος παρασκευής CO(g) στο εργαστήριο και διεξάγεται με βάση την εξίσωση:

$$HCOOH \rightarrow CO + H_2O$$

Χωρίς τη χρήση καταλύτη η αντίδραση είναι πολύ αργή.
α) Να αναφέρετε έναν ενεργειακό παράγοντα για τον οποίο μία αντίδραση είναι πολύ αργή.
β) Με τη συμμετοχή καταλύτη η αντίδραση διεξάγεται με βάση τον παρακάτω μηχανισμό 3 σταδίων:
Στάδιο 1: $HCOOH + H^+ \rightarrow HCOOH_2^+$
Στάδιο 2: $HCOOH_2^+ \rightarrow H_2O + HCO^+$
Στάδιο 3: $HCO^+ \rightarrow CO + H^+$
i. Να αναγνωρίσετε τα ενδιάμεσα της αντίδρασης.
ii. Να αναγνωρίσετε τον καταλύτη της αντίδρασης.

11.37. Σε κλειστό δοχείο και σε θερμοκρασία T το HI(g) διασπάται σύμφωνα με την αντίδραση:

$$2HI(g) \rightarrow H_2(g) + I_2(g)$$

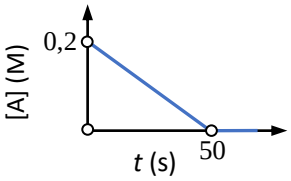
α) Πώς θα μεταβληθεί η ταχύτητα της αντίδρασης αν ελαττωθεί ο όγκος του δοχείου; Να δικαιολογήσετε την απάντησή σας.
β) Η διάσπαση του αερίου HI μπορεί να γίνει και παρουσία Au(s). Πώς χαρακτηρίζεται η κατάλυση στην περίπτωση αυτή;
γ) Πώς ονομάζεται η θεωρία που ερμηνεύει ικανοποιητικά την παραπάνω κατάλυση;

11.38. Διάλυμα της ουσίας A(aq) συγκέντρωσης 0,1 M αναμιγνύεται με υδατικό διάλυμα της ουσίας B(aq) 0,2 M ίσου όγκου. Από $t = 0$ οι ουσίες αντιδρούν, υπό σταθερή θερμοκρασία θ_1, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$A(aq) + 3B(aq) \rightarrow 2Γ(aq) + Δ(aq)$$

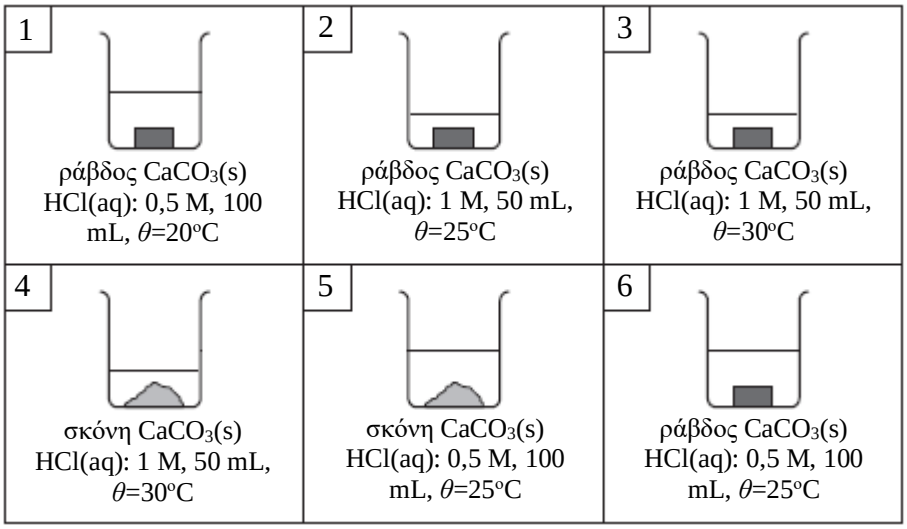
Τη χρονική στιγμή $t = 500$ s από την έναρξη της αντίδρασης βρέθηκε ότι η συγκέντρωση του Γ(aq) είναι ίση με 0,05 M.
α) Να προσδιοριστούν οι συγκεντρώσεις των τριών άλλων συστατικών της αντίδρασης τη χρονική στιγμή $t = 500$ s.
β) Να βρεθεί η μέση ταχύτητα της αντίδρασης από $t = 0$ μέχρι $t = 500$ s.
γ) Το ίδιο πείραμα διεξάγεται σε μεγαλύτερη θερμοκρασία $\theta_2 > \theta_1$ αλλά με τις ίδιες αρχικές συγκεντρώσεις των A(aq) και B(aq). Να συγκρίνετε τη συγκέντρωση του A(aq) τη χρονική στιγμή $t = 500$ s από την έναρξη της αντίδρασης με τη συγκέντρωση του A(aq) στο 1ο πείραμα την ίδια χρονική στιγμή (μεγαλύτερη, μικρότερη ή ίση). Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

11.39. Με τη διαβίβασή της σε δοχείο με θερμαινόμενο Au(s) ως καταλύτη, η ουσία A(g) διασπάται σύμφωνα με την εξίσωση: $2A(g) \rightarrow B(g) + 2Γ(g)$. Η συγκέντρωση της A(g) σε σχέση με το χρόνο δίνεται στο διπλανό γράφημα.



α) i. Με βάση το γράφημα να εξηγήσετε γιατί η ταχύτητα της αντίδρασης διατηρείται σταθερή με την πάροδο του χρόνου και να υπολογίσετε την τιμή της. ii. Να υπολογίσετε τη συγκέντρωση των σωμάτων B(g) και Γ(g) για $t \geq 50$ s. iii. Να χαρακτηρίσετε την κατάλυση ως ομογενή ή ετερογενή.
β) Να σχεδιάσετε τις γραφικές παραστάσεις, i. της ταχύτητας της αντίδρασης σαν συνάρτηση του χρόνου και ii. της μεταβολής της [B] και της [Γ] σαν συνάρτηση του χρόνου (σε κοινό διάγραμμα).

11.40. Φοιτητής μελετά την ταχύτητα της αντίδρασης μεταξύ σταθερής ποσότητας περίσσειας κιμωλίας, $CaCO_3(s)$ και αραιού διαλύματος υδροχλωρικού οξέος, HCl(aq), σύμφωνα με την εξίσωση: $\mathbf{CaCO_3(s)} + 2HCl(aq) \rightarrow CaCl_2(aq) + CO_2(g) + H_2O(ℓ)$. Για το σκοπό αυτό διεξάγει 6 πειράματα μεταβάλλοντας την μορφή της στερεής κιμωλίας (ράβδος ή σκόνη), τη συγκέντρωση του διαλύματος HCl (0,5 M ή 1 M) και τη θερμοκρασία (20°C, 25°C ή 30°C). Οι αρχικές συνθήκες των 6 αυτών πειραμάτων εμφανίζονται στο σχήμα που ακολουθεί.



α) Να εξηγήσετε γιατί μετά το πέρας όλων των πειραμάτων η συνολική ποσότητα (mol) του εκλυόμενου $CO_2(g)$ θα είναι η ίδια.

β) Ποια δύο από τα πειράματα 1-6 πρέπει να συγκριθούν ώστε να αναδειχθεί αποκλειστικά η επίδραση της συγκέντρωσης του HCl(aq) στην ταχύτητα της αντίδρασης;
γ) Σε ποιο από τα πειράματα η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης είναι η μεγαλύτερη;
Σε όλες τις περιπτώσεις να αιτιολογήσετε τις απαντήσεις σας.

Χημεία και… τέρατα: ***«Μια μέρα που δεν θα ξεχάσω ποτέ!»***



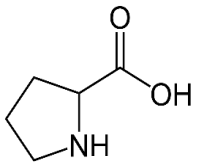
Ill. Niklas Elmehed © Nobel Prize Outreach.
Benjamin List



Ill. Niklas Elmehed © Nobel Prize Outreach.
David W.C. MacMillan

Το Ινστιτούτο Καρολίνσκα της Σουηδίας απένειμε το βραβείο Νόμπελ Χημείας 2021 στον Γερμανό Μπένζαμιν Λιστ του Ινστιτούτου «Μαξ Πλανκ» και στον Βρετανό Ντέιβιντ ΜακΜίλαν του Πανεπιστημίου Πρίνστον «για την ανάπτυξη της ασύμμετρης οργανικής κατάλυσης».

Οι δύο νομπελίστες ανακάλυψαν στις αρχές της δεκαετίας του 2000 ότι εκτός από τα μέταλλα και τα ένζυμα υπάρχει και ένα άλλο είδος κατάλυσης, η ασύμμετρη οργανική κατάλυση, η οποία βασίζεται σε μικρά οργανικά μόρια. Οι καταλύτες αυτοί, όπως το αμινοξύ προλίνη, αποτελούν ένα «νέο και ευφυές εργαλείο για τη σύνθεση μορίων, το οποίο αναπτύχθηκε με εκπληκτική ταχύτητα», διευκρίνισε η επιτροπή των Νόμπελ. Σε αντίθεση με τα μέταλλα και τα ένζυμα, η προλίνη είναι ένα ονειρεμένο εργαλείο για τους χημικούς, ένα πολύ απλό και φθηνό μόριο το οποίο σέβεται το περιβάλλον.



προλίνη

Η ευρεία αξιοποίηση των οργανικών καταλυτών οφείλεται κυρίως στην ικανότητά τους για ασύμμετρη κατάλυση καθώς αρκετά φάρμακα (αλλά και άλλες οργανικές ενώσεις) παράγονται με τη μορφή μορίων που το ένα είναι στο χώρο κατοπτρικό είδωλο του άλλου και από τα οποία το ένα μόνο παρουσιάζει φαρμακευτική δράση. «Χρησιμοποιώντας αυτούς τους καταλύτες οι ερευνητές μπορούν να δημιουργήσουν αποτελεσματικότερα οτιδήποτε, από νέα φαρμακευτικά προϊόντα ως μόρια τα οποία μπορούν να αιχμαλωτίσουν το φως σε ηλιακά κύτταρα», καταλήγει η Βασιλική Ακαδημία Επιστημών της Σουηδίας στην ανακοίνωσή της.

«Πρόκειται για τεράστια έκπληξη» ήταν η αντίδραση του Λιστ, τον οποίο ενημέρωσε τηλεφωνικώς η Ακαδημία Νόμπελ. «Νόμιζα ότι κάποιος μου κάνει πλάκα. Έτρωγα το πρωινό μου με τη γυναίκα μου. Συνήθως μου έλεγε, έχε το νου σου στο τηλέφωνο μην πάρει κανείς από την Σουηδία, αλλά σήμερα δεν έκανε το αστείο αυτό. Και όταν η Σουηδία φάνηκε πράγματι στο τηλέφωνο ήταν μια πολύ ξεχωριστή στιγμή που δεν θα ξεχάσω ποτέ», συνέχισε ο Λιστ.

«Πολλοί έχουν αναρωτηθεί γιατί δεν το σκεφτήκαμε νωρίτερα» σχολιάζει στην ανακοίνωση των βραβείων ο Γιόχαν Άγκβιστ, πρόεδρος της Επιτροπής Χημείας των Νόμπελ.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 11

Στις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής 1-10, να σημειώσετε απλά τη σωστή απάντηση.

1. Ποια από τις μεταβολές που ακολουθούν **δεν** αυξάνει την ταχύτητα μιας αντίδρασης;
Α) Η αύξηση της θερμοκρασίας
Β) Η προσθήκη κατάλληλου καταλύτη
Γ) Η αύξηση της συγκέντρωσης ενός αντιδρώντος
Δ) Η αύξηση της επιφάνειας επαφής ενός στερεού αντιδρώντος
Ε) Η αύξηση του όγκου του δοχείου της αντίδρασης

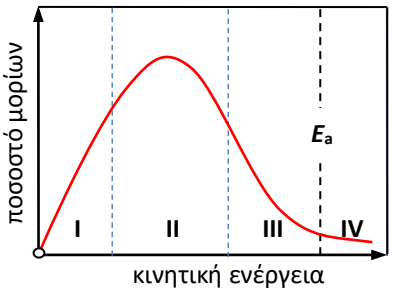
2. Με θέρμανση της φιάλης στην οποία διεξάγεται η αντίδραση: Α(ℓ) + Β(ℓ) ⟶ Γ(ℓ) + Δ(ℓ), η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται καθώς:
Α) αυξάνεται η ενθαλπία της αντίδρασης
Β) μειώνεται η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης
Γ) ποσότητα των αντιδρώντων εξατμίζεται
Δ) αυξάνεται ο ρυθμός των αποτελεσματικών συγκρούσεων

3. Σε κατάλληλο δοχείο εισάγονται ένα κομμάτι C(s) και ποσότητα $CO_2(g)$ σε πίεση 1 atm και θερμοκρασία 1000 K, οπότε διεξάγεται η αντίδραση:

$$\mathbf{C(s)} + CO_2(g) \longrightarrow 2CO(g),\ \Delta H = 172\ \text{kJ}$$

Ποια από τις μεταβολές που ακολουθούν θα προκαλέσει αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης;
Α) Μετατροπή του κομματιού του C(s) σε σκόνη
Β) Μείωση της θερμοκρασίας
Γ) Αύξηση του όγκου του δοχείου της αντίδρασης
Δ) Μείωση της πίεσης με αύξηση του όγκου του δοχείου

4. Με βάση το διάγραμμα κατά Maxwell - Boltzmann που ακολουθεί σε ποια περιοχή αντιστοιχούν μόρια με την απαιτούμενη ενέργεια για αποτελεσματικές συγκρούσεις;



Α) Στην περιοχή I Β) Στην περιοχή II
Γ) Στην περιοχή III Δ) Στην περιοχή IV

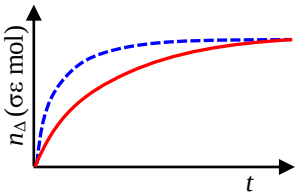
5. Η δράση ενός καταλύτη οφείλεται στη μείωση της:
Α) ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης
Β) ενθαλπίας των προϊόντων
Γ) ενθαλπίας των αντιδρώντων
Δ) ενθαλπίας της αντίδρασης

6. Για την αντίδραση που παριστάνεται με την εξίσωση:

$$N_2O(g) + NO(g) \longrightarrow N_2(g) + NO_2(g)$$

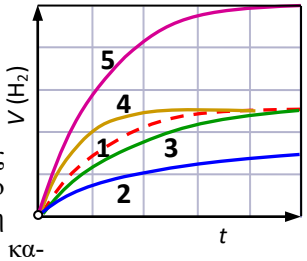
είναι γνωστές οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης και της ενθαλπίας της αντίδρασης, ίσες με E_a = 209 kJ.mol^{-1} και $\Delta H = -138$ kJ·mol^{-1}. Πως θα μεταβληθούν τα μεγέθη αυτά παρουσία καταλύτη;
Α) Η E_a θα μειωθεί και η ΔH θα παραμείνει η ίδια
Β) Η E_a θα αυξηθεί και η ΔH θα παραμείνει η ίδια
Γ) Η E_a θα μειωθεί και η ΔH θα μειωθεί
Δ) Η E_a παραμείνει η ίδια και η ΔH θα μειωθεί

7. Παρακολουθούμε τη διεξαγωγή μιας μονόδρομης αντίδρασης, Α(aq) + Β(aq) ⟶ Γ(aq) + Δ(s) σε υδατικό διάλυμα μετρώντας την ποσότητα (σε mol) του προϊόντος (Δ) σε σχέση με το χρόνο. Λαμβάνουμε έτσι την καμπύλη με την πλήρη γραμμή στο γράφημα που ακολουθεί. Πραγματοποιούμε εκ νέου την ίδια αντίδραση με μία μεταβολή σε σχέση με την πρώτη περίπτωση. Λαμβάνουμε έτσι την καμπύλη με τη διακεκομμένη γραμμή. Ποια είναι η μεταβολή που πραγματοποιήθηκε στην δεύτερη περίπτωση σε σχέση με την πρώτη;



Α) Μείωση της θερμοκρασίας
Β) Διπλασιασμός των ποσοτήτων των δύο αντιδρώντων σε διπλάσιο όγκο διαλύματος
Γ) Αύξηση της εξωτερικής πίεσης στο διάλυμα
Δ) Αύξηση της συγκέντρωσης του αντιδρώντος σε περίσσεια

8. Σε ένα πείραμα ποσότητα ρινισμάτων Mg(s) αντιδρά με περίσσεια διαλύματος HCl(aq) 1 M σύμφωνα με την εξίσωση: $\mathbf{Mg(s)} + 2HCl(aq) \longrightarrow MgCl_2(aq) + H_2(g)$. Σε ένα άλλο πείραμα η ίδια ποσότητα των ίδιων ρινισμάτων Mg(s) αντιδρά με περίσσεια διαλύματος HCl(aq) 2 M, στην ίδια θερμοκρασία. Αν στο 1ο πείραμα ο εκλυόμενος όγκος του $H_2(g)$ σε συνάρτηση με το χρόνο δίνεται από την καμπύλη (1) στο διπλανό σχήμα, ποια καμπύλη θα αποδίδει τον εκλυόμενο όγκο του $H_2(g)$ σε συνάρτηση με το χρόνο στην περίπτωση του 2ου πειράματος;



Α) Η καμπύλη (2)
Β) Η καμπύλη (3)
Γ) Η καμπύλη (4)
Δ) Η καμπύλη (5)
Ο όγκος του H_2 μετριέται στις ίδιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

9. Σε μία ανοικτή φιάλη γίνεται η αντίδραση:

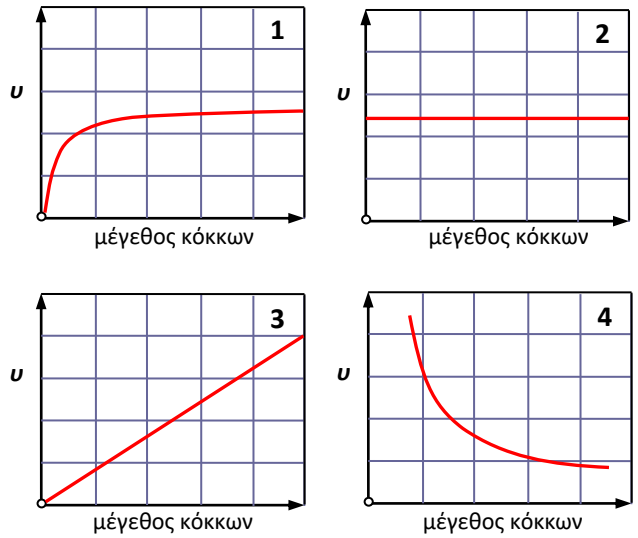
$$A(aq) + \mathbf{B(s)} \longrightarrow \Gamma(aq) + \Delta(aq)$$

Ποιος από τους παράγοντες που ακολουθούν δεν επηρεάζει την ταχύτητα της αντίδρασης;
Α) Η συγκέντρωση του Α(aq)
Β) Η εξωτερική πίεση του διαλύματος
Γ) Το μέγεθος των κόκκων του Β(s)
Δ) Η θερμοκρασία

10. Η σχέση της ταχύτητας (υ) της αντίδρασης,

$$\mathbf{A(s)} + 2B(aq) \rightarrow \Gamma(aq) + \Delta(aq)$$

με το μέγεθος των κόκκων του στερεού αντιδρώντος, με ποιο από το παρακάτω διάγραμμα (1-4) μπορεί να αποδοθεί;



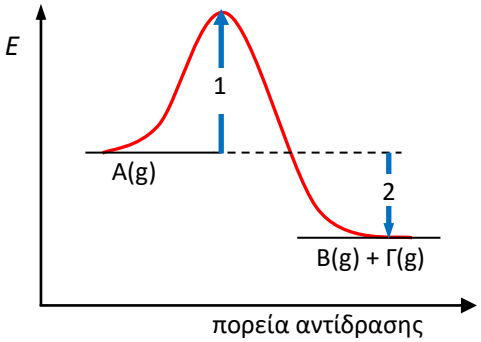
Α) Από το διάγραμμα 1 Β) Από το διάγραμμα 2
Γ) Από το διάγραμμα 3 Δ) Από το διάγραμμα 4

11. Το μονοξείδιο του αζώτου (NO) και το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) είναι δύο τοξικά αέρια που προέρχονται ως απόβλητα από τη χημική βιομηχανία καθώς και από τις εξατμίσεις των αυτοκινήτων. Ένας τρόπος για τη μείωση των εκπομπών των δύο αυτών αερίων στην ατμόσφαιρα σε κινητήρες Diesel είναι με τη χρήση του λεγόμενου καταλύτη του Monel στον καταλυτικό μετατροπέα των αυτοκινήτων. Πρόκειται για ένα κράμα των μετάλλων Ni(s) και Cu(s) που καταλύει την αντίδραση (1):

$$2NO(g) + 2CO(g) \rightarrow N_2(g) + 2CO_2(g) \quad (1)$$

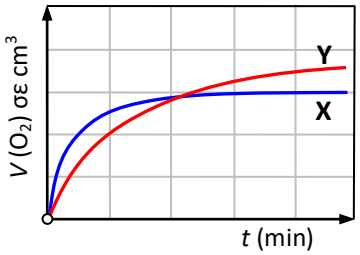
Με βάση τα δεδομένα αυτά, τι από τα παρακάτω ισχύει;
Α) Χωρίς τη χρήση του καταλύτη η αντίδραση (1) θα ήταν αδύνατη
Β) Ο καταλύτης επιβραδύνει την αντίδραση (1) ώστε να απαιτηθεί περισσότερος χρόνος για τη διέλευση από το σωλήνα της εξάτμισης
Γ) Ο καταλύτης του Monel αυξάνει την ενέργεια των αντιδρώντων ώστε να απαιτηθεί μικρότερη ενέργεια για το σχηματισμό του ενεργοποιημένου συμπλόκου
Δ) Η κατάλυση είναι ετερογενής

12. Σε δοχείο εισάγεται ποσότητα Α(g) και σε θερμοκρασία Τ πραγματοποιείται η αντίδραση: $A(g) \rightarrow B(g) + \Gamma(g)$. Το ενεργειακό διάγραμμα της αντίδρασης δίνεται στο σχήμα που ακολουθεί:



Η ίδια αντίδραση γίνεται ξανά με μοναδική αλλαγή την παρουσία Ni(s) ως καταλύτη.
α) i. Η αντίδραση είναι εξώθερμη ή ενδόθερμη; ii. Ποιο από τα διανύσματα (1) ή (2) του διαγράμματος αντιστοιχεί στην ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης; iii. Να σημειώσετε αν η κατάλυση είναι ομογενής ή ετερογενής.
iv. Να αναφέρετε τη θεωρία που είναι πιθανόν να εξηγεί την καταλυτική δράση του Ni(s).
Δεν απαιτούνται αιτιολογήσεις των απαντήσεων.
β) Να σημειώσετε αν και πως θα μεταβληθούν με την παρουσία καταλύτη τα εξής μεγέθη: i. Η ενθαλπία (ΔH) της της αντίδρασης. ii. Η ενθαλπία των αντιδρώντων και η ενθαλπία των προϊόντων. iii. Η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης. iv. Οι ποσότητες των Β(g) και Γ(g) στο τέλος της αντίδρασης. v. Ο χρόνος στο οποίο ολοκληρώνεται η αντίδραση. vi. Ο ρυθμός κατανάλωσης του Α(g), για $t = 0$.
Δεν απαιτούνται αιτιολογήσεις των απαντήσεων.

13. Στην καμπύλη Χ του ακόλουθου γραφήματος παριστάνεται ο όγκος του οξυγόνου (O_2), ο οποίος εκλύεται κατά τη διάρκεια της καταλυτικής διάσπασης διαλύματος υπεροξειδίου του υδρογόνου 1 Μ σε συνάρτηση με τον χρόνο. Η αντίδραση είναι: $2H_2O_2(aq) \rightarrow O_2(g) + 2H_2O(\ell)$.



Να εξηγήσετε με ποια από τις παρακάτω μεταβολές παράγεται η καμπύλη Υ.
1. Προσθήκη επιπλέον ποσότητας H_2O.
2. Προσθήκη διαλύματος H_2O_2 0,1 Μ.
3. Χρήση διαφορετικού καταλύτη.
4. Ελάττωση της θερμοκρασίας. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

14. Η πατάτα πέρα από το άμυλο περιέχει και ένα ένζυμο γνωστό με το όνομα καταλάση που καταλύει τη διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) σε νερό και οξυγόνο, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$2H_2O_2(aq) \rightarrow 2H_2O(\ell) + O_2(g)$$

Προμηθευόμαστε από το φαρμακείο ένα μπουκάλι με διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου (με την εμπορική ονομασία οξυζενέ) περιεκτικότητας 3% w/v. Μεταφέρουμε ποσότητα από το διάλυμα σε ένα ποτήρι και προσθέτουμε φέτα από μία πατάτα.

α) Παρατηρούμε σχεδόν αμέσως ότι γύρω από την πατάτα θα σχηματισθούν πολλές φυσαλίδες αλλά η έκλυση αυτή των φυσαλίδων μειώνεται με την πάροδο του χρόνου. Να εξηγήσετε το φαινόμενο αυτό.

β) Διεξάγουμε το ίδιο πείραμα αλλά αυτή τη φορά το διάλυμα του οξυζενέ έχει υψηλότερη θερμοκρασία. Ποια διαφορά θα παρατηρήσουμε;

γ) Διεξάγουμε ένα τρίτο πείραμα με μοναδική αλλαγή το ότι χρησιμοποιείται ψημένη πατάτα. Στην περίπτωση αυτή δεν παρατηρείται σχηματισμός φυσαλίδων. Να εξηγήσετε γιατί.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

15. Όταν μείγμα $Cl_2(g)$ και $CH_4(g)$ εκτεθεί σε διάχυτο ηλιακό φως πραγματοποιούνται αλυσιδωτές αντιδράσεις χλωρίωσης και προκύπτει μίγμα χλωροπαραγώγων. Όταν το μίγμα δεν εκτεθεί στο ηλιακό φως, δεν παρατηρείται καμία αντίδραση. Να εξηγήσετε τον ρόλο του φωτός στην χλωρίωση του μεθανίου. Δεν απαιτείται η γραφή των χημικών αντιδράσεων ούτε ο αναλυτικός μηχανισμός τους. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12

Χημική Κινητική - Νόμος Ταχύτητας Αντίδρασης

ΘΕΜΑΤΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Απλές και πολύπλοκες αντιδράσεις - Μηχανισμός αντίδρασης

Οι χημικές αντιδράσεις διακρίνονται στις απλές (ή στοιχειώδεις) και στις πολύπλοκες.

Οι στοιχειώδεις αντιδράσεις είναι αυτές που δε διαθέτουν ενδιάμεσα στάδια, δε μπορούν δηλαδή να αναλυθούν σε άλλες απλούστερες αντιδράσεις. Σε μία τέτοια αντίδραση όλα τα σώματα που εμπλέκονται, αντιδρώντα και προϊόντα, «φαίνονται» στην εξίσωση της αντίδρασης. Δεν υπάρχουν δηλαδή ενδιάμεσα σώματα που να παράγονται σε κάποιο στάδιο και να καταναλώνονται σε κάποιο επόμενο.

Όμως, τις περισσότερες φορές οι αντιδράσεις δεν είναι απλές, αλλά αποτελούνται από μία σειρά απλών αντιδράσεων, που το «άθροισμά» τους δίνει τη συνολική εξίσωση. Το σύνολο αυτό των απλών αντιδράσεων - σταδίων αποκαλείται μηχανισμός της αντίδρασης. Στα στάδια μιας αντίδρασης εμφανίζονται και τα λεγόμενα ενδιάμεσα, τα οποία παράγονται σε κάποιο στάδιο του μηχανισμού, αλλά καταναλώνονται σε κάποιο από τα επόμενα και βέβαια δεν αντιστοιχούν ούτε σε προϊόντα ούτε σε αντιδρώντα. Τόσο ο μηχανισμός της αντίδρασης, όσο και τα ενδιάμεσα μπορούν να προσδιοριστούν **μόνο** πειραματικά.

Για παράδειγμα, η αντίδραση, $NO_2(g) + CO(g) \rightarrow NO(g) + CO_2(g)$, με βάση τα πειραματικά δεδομένα, πιστεύεται ότι συμβαίνει με τον εξής μηχανισμό δύο σταδίων:

1ο στάδιο	$2NO_2(g) \rightarrow NO_3(g) + NO(g)$
2ο στάδιο	$NO_3(g) + CO(g) \rightarrow NO_2(g) + CO_2(g)$
Συνολική εξίσωση	$NO_2(g) + CO(g) \rightarrow NO(g) + CO_2(g)$

Το $NO_3(g)$ είναι ένα βραχύβιο ενδιάμεσο στην αντίδραση αυτή, καθώς παράγεται στο 1ο στάδιο και καταναλώνεται στο 2ο. Επομένως, δεν εμφανίζεται στη συνολική εξίσωση (το τονίζουμε πάλι, δεν είναι ούτε στα αντιδρώντα ούτε στα προϊόντα της αντίδρασης!).

Πρέπει να σημειωθεί ότι βλέποντας μια χημική εξίσωση δε μπορούμε να ξέρουμε αν η αντίδραση που αντιστοιχεί είναι απλή ή αν αποτελείται από ενδιάμεσες αντιδράσεις - στάδια, διαθέτει δηλαδή μηχανισμό. Τόσο η ύπαρξη μηχανισμού, όσο και τα ενδιάμεσα στάδια μπορούν να προκύψουν μόνο πειραματικά και όχι «βλέποντας» την εξίσωση της αντίδρασης.

2. Νόμος ταχύτητας αντίδρασης

Είδαμε ότι η ταχύτητα μιας αντίδρασης εξαρτάται από τη συγκέντρωση των αντιδρώντων. Έτσι, για κάθε χημική αντίδραση υπάρχει μία μαθηματική έκφραση που συσχετίζει την ταχύτητα της αντίδρασης με τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων. Η μαθηματική αυτή σχέση ονομάζεται νόμος της ταχύτητας.

Ειδικά και μόνο στην περίπτωση απλών αντιδράσεων η ταχύτητα υ της αντίδρασης μπορεί να προσδιοριστεί από την εξίσωσή της, καθώς είναι ανάλογη με το γινόμενο των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων σωμάτων, καθεμία υψωμένη στο στοιχειομετρικό της συντελεστή. Π.χ. για την απλή αντίδραση:

$$A(g) + 2B(g) \rightarrow \Gamma(g),$$

ο νόμος ταχύτητας έχει τη μορφή: $\upsilon = k\cdot[A]\cdot[B]^2$. Η σταθερά k ονομάζεται **σταθερά ταχύτητας** και η τιμή της εξαρτάται από τη θερμοκρασία (και φυσικά από τη φύση των αντιδρώντων σωμάτων) αλλά όχι από τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων σωμάτων.

Οι περισσότερες, όμως, αντιδράσεις δεν είναι απλές και επομένως ο νόμος ταχύτητας δεν προκύπτει από την εξίσωση της αντίδρασης. Έτσι, ο νόμος της αντίδρασης προκύπτει μόνο πειραματικά.

Οι αριθμοί x και y παίρνουν τις περισσότερες φορές ακέραιες τιμές: 0, 1, 2…, χωρίς να αποκλείονται κλασματικοί ή και αρνητικοί αριθμοί. Π.χ. η αντίδραση, $CH_3CH{=}O(g) \rightarrow CH_4(g) + CO(g)$, έχει νόμο ταχύτητας: $\upsilon = k\cdot[CH_3CH{=}O]^{3/2}$.

Στις περισσότερες αντιδράσεις ο νόμος ταχύτητας της αντίδρασης: $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma\Gamma + \delta\Delta$ (α, β, γ και δ συντελεστές) έχει τη μορφή:

$$\upsilon = k\cdot[A]^x\cdot[B]^y$$

Με βάση τον παραπάνω νόμο αντίδρασης, η αντίδραση χαρακτηρίζεται ως x τάξης ως προς το αντιδρών Α και y τάξης ως προς το Β, ενώ η συνολική τάξη της αντίδρασης είναι ίση με (x + y). Δηλαδή στην περίπτωση που η αντίδραση δεν είναι απλή, θα ισχύει: $x \neq \alpha$ ή $y \neq \beta$ ή και τα δύο.

Τα **στερεά** αντιδρώντα παραλείπονται από το νόμο της ταχύτητας, καθώς η ταχύτητα εξαρτάται από το εμβαδόν της επιφανείας τους και όχι από τη συνολική τους μάζα.

Η σταθερά k λέγεται, όπως είπαμε και προηγουμένως, **σταθερά ταχύτητας**, εξαρτάται από τη θερμοκρασία και τη φύση των αντιδρώντων και αριθμητικά είναι ίση με την ταχύτητα της αντίδρασης, όταν οι συγκεντρώσεις καθενός από τα αντιδρώντα είναι 1 Μ.

Στην περίπτωση που η τάξη για όλα τα αντιδρώντα ξεχωριστά συμπίπτει με το στοιχειομετρικό τους συντελεστή στην αντίδραση λέμε ότι η αντίδραση υπακούει στον κανόνα του van't Hoff και είναι πιθανόν να είναι απλή ή στοιχειώδης. Στην πραγματικότητα αν η αντίδραση είναι απλή πρέπει να υπακούει στον κανόνα του van't Hoff αλλά το αντίστροφο δεν ισχύει αναγκαστικά. Είναι μία αναγκαία συνθήκη αλλά όχι ικανή για να είναι η αντίδραση απλή. Π.χ. ο νόμος ταχύτητας της αντίδρασης, $2NO(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2NOCl_2(g)$ είναι $\upsilon = k\cdot[NO]^2\cdot[Cl_2]$ αλλά η αντίδραση δεν είναι απλή (αποτελείται από στάδια).

Οι μονάδες της σταθεράς ταχύτητας k δεν είναι πάντα οι ίδιες αλλά εξαρτώνται από την τάξη της αντίδρασης. Έτσι, για μια αντίδραση τρίτης τάξης στην οποία ο νόμος ταχύτητας έχει τη μορφή $\upsilon = k\cdot[A]^2\cdot[B]$, οι μονάδες της σταθεράς k θα είναι:

Μαθηματική έκφραση της k	Μονάδες της k
$k = \dfrac{\upsilon}{[A]^2\cdot[B]}$	$\dfrac{mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}}{mol^3\cdot L^{-3}} = \dfrac{L^2}{mol^2\cdot s}$

Ο πειραματικός προσδιορισμός του νόμου ταχύτητας, δηλαδή η εξάρτηση της ταχύτητας της αντίδρασης από τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων, είναι πολύ σημαντικός, καθώς οδηγεί στη διερεύνηση του μηχανισμού της αντίδρασης. Έτσι, με βάση τον πειραματικά προσδιοριζόμενο νόμο της ταχύτητας μιας αντίδρασης μπορεί να προταθεί κάποιος μηχανισμός, ο οποίος βέβαια απαιτεί επιπλέον πειραματικά δεδομένα για να επιβεβαιωθεί.

Εφαρμογή 1

Δίνεται η αντίδραση που παριστάνεται από τη χημική εξίσωση:

$$NO_2(g) + 2HCl(g) \rightarrow NO(g) + H_2O(g) + Cl_2(g)$$

α) *Ποιος θα ήταν ο νόμος ταχύτητας αν η αντίδραση ήταν απλή;*

β) *Με βάση πειραματικά δεδομένα προέκυψε ότι: $\upsilon = k\cdot[NO_2]\cdot[HCl]$. Ποια η τάξη της αντίδρασης;*

γ) *Ποιες οι μονάδες της σταθεράς ταχύτητας k, αν η ταχύτητα μετριέται σε $M\cdot s^{-1}$;*

Οι απλές αντιδράσεις 3ης τάξης είναι πολύ σπάνιες καθώς η πιθανότητα να συγκρουστούν τρία σωματίδια ταυτόχρονα με τον σωστό προσανατολισμό και την κατάλληλη ενέργεια είναι πολύ μικρή.

α) Με βάση τα όσα εκθέσαμε παραπάνω για το νόμο ταχύτητας των απλών αντιδράσεων, θα είχαμε: $\upsilon = k\cdot[NO_2]\cdot[HCl]^2$. Έτσι, αν η αντίδραση ήταν απλή, θα έπρεπε να ήταν 3ης τάξης.

β) Προσέχουμε το άθροισμα των εκθετών στον πραγματικό (πειραματικό) νόμο ταχύτητας: $\upsilon = k\cdot[NO_2]\cdot[HCl]$: 1 + 1 = 2. Επομένως, η αντίδραση είναι 2ης τάξης.

γ)

Μαθηματική έκφραση της k	Μονάδες της k
$k = \dfrac{\upsilon}{[NO_2]\cdot[HCl]}$	$\dfrac{mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}}{mol^2\cdot L^{-2}} = \dfrac{L}{mol\cdot s}$

Γενικά, για μία αντίδραση τάξης n, η μονάδα για τη σταθερά ταχύτητας είναι $M^{1-n}\,s^{-1}$. Έτσι, για μία αντίδραση 1ης τάξης (n = 1) η μονάδα για τη σταθερά ταχύτητας είναι s^{-1}, για μία αντίδραση 2ης τάξης είναι $M^{-1}\cdot s^{-1}$ ($L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$) κτλ. Επίσης, για μία αντίδραση μηδενικής τάξης ($\upsilon = k$) η μονάδα είναι $M\cdot s^{-1}$.

Εμείς εδώ θα ασχοληθούμε με μία ειδική περίπτωση πολύπλοκων αντιδράσεων ο μηχανισμός των οποίων περιλαμβάνει μονόδρομες (→) αντιδράσεις και μάλιστα κάποιο στάδιο του μηχανισμού είναι πολύ πιο αργό σε σχέση με όλα τα άλλα. Στην περίπτωση αυτή <u>το καθοριστικό στάδιο είναι το πιο αργό στάδιο και ο νόμος ταχύτητας της συνολικής αντίδρασης είναι αυτός του πιο αργού σταδίου.</u>

Ας δούμε τις εφαρμογές που ακολουθούν.

Εφαρμογή 2

Το NO αντιδρά με το Cl_2 σύμφωνα με την εξίσωση, $2NO(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2NOCl(g)$. Για την αντίδραση αυτή έχει προταθεί ο εξής μηχανισμός δύο σταδίων:

$$NO(g) + Cl_2(g) \rightarrow NOCl_2(g) \qquad \text{αργό στάδιο}$$
$$NOCl_2(g) + NO(g) \rightarrow 2NOCl(g) \qquad \text{γρήγορο στάδιο}$$

Ποιος θα είναι ο νόμος ταχύτητας και η τάξη της αντίδρασης με βάση τον παραπάνω μηχανισμό; Ποιο είναι το ενδιάμεσο της αντίδρασης;

Ξέρουμε ότι η ταχύτητα μιας αντίδρασης που αποτελείται από στάδια καθορίζεται από το πιο αργό στάδιο και μάλιστα ο νόμος ταχύτητας της συνολικής αντίδρασης θα είναι ο νόμος ταχύτητας του σταδίου αυτού. Έτσι, για την παραπάνω αντίδραση θα έχουμε: $\upsilon = k\cdot[NO]\cdot[Cl_2]$. Προφανώς, η αντίδραση είναι 2ης τάξης.

Παρατηρούμε ότι η ένωση $NOCl_2$ παράγεται στο 1ο στάδιο του μηχανισμού και καταναλώνεται στο 2ο, οπότε αποτελεί το ενδιάμεσο του μηχανισμού.

Εφαρμογή 3

Διαπιστώθηκε ότι η ταχύτητα της αντίδρασης, $A(g) + 2B(g) \rightarrow 2Γ(g)$, ακολουθεί τον νόμο: $υ = k·[A]·[B]$. Με βάση το δεδομένο αυτό τι συμπέρασμα προκύπτει; Να προτείνετε ένα πιθανό μηχανισμό για την αντίδραση.

Η αντίδραση δεν είναι απλή, γιατί αν ήταν απλή θα ίσχυε: $υ = k·[A]·[B]^2$. Θεωρώντας ότι ένα από τα στάδια του μηχανισμού της αντίδρασης είναι πιο αργό από τα άλλα και με βάση το νόμο της ταχύτητας προκύπτει ότι στο στάδιο αυτό θα εμπλέκονται 1 μόριο Α και 1 μόριο Β. Με βάση το σκεπτικό αυτό θα μπορούσαμε να προτείνουμε τον εξής μηχανισμό στον οποίο εμφανίζεται και ένα ενδιάμεσο (Ε):

$A(g) + B(g) \rightarrow E(g)$ αργό στάδιο

$E(g) + B(g) \rightarrow 2Γ(g)$ γρήγορο στάδιο

$A(g) + 2B(g) \rightarrow 2Γ(g)$ συνολική αντίδραση

Πρέπει να σημειωθεί ότι ο προτεινόμενος μηχανισμός ταιριάζει απλά με τα πειραματικά δεδομένα. Δεν είναι απαραίτητα ο σωστός, θα μπορούσε να ήταν, όμως!

Τα προτεινόμενα στάδια του μηχανισμού μιας αντίδρασης πρέπει να ικανοποιούν τρία βασικά κριτήρια:
1. Πρέπει αθροιστικά να δίνουν την συνολική αντίδραση.
2. Πρέπει να είναι 1ης ή 2ης τάξης καθόσον οι απλές αντιδράσεις είναι απίθανο να είναι 3ης τάξης.
3. Το αργό στάδιο του μηχανισμού (καθοριστικό στάδιο) να έχει νόμο ταχύτητας το νόμο ταχύτητας που προσδιορίστηκε πειραματικά για τη συνολική αντίδραση.

Γενικά, δεν είμαστε σίγουροι ότι ισχύει ένας προτεινόμενος μηχανισμός σε μία αντίδραση. Απλά ότι είναι συμβατός με τα ισχύοντα πειραματικά δεδομένα. Αν αυτά αλλάξουν στο μέλλον μπορεί να προταθεί ένας άλλος μηχανισμός για την ίδια αντίδραση.
Για παράδειγμα, για πολλά χρόνια πίστευαν ότι η αντίδραση $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g)$ ήταν στοιχειώδης. Το 1967 βρέθηκαν ενδιάμεσα οπότε έγινε αντιληπτό ότι διαθέτει μηχανισμό.

3. Μεθοδολογία ασκήσεων: Μέθοδος των αρχικών ταχυτήτων

Είδαμε ότι ο νόμος ταχύτητας σε μία αντίδραση είναι μία μαθηματική έκφραση που περιγράφει την εξάρτηση της ταχύτητας από τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων σωμάτων στην οποία εμφανίζεται και η σταθερά (k) της ταχύτητας.

Η μέθοδος των αρχικών ταχυτήτων είναι μία κοινή πρακτική για προσδιορισμό του νόμου ταχύτητας μιας αντίδρασης. Συνίσταται στον προσδιορισμό της αρχικής ταχύτητας (δηλαδή για $t = 0$) μιας αντίδρασης σε μία σειρά πειραμάτων καθένα από τα οποία διαφέρει σε κάποια από τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων συστατικών. Με τη μέθοδο αυτή μπορούμε να προσδιορίσουμε την τάξη της αντίδρασης αλλά και τη σταθερά k της ταχύτητας.

Ας δούμε τη μέθοδο αυτή αναλυτικά με βάση την εφαρμογή που ακολουθεί:

Εφαρμογή 4

Προσδιορίσαμε την αρχική ταχύτητα της αντίδρασης, $O_2(g) + 2NO(g) \rightarrow 2NO_2(g)$ σε μία σειρά τριών πειραμάτων με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις των αντιδρώντων συστατικών. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πείραμα	*Αρχικές συγκεντρώσεις (M)*		*Αρχική ταχύτητα ($υ_0$)*
	$[O_2]_0$	*$[NO]_0$*	*($M·s^{-1}$)*
1	*0,01*	*0,01*	*$3·10^{-3}$*
2	*0,02*	*0,01*	*$6·10^{-3}$*
3	*0,01*	*0,03*	*$2,7·10^{-2}$*

Να προσδιορίσετε το νόμο της ταχύτητας, την τάξη της αντίδρασης καθώς και την τιμή και τις μονάδες της σταθεράς k.

Έστω $\upsilon = k\cdot[O_2]^x\cdot[NO]^y$ η μαθηματική έκφραση του νόμου της ταχύτητας. Αντικαθιστούμε διαδοχικά τις τιμές από τα πειράματα 1, 2 και 3:

$$3\cdot10^{-3} = k\cdot0,01^x\cdot0,01^y \quad (1)$$

$$6\cdot10^{-3} = k\cdot0,02^x\cdot0,01^y \quad (2)$$

$$27\cdot10^{-3} = k\cdot0,01^x\cdot0,03^y \quad (3)$$

Διαιρούμε κατά μέλη τις εξισώσεις (1) και (2) ώστε να απλοποιηθεί το y και να υπολογίσουμε το x:

$$\frac{6\cdot10^{-3}}{3\cdot10^{-3}} = \frac{k\cdot0,02^x\cdot0,01^y}{k\cdot0,01^x\cdot0,01^y},\ 2 = 2^x,\ x = 1$$

Διαιρούμε κατά μέλη τις εξισώσεις (3) και (1) ώστε να απλοποιηθεί το x και να υπολογίσουμε το y:

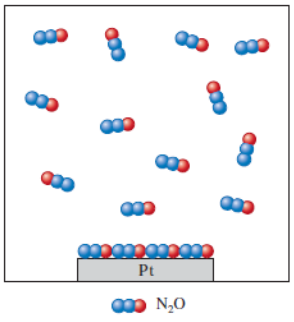
$$\frac{27\cdot10^{-3}}{3\cdot10^{-3}} = \frac{k\cdot0,01^x\cdot0,03^y}{k\cdot0,01^x\cdot0,01^y},\ 9 = 3^y,\ y = 2$$

Επομένως, ο νόμος ταχύτητας είναι: $\upsilon = k\cdot[O_2]\cdot[NO]^2$ και η αντίδραση 3ης τάξης. Για την εύρεση της τιμής της σταθεράς k αντικαθιστούμε σε μία από τις εξισώσεις (1), (2) ή (3). Π.χ. με βάση την εξίσωση (1), έχουμε:

$$3\cdot10^{-3} = k\cdot0,01\cdot0,01^2 \quad (1),\ k = \frac{3\cdot10^{-3}}{10^{-6}} = 3\cdot10^3\ L^2\cdot mol^{-2}\cdot s^{-1}$$

Δύο παραδείγματα αντιδράσεων 3ης τάξης:
$2FeCl_3(aq) + SnCl_2(aq) \longrightarrow 2FeCl_2(aq) + SnCl_4(aq)$
$2CH_3COOAg(aq) + HCOONa(aq) \longrightarrow 2Ag(s) + CO_2(g) + CH_3COOH(aq) + CH_3COONa(aq)$

Αντιδράσεις μηδενικής τάξης! Απαντώνται συχνά σε περιπτώσεις που μία ένωση αντιδρά στην επιφάνεια ενός καταλύτη, π.χ. η αντίδραση διάσπασης του $N_2O(g)$ σε επιφάνεια Pt(s):
$2N_2O(g) \longrightarrow 2N_2(g) + O_2(g)$
Όταν η επιφάνεια του καταλύτη καλύπτεται πλήρως από τα μόρια του $N_2O(g)$, η αύξηση της συγκέντρωσης δεν έχει πια επίδραση στην ταχύτητα της αντίδρασης.

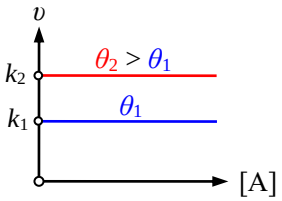


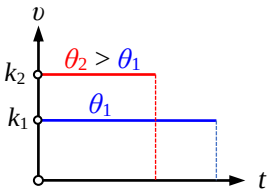
Αν η ίδια αντίδραση πραγματοποιηθεί σε υψηλή θερμοκρασία αλλά χωρίς την παρουσία καταλύτη δεν είναι πια μηδενικής τάξης!

4. Μεθοδολογία ασκήσεων: Ταχύτητα αντίδρασης, διαγράμματα

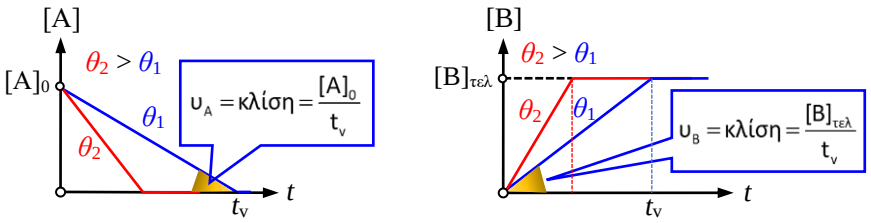
1. Αντιδράσεις μηδενικής τάξης. Έστω ότι η αντίδραση $A(g) \longrightarrow B(g)$ είναι μηδενικής τάξης. Ο νόμος ταχύτητας αντίδρασης θα έχει τη μορφή $\upsilon = k\cdot[A]^0$ ή $\upsilon = k$ και επομένως η ταχύτητα της αντίδρασης θα έχει σταθερή τιμή και ίση με τη σταθερά ταχύτητας k. Μάλιστα, στην περίπτωση αυτή η σταθερά k έχει τις ίδιες μονάδες με την ταχύτητα της αντίδρασης, δηλαδή $M\cdot s^{-1}$.

Αφού $\upsilon = k$, η ταχύτητα αντίδρασης είναι ανεξάρτητη από τη [A] και ανεξάρτητη από τον χρόνο, αυξάνεται όμως με την αύξηση της θερμοκρασίας και επομένως η αντίδραση ολοκληρώνεται ταχύτερα. Τα διαγράμματα υ - [A] και υ - t εμφανίζονται στα σχήματα που ακολουθούν.

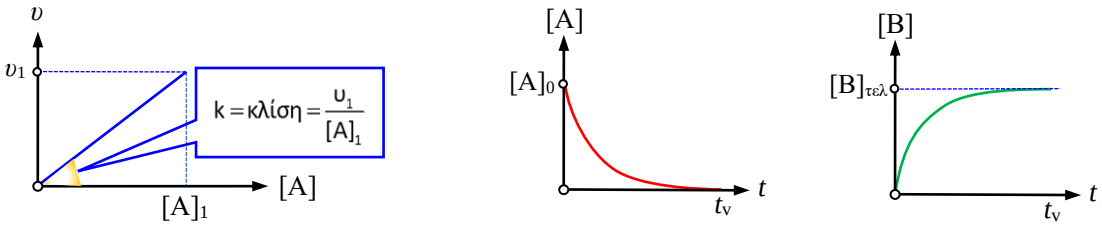




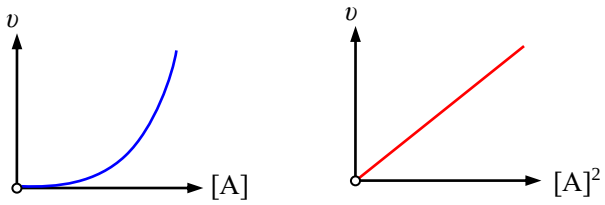
Στις αντιδράσεις αυτές ο ρυθμός κατανάλωσης του αντιδρώντος A (υ_A) είναι σταθερός και υπολογίζεται από την κλίση της ευθείας [A] = f(t) η οποία μάλιστα αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αντίστοιχα, η κλίση της ευθείας [B] = f(t) δίνει το σταθερό ρυθμό παραγωγής του προϊόντος B (υ_B). Τα σχετικά διαγράμματα εμφανίζονται στα επόμενα σχήματα.



2. Αντιδράσεις 1ης τάξης. Για μία αντίδραση 1ης τάξης ο νόμος ταχύτητας έχει τη μορφή $\upsilon = k\cdot[A]$ και συνεπώς η ταχύτητα αντίδρασης είναι ανάλογη με τη συγκέντρωση του αντιδρώντος, [A]. Με την πάροδο του χρόνου η [A] μειώνεται με φθίνοντα ρυθμό ενώ η συγκέντρωση του προϊόντος, [B], θα αυξάνεται με φθίνοντα ρυθμό:



3. Αντιδράσεις 2ης τάξης. Για μία αντίδρασης 2ης τάξης, π.χ. της μορφής $\alpha A(g) \rightarrow B(g)$ ο νόμος ταχύτητας θα είναι $\upsilon = k\cdot[A]^2$ και η γραφική παράσταση της ταχύτητας σε συνάρτηση με τη [A] θα είναι παραβολή, η οποία διέρχεται από την αρχή των αξόνων. Επίσης, η γραφική παράσταση της υ σε συνάρτηση με το $[A]^2$ θα είναι ευθεία γραμμή και θα διέρχεται επίσης από την αρχή των αξόνων:



ΛΥΜΕΝΕΣ ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

1. Σε ένα περιοδικό φαρμακευτικής αναφέρεται ότι ένα αντιβιοτικό (Α) μεταβολίζεται στον ανθρώπινο οργανισμό με σταθερά ταχύτητας $k = 3\cdot10^{-5}\ s^{-1}$, στους 37°C.
α) Ποιος ο νόμος ταχύτητας για το μεταβολισμό του αντιβιοτικού; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.
β) Πως θα μεταβληθεί (αύξηση, μείωση καμία μεταβολή) η τιμή της σταθεράς ταχύτητας (k) αν το αντιβιοτικό δοθεί σε ασθενή με πυρετό;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ
α) Όπως φαίνεται από τη μονάδα της σταθεράς k η αντίδραση είναι 1ης τάξης και επομένως ισχύει: $\upsilon = k\cdot[A]$ (η μονάδα της σταθεράς ταχύτητας k για αντιδράσεις 1ης τάξης είναι s^{-1}).

β) Θα αυξηθεί, καθώς με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται η ταχύτητα της αντίδρασης.

2. Για προσδιορισμό του νόμου ταχύτητας της αντίδρασης: 2Α + Β + Γ → προϊόντα**, έγιναν 4 πειράματα σε δοχείο όγκου** $V = 1$ L **στην ίδια θερμοκρασία. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων φαίνονται στο πίνακα που ακολουθεί:**

	αρχική [Α], M	αρχική [Β], M	αρχική [Γ], M	αρχική ταχύτητα, $M \cdot min^{-1}$
Πείραμα 1	0,1	0,1	0,1	$3 \cdot 10^{-4}$
Πείραμα 2	0,3	0,2	0,1	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$
Πείραμα 3	0,3	0,1	0,1	$9 \cdot 10^{-4}$
Πείραμα 4	0,3	0,2	0,2	$3{,}6 \cdot 10^{-3}$

α) Ποιος είναι ο νόμος της ταχύτητας της αντίδρασης;
β) Ποια η τιμή της σταθεράς ταχύτητας (*k*) της αντίδρασης;
γ) Στο πείραμα 4 **σε κάποια χρονική στιγμή t η ποσότητα του Α είναι ίση με** 0,1 mol**. Ποια η ταχύτητα της αντίδρασης τη χρονική αυτή στιγμή;**

ΛΥΣΗ

Η μέθοδος αυτή για τον προσδιορισμό του νόμου της ταχύτητα μιας αντίδρασης αναφέρεται ως **μέθοδος των αρχικών ταχυτήτων**.

α) Έστω $\upsilon = k \cdot [A]^x \cdot [B]^y \cdot [\Gamma]^z$ ο νόμος ταχύτητας της παραπάνω αντίδρασης. Τον εφαρμόζουμε διαδοχικά για τα 4 πειράματα:

$$3 \cdot 10^{-4} = k \cdot 0{,}1^x \cdot 0{,}1^y \cdot 0{,}1^z \quad (1)$$
$$18 \cdot 10^{-4} = k \cdot 0{,}3^x \cdot 0{,}2^y \cdot 0{,}1^z \quad (2)$$
$$9 \cdot 10^{-4} = k \cdot 0{,}3^x \cdot 0{,}1^y \cdot 0{,}1^z \quad (3)$$
$$36 \cdot 10^{-4} = k \cdot 0{,}3^x \cdot 0{,}2^y \cdot 0{,}2^z \quad (4)$$

Διαιρώντας κατά μέλη την εξίσωση (3) με την (1), έχουμε:

$$\frac{(3)}{(1)}: \frac{9}{3} = \frac{0{,}3^x \cdot 0{,}1^y \cdot 0{,}1^z}{0{,}1^x \cdot 0{,}1^y \cdot 0{,}1^z},\ 3 = \left(\frac{0{,}3}{0{,}1}\right)^x,\ x = 1$$

Με ανάλογο τρόπο, διαιρώντας κατά μέλη την (2) με την (3), έχουμε:

$$\frac{(2)}{(3)}: \frac{18}{9} = \frac{0{,}3^x \cdot 0{,}2^y \cdot 0{,}1^z}{0{,}3^x \cdot 0{,}1^y \cdot 0{,}1^z},\ 2 = \left(\frac{0{,}2}{0{,}1}\right)^y,\ y = 1$$

Τέλος, διαιρώντας κατά μέλη την (4) με την (2), έχουμε:

$$\frac{(4)}{(2)}: \frac{36}{18} = \frac{0{,}3^x \cdot 0{,}2^y \cdot 0{,}2^z}{0{,}3^x \cdot 0{,}2^y \cdot 0{,}1^z},\ 2 = \left(\frac{0{,}2}{0{,}1}\right)^z,\ z = 1$$

Επομένως, ο νόμος ταχύτητας είναι: $\upsilon = k \cdot [A] \cdot [B] \cdot [\Gamma]$

β) Η τιμή της σταθεράς ταχύτητας της αντίδρασης υπολογίζεται με αντικατάσταση σε μία οποιαδήποτε από τις σχέσεις (1) - (4), π.χ. στην (1):

$$3 \cdot 10^{-4} = k \cdot 0{,}1 \cdot 0{,}1 \cdot 0{,}1,\ 3 \cdot 10^{-4} = k \cdot 10^{-3},\ k = 0{,}3\ L^2 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$$

γ) Κατασκευάζουμε το γνωστό πίνακα με τις ποσότητες των αντιδρώντων από την έναρξη της αντίδρασης μέχρι τη χρονική στιγμή *t*:

(mol)	2Α + Β + Γ → προϊόντα			
Αρχικά (t = 0)	0,3	0,2	0,2	
Μεταβολές	–2x	–x	–x	
Τελικά (t)	0,3 – 2x	0,2 – x	0,2 – x	

Ισχύει: 0,3 – 2x = 0,1, x = 0,1. Επομένως, οι συγκεντρώσεις των 3 αντιδρώντων συστατικών τη χρονική στιγμή t θα είναι: [Α] = 0,1 Μ, [Β] = 0,1 Μ, [Γ] = 0,1 Μ. Η ταχύτητα τη χρονική στιγμή t θα είναι: $\upsilon = k\cdot[A]\cdot[B]\cdot[\Gamma] = 0{,}3\cdot0{,}1\cdot0{,}1\cdot0{,}1 = 3\cdot10^{-4}$ (βλέπε πείραμα 1).

3. Η αντίδραση: 2Α(g) + Β(g) → 3Γ(g) **πραγματοποιείται σε κατάλληλες συνθήκες σε δοχείο όγκου** 2 L**. Οι αρχικές ποσότητες των Α και Β είναι ίσες με** 5 mol **το καθένα. Μετά από** t = 10 s **από την έναρξη της αντίδρασης, στο δοχείο της αντίδρασης βρέθηκαν** 3 mol **του Γ.**

α) Ποιες οι ποσότητες των Α και Β υπάρχουν στο δοχείο για t = 10 s**;**

β) Να υπολογίσετε την ταχύτητα της αντίδρασης για το διάστημα 0-10 s**.**

γ) i. Περαιτέρω μελέτες έδειξαν ότι ο νόμος ταχύτητας της αντίδρασης είναι $\upsilon = k\cdot[A]\cdot[B]$**. Η αντίδραση είναι απλή ή γίνεται σε στάδια; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας και να καθορίσετε την τάξη της αντίδρασης.**

ii. Να εξετάσετε αν ο μηχανισμός:

Α(g) + Β(g) → Δ(g) + 2Γ(g) **(γρήγορο στάδιο)**

Α(g) + Δ(g) → Γ(g) **(αργό στάδιο)**

μπορεί να είναι ένας πιθανός μηχανισμός για την αντίδραση.

ΛΥΣΗ

α) Κατασκευάζουμε τον γνωστό πίνακα με τις ποσότητες αντιδρώντων και προϊόντων:

(mol)	2Α(g) + Β(g) → 3Γ(g)		
Αρχικά (t = 0)	5	5	—
Μεταβολές	–2x	–x	3x
Τελικά (t = 10 s)	5 − 2x	5 − x	3x

Με βάση τα δεδομένα της αντίδρασης θα ισχύει: 3x = 3 και άρα: x = 1 mol. Επομένως, για t = 10 s στο δοχείο θα υπάρχουν 5 − 2x = 3 mol Α και 5 − x = 4 mol Β.

β) Η ταχύτητα ορίζεται από τη σχέση: $\upsilon = -\frac{1}{2}\cdot\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{3}\cdot\frac{\Delta[\Gamma]}{\Delta t}$

Έτσι: $\upsilon = \frac{1}{3}\cdot\frac{\Delta[\Gamma]}{\Delta t} = \frac{1}{3}\cdot\frac{1{,}5\ \text{M}}{10\ \text{s}} = 0{,}05\ \text{M}\cdot\text{s}^{-1}$

γ) i. Αν η αντίδραση ήταν απλή ο νόμος ταχύτητας θα ήταν της μορφής: $\upsilon = k\cdot[A]^2\cdot[B]$ και η αντίδραση θα ήταν 3ης τάξης. Επειδή ο νόμος ταχύτητας είναι της μορφής: $\upsilon = k\cdot[A]\cdot[B]$ η αντίδραση είναι 2ης τάξης και άρα διαθέτει μηχανισμό.

ii. Σε ένα πιθανό μηχανισμό, το στάδιο που καθορίζει την ταχύτητα της (συνολικής) αντίδρασης είναι το αργό στάδιο. Στον προτεινόμενο μηχανισμό, ο νόμος ταχύτητας θα ήταν της μορφής: $\upsilon = k\cdot[A]\cdot[\Delta]$, όπου Δ είναι το ενδιάμεσο της αντίδρασης. Επομένως, ο μηχανισμός που αναφέρεται δεν είναι δυνατός.

4. Σε ένα δοχείο που κλείνεται με ευκίνητο έμβολο και το οποίο περιέχει ποσότητα CO_2, εισάγεται περίσσεια σκόνης C(s) σε λεπτό διαμερισμό. Το σύστημα θερμαίνεται στους 227°C, οπότε αρχίζει να αντιδρά σύμφωνα με την απλή αντίδραση:

$$CO_2(g) + \mathbf{C(s)} \rightarrow 2CO(g)$$

Η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης είναι $\upsilon_1 = 4\cdot10^{-5}$ mol·L^{-1}·s^{-1}, ενώ η πίεση διατηρείται σταθερή στις 4,1 atm. Να υπολογιστούν:
α) Η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης.
β) Οι συγκεντρώσεις των αερίων στο δοχείο, όταν η ταχύτητα της αντίδρασης είναι $\upsilon_2 = 10^{-5}$ mol·L^{-1}·s^{-1}.
Δίνεται: $R = 0{,}082$ L·atm·mol^{-1}·K^{-1}**.**

ΛΥΣΗ
α) Κατά την έναρξη της αντίδρασης το μοναδικό αέριο που υπάρχει στο δοχείο της αντίδρασης είναι το CO_2. Από την καταστατική εξίσωση των (ιδανικών) αερίων, έχουμε:

$$P\cdot V_1 = n_1\cdot R\cdot T,$$

όπου n_1 τα αρχικά mol του CO_2. Από την εξίσωση αυτή προκύπτει:

$$P = \frac{n_1}{V_1}\cdot RT = [CO_2]_1\cdot RT,\ [CO_2]_1 = \frac{P}{R\cdot T} = \frac{4{,}1}{0{,}082\cdot 500} = 0{,}1\ M$$

Η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\upsilon_1 = k\cdot[CO_2]_1,\ k = \frac{\upsilon_1}{[CO_2]_1} = 4\cdot10^{-4}\ s^{-1}$$

β) Τη χρονική στιγμή t_2 ισχύει: $[CO_2]_2 = \frac{\upsilon_2}{k} = \frac{10^{-5}}{4\cdot10^{-4}} = 0{,}025\ M$

Στην περίπτωση αυτή στο δοχείο της αντίδρασης θα συνυπάρχουν το CO_2 που δεν έχει αντιδράσει ακόμη σε συγκέντρωση $[CO_2]_2$ και το CO που έχει παραχθεί σε συγκέντρωση $[CO]_2$. Από την καταστατική εξίσωση, έχουμε:

$$P\cdot V_2 = (n_{CO_2} + n_{CO})\cdot R\cdot T,\ \ P = \frac{(n_{CO_2} + n_{CO})}{V_2}\cdot R\cdot T = ([CO_2] + [CO])\cdot R\cdot T$$

$$[CO_2] + [CO] = \frac{P}{R\cdot T} = \frac{4{,}1}{0{,}082\cdot 500} = 0{,}1\ M$$

Από τη γνωστή συγκέντρωση του CO_2, προκύπτει: $[CO]_2 = 0{,}075$ M.

5. Σε δοχείο όγκου 2 L εισάγονται 14,6 g ισομοριακού μίγματος H_2 και Cl_2. Το μίγμα θερμαίνεται και πραγματοποιείται υπό σταθερή θερμοκρασία η αντίδραση (1):

$$H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g),\ \Delta H = -44\ kcal$$

Για την αντίδραση αυτή ο νόμος ταχύτητας της αντίδρασης προσδιορίστηκε πειραματικά ότι είναι: $\upsilon = k\cdot[H_2]\cdot[Cl_2]$ **(**$k = 5$ mol^{-1}·L·s^{-1}**). Διαπιστώθηκε ότι μέχρι τη στιγμή** $t_1 = 20$ s **έχουν ελευθερωθεί** $q_1 = 5{,}28$ kcal **και μέχρι τη στιγμή** $t_2 = 40$ s **έχουν ελευθερωθεί επιπλέον** $q_2 = 1{,}76$ kcal**.**

α) Να υπολογιστεί ο αριθμός των mol του HCl **που έχει παραχθεί μετά από** 20 s**, καθώς και η ταχύτητα** υ_1 **της αντίδρασης τη χρονική στιγμή** t_1**.**
β) Να υπολογιστούν τα mol του HCl **που έχουν παραχθεί μετά από** 40 s**, καθώς και η ταχύτητα** υ_2 **της αντίδρασης για** $t = t_2$**.**
γ) Να εξηγήσετε γιατί $\upsilon_2 < \upsilon_1$ **και γιατί** $q_2 < q_1$**.**
Τα ποσά θερμότητας και η ενθαλπία μετρήθηκαν στις ίδιες συνθήκες.

ΛΥΣΗ
α) Έστω x ο αριθμός mol κάθε συστατικού στο αρχικό μίγμα H_2 και Cl_2.

$2x + 71x = 14,6,\ 73x = 14,6,\ x = 0,2$ mol.

(mol)	**H_2(g)** + **Cl_2(g)**	→	**2HCl(g)**, $\Delta H = -44$ kcal
Αρχικά ($t = 0$)	0,2	0,2	—
Μεταβολές	−y	−y	2y
$t_1 = 20$ s	0,2 − y	0,2 − y	2y

Με βάση το ποσό θερμότητας που εκλύεται από $t = 0$ μέχρι $t_1 = 20$ s ισχύει:

$44y = 5,28,\ y = 0,12$ mol

Άρα, τη χρονική στιγμή $t_1 = 20$ s θα έχουμε στο δοχείο: $0,2 - y = 0,08$ mol H_2, $0,2 - y = 0,08$ mol Cl_2 και $2y = 0,24$ mol HCl. Η ταχύτητα της αντίδρασης θα υπολογιστεί από τη σχέση: $\upsilon = k\cdot[H_2]\cdot[Cl_2]$. Αντικαθιστώντας: $\upsilon_1 = 5\cdot0,04\cdot0,04 = 8\cdot10^{-3}$ M·s^{-1}.

β) Για το χρονικό διάστημα $\Delta t = t_2 - t_1$ συμπληρώνουμε τον εξής πίνακα:

(mol)	**H_2(g)** + **Cl_2(g)**	→	**2HCl(g)**, $\Delta H = -44$ kcal
Αρχικά ($t_1 = 20$ s)	0,08	0,08	0,24
Μεταβολές	–ω	–ω	2ω
Τελικά ($t_2 = 40$ s)	0,08 – ω	0,08 – ω	0,24 + 2ω

Με βάση το ποσό θερμότητας που εκλύεται από $t_1 = 20$ s μέχρι $t_2 = 40$ s, ισχύει:

$44\omega = 1,76,\ \omega = 0,04$ mol

Τη στιγμή $t_1 = 20$ s στο δοχείο υπάρχουν $0,08 - \omega = 0,04$ mol H_2, $0,08 - \omega = 0,04$ mol Cl_2 και $0,24 + 2\omega = 0,32$ mol HCl. Η ταχύτητα της αντίδρασης υπολογίζεται από τη σχέση: $\upsilon = k\cdot[H_2]\cdot[Cl_2]$ από την οποία προκύπτει: $\upsilon_2 = 5\cdot0,02\cdot0,02 = 2\cdot10^{-3}$ M·s^{-1}.

γ) Παρατηρούμε ότι προφανώς ισχύει: $\upsilon_2 < \upsilon_1$, καθόσον με την πάροδο του χρόνου μειώνονται οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων, οπότε μειώνεται και η ταχύτητα της αντίδρασης. Επίσης, ισχύει: $q_2 < q_1$, δηλαδή ο ρυθμός παραγωγής θερμότητας μειώνεται, όσο η ταχύτητα της αντίδρασης μειώνεται.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

12.1. Η τιμή της σταθεράς ταχύτητας της αντίδρασης:
$A(g) + B(g) \rightarrow \Gamma(g) + \Delta(g)$,
μπορεί να αυξηθεί με:
Α) αύξηση της [Β] Β) αύξηση της θερμοκρασίας
Γ) αύξηση των [Α] και [Β] Δ) μείωση της [Δ]

12.2. Η αντίδραση, $A(g) + B(g) \rightarrow \Gamma(g)$:
Α) είναι 2ης τάξης
Β) δεν είναι 2ης τάξης
Γ) δεν αποκλείεται να είναι 2ης τάξης
Δ) είναι 1ης τάξης ως προς το Α και 1ης τάξης ως προς το Β

12.3. Αν η ταχύτητα μιας αντίδρασης δίνεται από τη σχέση, $\upsilon = k\cdot[A]\cdot[B]$, τότε:
Α) τα μοναδικά αντιδρώντα είναι τα σώματα Α και Β
Β) η αντίδραση είναι δευτέρας τάξης
Γ) οι συντελεστές των Α και Β στη στοιχειομετρική εξίσωση είναι 1 και 1, αντίστοιχα
Δ) η αντίδραση είναι απλή

12.4. Κατά την πραγματοποίηση της απλής χημικής αντίδρασης, $H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g)$, ισχύει ότι:
Α) η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου
Β) η ποσότητα του HCl αυξάνεται με σταθερό ρυθμό
Γ) ο ρυθμός μεταβολής της [HCl] αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου
Δ) η ταχύτητα της αντίδρασης δεν είναι σταθερή καθόλη τη διάρκειά της [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

12.5. Ποια από τις επόμενες μεταβολές δεν αυξάνει τη σταθερά ταχύτητας (k) μιας αντίδρασης;
Α) Ελάττωση της E_a Β) Αύξηση της θερμοκρασίας
Γ) Προσθήκη καταλύτη
Δ) Αύξηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων

12.6. Ποια από τις μαθηματικές εκφράσεις που ακολουθούν είναι ο νόμος ταχύτητας της απλής αντίδρασης,
$\mathbf{CaO(s)} + CO_2(g) \rightarrow \mathbf{CaCO_3(s)}$;
Α) $\upsilon = k\cdot[CaO]\cdot[CO_2]$ Β) $\upsilon = k\cdot[CO_2]$
Γ) $\upsilon = k\cdot[CaCO_3]$ Δ) $\upsilon = k/[CO_2]$

12.7. Στον πίνακα που ακολουθεί περιέχονται οι συγκεντρώσεις της ουσίας Α στην αντίδραση: $\alpha A(g) \rightarrow B(g)$, σε διάφορες χρονικές στιγμές.

Χρόνος (min)	0	2	4	6	8
[A] (mol. L^{-1})	1	0,8	0,6	0,4	0,2

Από τη μελέτη του πίνακα αυτού προκύπτει ότι η αντίδραση που περιγράφεται από την εξίσωση: $\alpha A \rightarrow B$, είναι:
Α) 1ης τάξης Β) 2ης τάξης
Γ) 3ης τάξης Δ) μηδενικής τάξης

12.8. Η αντίδραση, $2X(g) + Y(g) \rightarrow 2Z(g)$, έχει νόμο ταχύτητας: $\upsilon = k\cdot[X]^2\cdot[Y]$. Σε τρία δοχεία Α, Β, Γ με όγκους V, V και $2V$ αντίστοιχα εισάγουμε αρχικά: στο δοχείο Α α mol X(g) και α mol Y(g), στο δοχείο Β α mol X(g) και 2α mol Y(g) και στο δοχείο Γ 2α mol X(g) και 2α mol Y(g). Η θερμοκρασία και στα τρία δοχεία διατηρείται σταθερή στους θ°C. Για την αρχική ταχύτητα της αντίδρασης στα τρία δοχεία Α, Β, Γ θα ισχύει:
Α) $\upsilon_A = 2\upsilon_B = 2\upsilon_\Gamma$ Β) $2\upsilon_A = \upsilon_B = 2\upsilon_\Gamma$
Γ) $\upsilon_A = 2\upsilon_B = \upsilon_\Gamma$ Δ) $\upsilon_A < \upsilon_B < \upsilon_\Gamma$

12.9. Ποια από τις παρακάτω φράσεις αποδίδει καλύτερα τον όρο «μηχανισμός μιας αντίδρασης»;
Α) Το πιο αργό στάδιο της αντίδρασης
Β) Τα ενεργοποιημένα σύμπλοκα σε μία αντίδραση
Γ) Το σύνολο των αντιδράσεων - σταδίων που οδηγούν στο σχηματισμό των προϊόντων μιας αντίδρασης
Δ) Το σύνολο των ενδιαμέσων σε μία αντίδραση.

12.10. Η αντίδραση, $2N_2O_5(g) \rightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$, έχει σταθερά ταχύτητας $k = 3\cdot10^{-3}$ s^{-1}. Η αντίδραση αυτή:
Α) είναι 1ης τάξης Β) είναι 2ης τάξης
Γ) είναι μηδενικής τάξης
Δ) δεν αποκλείεται να είναι 2ης τάξης

12.11. Το $C_2H_4(g)$ αντιδρά με το $H_2(g)$, σύμφωνα με την εξίσωση: $C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$. Ο νόμος ταχύτητας της αντίδρασης είναι: $\upsilon = k\cdot[C_2H_4]\cdot[H_2]$. Σε ένα μίγμα των αντιδρώντων τα δύο συστατικά είναι σε στοιχειομετρική αναλογία και ασκεί στο δοχείο πίεση P. Αν η πίεση αυξηθεί σε $3P$ με μεταβολή όγκου υπό σταθερή θερμοκρασία, πόσες φορές θα αυξηθεί η ταχύτητα της αντίδρασης;
Α) 3 φορές Β) 6 φορές Γ) 9 φορές Δ) 12 φορές

12.12. Αν η αντίδραση: $3A(g) + \mathbf{B(s)} \rightarrow 2\Gamma(g) + \Delta(g)$ είναι 2ης τάξης ως προς το συστατικό Α(g) και η [Α] διπλασιαστεί, πως θα μεταβληθεί η ταχύτητα της αντίδρασης;
Α) Θα διπλασιαστεί Β) Θα τετραπλασιαστεί
Γ) Θα μειωθεί στο μισό Δ) Εξαρτάται και από το αντιδρών Β

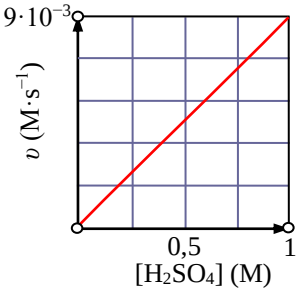
12.13. Το καθοριστικό στάδιο μιας απλής αντίδρασης είναι:
Α) το πιο αργό στάδιο Β) το πιο γρήγορο στάδιο
Γ) το στάδιο με την μικρότερη τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης (E_a)
Δ) Δεν υπάρχει καθοριστικό στάδιο σε μια απλή αντίδραση

12.14. Για την αντίδραση που ακολουθεί:
$CO(g) + NO_2(g) \rightarrow CO_2(g) + NO(g)$,
ο νόμος ταχύτητας είναι: $\upsilon = k\cdot[NO_2]^2$. Σε δοχείο με έμβολο εισάγουμε υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία και σε κατάλληλες συνθήκες α mol CO και 2α mol NO_2. Για την αντίδραση αυτή, ποιο από τα παρακάτω δεν είναι σωστό;
Α) Ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του CO είναι ίσος με το ρυθμό μεταβολής της συγκέντρωσης του NO_2
Β) Η μονάδα της σταθεράς k είναι το $mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$
Γ) Είναι 2ης τάξης
Δ) Καθώς διεξάγεται η αντίδραση ο όγκος του δοχείου παραμένει σταθερός

12.15. Σε μία σειρά πειραμάτων διεξάγεται η αντίδραση του Mg(s) με διάλυμα $H_2SO_4(aq)$ σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\mathbf{Mg(s)} + H_2SO_4(aq) \longrightarrow MgSO_4(aq) + H_2(g)$$

Η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση του $H_2SO_4(aq)$ εμφανίζεται δίπλα. Με βάση τις πληροφορίες αυτές τι από τα παρακάτω ισχύει;



Α) Η αντίδραση είναι μηδενικής τάξης

Β) Με την αύξηση της θερμοκρασίας η κλίση της ευθείας αυξάνεται

γ) Η αντίδραση είναι δεύτερης τάξης

Δ) Η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης έχει τιμή k = 0,09 $M^{-1}\cdot s^{-1}$

12.16. Για την αντίδραση, $2NO(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2NOCl(g)$, έχει προταθεί ο εξής μηχανισμός:

$NO + Cl_2 \rightarrow NOCl_2$ (αργό στάδιο)

$NOCl_2 + NO \rightarrow 2NOCl$ (γρήγορο στάδιο)

Ποιος από τους νόμους ταχύτητας που ακολουθούν είναι συνεπής με τον παραπάνω μηχανισμό;

Α) $\upsilon = k\cdot[NO]^2\cdot[Cl_2]$ Β) $\upsilon = k\cdot[NO]\cdot[Cl_2]$

Γ) $\upsilon = k\cdot[NO]\cdot[NOCl_2]$ Δ) $\upsilon = k\cdot[NO]^2$

12.17. Να χαρακτηρίσετε τις προτάσεις που ακολουθούν ως σωστές (Σ) ή λανθασμένες (Λ).

α) Η αντίδραση: $2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$ είναι 3ης τάξης είτε είναι απλή είτε πολύπλοκης μορφής.

β) Για την απλή αντίδραση: $\alpha A \rightarrow B$ βρέθηκε πειραματικά ότι ισχύει ο νόμος ταχύτητας: $\upsilon = k\cdot[A]$. Από την πειραματική αυτή διαπίστωση συμπεραίνουμε ότι α = 1.

γ) Η αντίδραση: $3A(g) + 2B(g) \rightarrow 2\Gamma(g)$ είναι 5ης τάξης.

δ) Όταν [A] = [B] = 1 M η σταθερά ταχύτητας της απλής αντίδρασης $A(g) + B(g) \rightarrow 2\Gamma(g)$ ισούται αριθμητικά με την ταχύτητα της αντίδρασης.

ε) Η σταθερά ταχύτητας (*k*) μιας αντίδρασης ισούται αριθμητικά με την αρχική ταχύτητα (υ_0) της αντίδρασης.

ζ) Η απλή αντίδραση: $\mathbf{C(s)} + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ είναι 1ης τάξης.

12.18. Η ένωση X(g) διασπάται στην ένωση Y(g) σύμφωνα με την αντίδραση: $2X(g) \rightarrow Y(g)$. Κατά τη διάρκεια της διεξαγωγής της αντίδρασης υπό σταθερή θερμοκρασία μετράμε σε κάποιες χρονικές στιγμές τις συγκεντρώσεις των X(g) και Y(g) καθώς και την ταχύτητα της αντίδρασης την αντίστοιχη χρονική στιγμή. Τα αποτελέσματα εμφανίζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

[X] (M)	[Y] (M)	υ ($M\cdot s^{-1}$)
Α. 0,08	α. 0,045	1. $1,5\cdot10^{-4}$
Β. 0,06	β. 0,020	2. $3,0\cdot10^{-4}$
Γ. 0,02	γ. 0,040	3. $9,0\cdot10^{-4}$
Δ. 0,01	δ. 0,010	4. $1,2\cdot10^{-3}$

α) Να αντιστοιχήσετε την κάθε τιμή της συγκέντρωσης της ένωσης X της 1ης στήλης με τη συγκέντρωση της ένωσης Y της 2ης στήλης καθώς και με την ταχύτητα της αντίδρασης (υ) της 3ης στήλης στην αντίστοιχη χρονική στιγμή.

β) Να εξηγήσετε αν η αντίδραση είναι απλή ή όχι.

12.19. Η απλή αντίδραση: $2A(g) \rightarrow 2B(g) + \Gamma(g)$ διεξάγεται σε δοχείο σταθερού όγκου και υπό σταθερή θερμοκρασία. Παρατηρείται ότι 50 s από την έναρξη της αντίδρασης η ταχύτητα της αντίδρασης υποτετραπλασιάστηκε.

α) Αυτό σημαίνει ότι μετά από παρέλευση 50 s:

Α) η [A] υποδιπλασιάστηκε

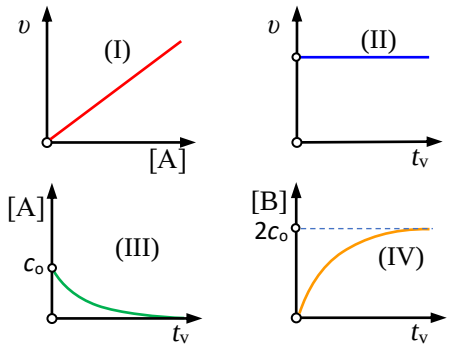
Β) η [A] υποτετραπλασιάστηκε

Γ) η [Γ] τετραπλασιάστηκε

Δ) η σταθερά ταχύτητας (*k*) της υποτετραπλασιάστηκε

β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

12.20. Για την αντίδραση πρώτης τάξης, $A(g) \rightarrow 2B(g)$, ποιο από τα διαγράμματα που ακολουθούν **δεν** είναι σωστό;

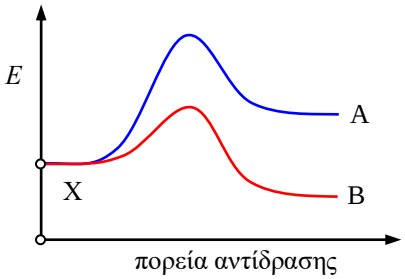


1. Το διάγραμμα (I) 2. Το διάγραμμα (II)

3. Το διάγραμμα (III) 4. Το διάγραμμα (IV)

Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

12.21. Σε κλειστό δοχείο διεξάγονται παράλληλα οι απλές αντιδράσεις, $X(g) \longrightarrow A(g)$ (1) και $X(g) \longrightarrow B(g)$ (2). Τα ενεργειακά διαγράμματα των δύο αντιδράσεων δίνονται στο σχήμα που ακολουθεί.



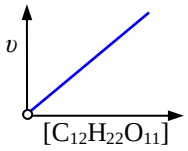
α) Να χαρακτηρίσετε τις αντιδράσεις (1) και (2) ως εξώθερμες ή ενδόθερμες.

β) Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης παρατηρείται ότι ο ρυθμός παραγωγής του B είναι μεγαλύτερος από το ρυθμό παραγωγής του A. i. Να δώσετε μία εξήγηση για το γεγονός αυτό με βάση τα δεδομένα του διαγράμματος. ii. Να συγκρίνετε τις σταθερές ταχύτητας k_1 και k_2 των αντιδράσεων (1) και (2), αντίστοιχα και να σημειώσετε τη μονάδα τους.

12.22. Το καλαμοσάκχαρο ($C_{12}H_{22}O_{11}$) παρουσία του ενζύμου ιμβερτάση υδρολύεται προς τις ισομερείς ενώσεις γλυκόζη και φρουκτόζη σύμφωνα με την εξίσωση:

$$C_{12}H_{22}O_{11}(aq) + H_2O(\ell) \rightarrow C_6H_{12}O_6(aq) + C_6H_{12}O_6(aq)$$

Η ταχύτητα της αντίδρασης είναι ανεξάρτητη από τη $[H_2O]$ ενώ η εξάρτηση της ταχύτητας της αντίδρασης από τη $[C_{12}H_{22}O_{11}]$ φαίνεται στο διπλανό διάγραμμα.



α) Να γράψετε το νόμο ταχύτητας της αντίδρασης.
β) Να εξηγήσετε πως θα μεταβληθεί (αύξηση, μείωση ή καμία μεταβολή) η τιμή της σταθεράς k, i. με αύξηση της $[C_{12}H_{22}O_{11}]$, ii. με αύξηση της θερμοκρασίας και iii. λόγω της παρουσίας του ενζύμου.
γ) Πως θα μεταβληθεί (αύξηση, μείωση, καμία μεταβολή) η ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) παρουσία του ενζύμου;

12.23. Σε δοχείο σταθερού όγκου διεξάγεται υπό σταθερή θερμοκρασία η αντίδραση: $A(g) + 2B(g) \rightarrow 2\Gamma(g)$. Σε κάποια χρονική στιγμή t_1 η ταχύτητα της αντίδρασης είναι ίση με υ. Σε μία επόμενη χρονική στιγμή t_2 οι συγκεντρώσεις και των δύο αντιδρώντων έχουν υποδιπλασιαστεί ενώ η ταχύτητα της αντίδρασης έχει υποτετραπλασιαστεί. Να εξετάσετε αν η αντίδραση είναι απλή ή όχι.

12.24. Δίνεται ο μηχανισμός μιας αντίδρασης.
Στάδιο 1. $HBr + O_2 \rightarrow HOOBr$ (αργό)
Στάδιο 2. $HBr + HOOBr \rightarrow 2HOBr$ (γρήγορο)
Στάδιο 3. $2HBr + 2HOBr \rightarrow 2H_2O + 2Br_2$ (γρήγορο)
α) Να γράψετε την εξίσωση της συνολικής αντίδρασης και να σημειώστε τα ενδιάμεσα. Να εξηγήσετε γιατί με βάση τη συνολική εξίσωση η αντίδραση δεν μπορεί να είναι απλή.
β) i. Ποιο είναι το καθοριστικό στάδιο της αντίδρασης;
ii. Ποιος ο νόμος ταχύτητας της όλης αντίδρασης και ποια η τάξη της; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

12.25. Η αντίδραση, $2A(s) + B(g) \rightarrow 3\Gamma(g)$ είναι απλή (στοιχειώδης).
α) Να γράψετε την εξίσωση που αποδίδει το νόμο ταχύτητας της αντίδρασης. Ποια η τάξη της;
β) Να γράψετε τη μονάδα της ταχύτητας καθώς και τη μονάδα της σταθεράς ταχύτητας k (χρόνος σε s).
γ) Πως επηρεάζεται η ταχύτητα της αντίδρασης, i. αν αυξήσουμε τη θερμοκρασία διατηρώντας σταθερό τον όγκο του δοχείου και ii. αν αυξήσουμε τον όγκο του δοχείου της αντίδρασης υπό σταθερή θερμοκρασία;

12.26. Η αντίδραση που περιγράφεται από την εξίσωση:

$$2NO(g) + 2H_2(g) \rightarrow N_2(g) + 2H_2O(g),$$

βρέθηκε πειραματικά ότι είναι 2ης τάξης ως προς $NO(g)$ και 1ης τάξης ως προς $H_2(g)$.
α) Να γράψετε την εξίσωση που αποδίδει το νόμο ταχύτητας για την παραπάνω αντίδραση. Ποια η τάξη της αντίδρασης;
β) Ποια η μονάδα της σταθεράς k (χρόνος σε s);
γ) Αν η $[NO]$ διπλασιαστεί (με σταθερή τη $[H_2]$), πόσες φορές θα αυξηθεί η ταχύτητα της αντίδρασης;
δ) Αν η $[NO]$ διπλασιαστεί και η $[H_2]$ τριπλασιαστεί, πόσες φορές θα αυξηθεί η ταχύτητα της αντίδρασης;
Η θερμοκρασία είναι σε όλες τις περιπτώσεις η ίδια.

12.27. Η αντίδραση: $OCl^-(aq) + I^-(aq) \rightarrow OI^-(aq) + Cl^-(aq)$, διεξάγεται σε υδατικό διάλυμα με μηχανισμό 3 σταδίων από τα οποία τα δύο πρώτα είναι τα εξής:
Στάδιο 1: $OCl^- + H_2O \rightarrow HOCl + OH^-$
Στάδιο 2: $I^- + HOCl \rightarrow HOI + Cl^-$
α) Ποια η χημική εξίσωση του 3ου σταδίου;
β) Ποια είναι τα ενδιάμεσα της αντίδρασης;

12.28. Μία αντίδραση γίνεται με τον παρακάτω μηχανισμό.
Στάδιο 1: $N_2O(g) \rightarrow N_2(g) + O(g)$
Στάδιο 2: $N_2O(g) + O(g) \rightarrow N_2(g) + O_2(g)$
Ο νόμος ταχύτητας της αντίδρασης είναι $\upsilon = k\cdot[N_2O]$.
α) Ποια είναι η συνολική εξίσωση της αντίδρασης;
β) Ποιο είναι το αργό στάδιο της αντίδρασης;
γ) Να αναγνωρίσετε το ενδιάμεσο ή τον τυχόν καταλύτη της αντίδρασης.

12.29. Έστω η αντίδραση: $NO_2(g) + CO(g) \rightarrow NO(g) + CO_2(g)$. Εκτελώντας μία σειρά πειραμάτων στην ίδια θερμοκρασία παρατηρήσαμε ότι αν τριπλασιάσουμε την $[NO_2(g)]$ και παράλληλα υποδιπλασιάσουμε τη $[CO(g)]$ η ταχύτητα της αντίδρασης αυξήθηκε 9 φορές.
α) Ποιος ο νόμος ταχύτητας της αντίδρασης; Ποια η (ολική) τάξη της αντίδρασης;
β) Να προτείνετε ένα μηχανισμό δύο σταδίων στον οποίο να εμφανίζεται το $NO_3(g)$ ως ενδιάμεσο. Να σημειώσετε ποιο από τα δύο στάδια είναι το πιο αργό.
Η τάξη της αντίδρασης είναι ακέραιος αριθμός και ως προς τα δύο αντιδρώντα.

Προβλήματα

12.30. Ο «Δρ. Στόουν» είναι ένα πασίγνωστο ιαπωνικό κόμικ, γραμμένο από τον Riichiro Inagaki. Σύμφωνα με το σενάριο όλοι οι άνθρωποι μετά από μία λάμψη στον ουρανό ξαφνικά μαρμάρωσαν. 3700 χρόνια αργότερα ο Senku, ο ήρωας της ιστορίας και λάτρης της χημείας, απελευθερώνεται από τα πέτρινα δεσμά του και αρχίζει την έρευνα για την απελευθέρωση όλης της ανθρωπότητας, χωρίς κανένα μέσο καθώς όλη η τεχνολογία έχει καταστραφεί. Μετά από πολλές έρευνες βρίσκει επιτέλους τη φόρμουλα για την αντιστροφή της μαρμάρωσης, ένα μίγμα νιτρικού οξέος (HNO_3) και αιθανόλης (CH_3CH_2OH) γνωστό ως Nital. Τα συστατικά του μίγματος αντιδρούν σύμφωνα με την εξίσωση:



$$CH_3CH_2OH + HNO_3 \rightarrow CH_3CH_2ONO_2 + H_2O$$

Προσπαθεί λοιπόν να παρασκευάσει τα συστατικά της αντίδρασης (τα υπόλοιπα στο κόμικ).

Θα προσδιορίσουμε το νόμο ταχύτητας της παραπάνω αντίδρασης με βάση τη μέθοδο των αρχικών ταχυτήτων καθώς και τα δεδομένα στον πίνακα που ακολουθεί.

Πείραμα	Αρχική συγκέντρωση (M)		Αρχική ταχύτητα
	CH_3CH_2OH	HNO_3	$(M\cdot s^{-1})$
1	1,0	0,5	$1,44\cdot10^{-4}$
2	1,5	0,5	$2,16\cdot10^{-4}$
3	2,0	1,0	$1,152\cdot10^{-3}$

Να προσδιοριστεί ο νόμος ταχύτητας της αντίδρασης καθώς και η τιμή και η μονάδα της σταθεράς ταχύτητας (k).

12.31. Για την αντίδραση,

$$H_2O_2(aq) + 3I^-(aq) + 2H^+(aq) \rightarrow I_3^-(aq) + 2H_2O(\ell)$$

έχουμε τα δεδομένα του πίνακα που ακολουθεί για μία σειρά 4 πειραμάτων στην ίδια θερμοκρασία.

	H_2O_2 (M)	I^- (M)	H^+ (M)	Αρχική ταχύτητα $(M\cdot s^{-1})$
1	0,01	0,01	$5\cdot10^{-4}$	$1,15\cdot10^{-6}$
2	0,02	0,01	$5\cdot10^{-4}$	$2,3\cdot10^{-6}$
3	0,02	0,02	$5\cdot10^{-4}$	$4,6\cdot10^{-6}$
4	0,02	0,02	10^{-3}	$4,6\cdot10^{-6}$

α) Ποιος ο νόμος ταχύτητας και ποια η τάξη της αντίδρασης;
β) Ποια η τιμή της σταθεράς ταχύτητας (k);
γ) Σε διάλυμα που διεξάγεται η παραπάνω αντίδραση στην ίδια θερμοκρασία, έχουμε σε κάποια χρονική στιγμή t_1 τις εξής συγκεντρώσεις: $[H_2O_2] = 0,01$ M και $[I^-] = 0,02$ M. Ποια η ταχύτητα της αντίδρασης τη χρονική στιγμή t_1;

12.32. Σε κλειστό δοχείο όγκου $V = 2$ L εισάγονται αρχικά 0,4 mol NO και 0,3 mol H_2, και από $t = 0$ πραγματοποιείται η αντίδραση (Ι) που ακολουθεί.

$$2NO(g) + 2H_2(g) \rightarrow N_2(g) + 2H_2O(g) \quad (I)$$

Η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται στα εξής στάδια:

$$2NO(g) + H_2(g) \rightarrow N_2(g) + H_2O_2(g) \text{ (αργή αντίδραση)}$$

$$H_2O_2(g) + H_2(g) \rightarrow 2H_2O(g) \text{ (γρήγορη αντίδραση)}$$

Θεωρείται ότι η αντίδραση (Ι) πραγματοποιείται σε σταθερή θερμοκρασία θ°C.
α) Να γράψετε το νόμο της ταχύτητας για την αντίδραση (Ι). Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.
β) Να υπολογίσετε για $t = 10$ s, i. τη συγκέντρωση κάθε αερίου που υπάρχει στο δοχείο και ii. την ταχύτητα της αντίδρασης (Ι). Δίνεται ότι η σταθερά της ταχύτητας της αντίδρασης (Ι) είναι $k = 4\ L^2\cdot mol^{-2}\cdot s^{-1}$ και ότι η μέση ταχύτητά της για τα πρώτα 10 s είναι $\upsilon = 5\cdot10^{-3}\ M\cdot s^{-1}$.

12.33. Σε διαλύματα σε CCl_4, η διάσπαση του N_2O_5 στους 45°C πραγματοποιείται με βάση την εξίσωση:

$$2N_2O_5(CCl_4) \rightarrow 4NO_2(CCl_4) + O_2(g)$$

Τη χρονική στιγμή t_1 η συγκέντρωση του $[N_2O_5]$ είναι ίση με 0,90 M και η ταχύτητα της αντίδρασης είναι $\upsilon_1 = 2,70\cdot10^{-4}\ M\cdot s^{-1}$ ενώ τη χρονική στιγμή t_2 η συγκέντρωση του $[N_2O_5]$ είναι ίση με 0,45 M και η ταχύτητα της αντίδρασης είναι $\upsilon_2 = 1,35\cdot10^{-4}\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$.
α) i. Ποιος ο ρυθμός κατανάλωσης του N_2O_5 τη χρονική στιγμή t_1; ii. Ποιος ο ρυθμός παραγωγής του NO_2 τη χρονική στιγμή t_2; Να αιτιολογήσετε τις απαντήσεις σας.
β) Ποιος ο νόμος ταχύτητας της αντίδρασης και ποια η τάξη της; Να σημειώσετε τη μονάδα της σταθεράς ταχύτητας (k).

12.34. Σε δοχείο 1 L εισάγουμε 3 mol A και 1 mol B και διεξάγεται σε σταθερή θερμοκρασία T η απλή αντίδραση:

$$2A(g) + B(g) \rightarrow 2\Gamma(g),$$

με αρχική ταχύτητα $\upsilon_o = 1,8\cdot10^{-3}\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$.
α) Ποια είναι η τιμή και η μονάδα της σταθεράς ταχύτητας (k) της αντίδρασης στη θερμοκρασία T;
β) Ποια θα είναι η ταχύτητα της αντίδρασης υ_1, όταν στο δοχείο υπάρχουν 0,5 mol B;
γ) Ποια θα είναι η ταχύτητα της αντίδρασης υ_2, όταν στο δοχείο υπάρχει 1 mol A;

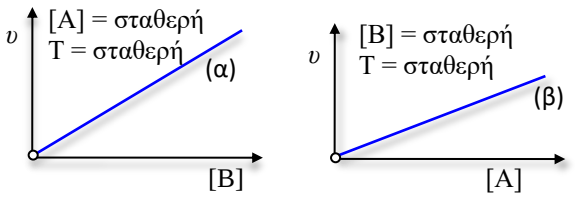
Για …δυνατούς λύτες!

12.35. Σε δοχείο σταθερού όγκου 5 L και σε θερμοκρασία θ=227°C εισάγονται 2 mol A και 3 mol B οπότε πραγματοποιείται η αντίδραση:

$$A(g) + 2B(g) \rightarrow 2\Gamma(g),\ \Delta H = -40\ kJ$$

Ο νόμος ταχύτητας της αντίδρασης είναι $\upsilon = k\cdot[A]\cdot[B]$, ενώ η αρχική ταχύτητα είναι $\upsilon_0 = 2,4\cdot10^{-3}\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$.
α) Να υπολογιστούν η τιμή και η μονάδα της σταθεράς ταχύτητας k στους 227°C.
β) Τη στιγμή $t_1 = 60$ s έχει σχηματιστεί 1 mol Γ. Να υπολογιστούν: i. Η ταχύτητα της αντίδρασης και η ταχύτητα σχηματισμού του Γ τη στιγμή t_1. ii. Η ταχύτητα της αντίδρασης στο χρονικό διάστημα 0-60 s. iii. Το ποσό θερμότητας που έχει ελευθερωθεί μέχρι τη στιγμή t_1.
γ) Τη χρονική στιγμή t_2 η ολική πίεση στο δοχείο βρέθηκε ίση με 32,8 atm. Να υπολογιστεί η ταχύτητα της αντίδρασης τη χρονική στιγμή t_2. $R = 0,082$ L·atm/(mol·K).

12.36. Για την αντίδραση, $2A(aq) + B(aq) \rightarrow 2\Gamma(aq)$, εκτελέσαμε τις παρακάτω σειρές πειραμάτων Ι και ΙΙ:
Ι. Προσδιορίσαμε την ταχύτητα της αντίδρασης σε $M\cdot s^{-1}$ για διαφορετικές τιμές της [B] και για σταθερή [A]. Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτών προέκυψε το γράφημα (α) που ακολουθεί.
ΙΙ. Κατασκευάσαμε με ανάλογο τρόπο το γράφημα (β) της συνάρτησης $\upsilon = f([A])$ για σταθερή τιμή της [B].



Με βάση τα παραπάνω γραφήματα να υπολογίσετε:
α) Την τάξη της αντίδρασης.
β) Την τιμή και τη μονάδα της σταθεράς k της ταχύτητας αν είναι γνωστό ότι στο 2ο διάγραμμα ισχύει: [B] = 0,06 M και επίσης ότι η κλίση της ευθείας (β) είναι ίση με 0,4.

12.37. Αναμιγνύουμε 200 mL διαλύματος HIO_3 0,3 M με 200 mL διαλύματος H_2SO_3 0,3 M και στο διάλυμα Δ που προκύπτει όγκου 400 mL πραγματοποιείται η αντίδραση:

$$HIO_3(aq) + 3H_2SO_3(aq) \rightarrow HI(aq) + 3H_2SO_4(aq),$$

Η αρχική ταχύτητα έχει τιμή $\upsilon_0 = 1{,}8\cdot10^{-5}$ mol·L^{-1}·s^{-1}. Η αντίδραση πραγματοποιείται με τον παρακάτω μηχανισμό.

$HIO_3 + H_2SO_3 \rightarrow HIO_2 + H_2SO_4$ (αργό στάδιο)

$HIO_2 + 2H_2SO_3 \rightarrow HI + 2H_2SO_4$ (γρήγορο στάδιο)

Να υπολογιστούν:

α) Η τιμή και η μονάδα της σταθεράς ταχύτητας (k).

β) Η συγκέντρωση (c) του διαλύματος Δ μετά το τέλος της αντίδρασης για κάθε μία από τις ενώσεις που περιέχει.

12.38. Σε δοχείο 2 L εισάγουμε 2 mol A(g) και 2 mol B(g) και διεξάγεται στους θ^oC η απλή αντίδραση:

$$A(g) + B(g) \rightarrow 2\Gamma(g),\ \Delta H = -70\ kJ$$

Η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης είναι $\upsilon_0 = 0{,}05$ M·s^{-1}.

α) Ποια η τιμή της σταθεράς ταχύτητας k στους θ^{o}C;

β) Σε άλλο δοχείο όγκου 2 L εισάγουμε, στους θ^oC, 8 mol A(g) και 8 mol B(g). Η αρχική ταχύτητα είναι υ ενώ σε κάποια χρονική στιγμή t_1 γίνεται ίση με $\upsilon/4$.

i. Ποια η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης υ στην περίπτωση αυτή;

ii. Ποιες οι ποσότητες των αερίων Α, Β και Γ τη χρονική στιγμή t_1;

iii. Ποιο ποσό θερμότητας έχει παραχθεί από την αρχή της αντίδρασης μέχρι τη χρονική στιγμή t_1;

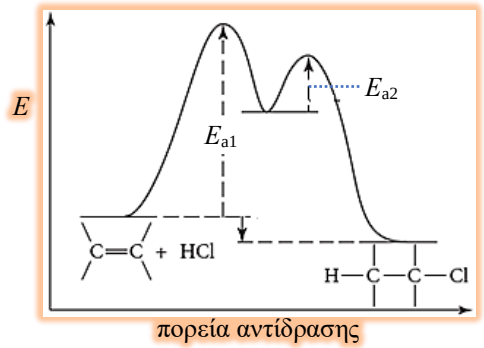
Οι θερμότητες και οι ενθαλπίες είναι στις ίδιες συνθήκες.

12.39. Το HCl αντιδρά με το αιθυλένιο ($CH_2=CH_2$) σύμφωνα με την εξίσωση: $CH_2=CH_2(g) + HCl(g) \rightarrow CH_3CH_2Cl(g)$. Η αντίδραση γίνεται με τον εξής μηχανισμό:

1ο στάδιο $HCl + CH_2=CH_2 \rightarrow CH_3CH_2^+ + Cl^-$ E_{a1}

2ο στάδιο $CH_3CH_2^+ + Cl^- \rightarrow CH_3CH_2Cl$ E_{a2}

Το ενεργειακό διάγραμμα και των δύο σταδίων εμφανίζεται στο γράφημα που ακολουθεί.



α) Ποιο από τα δύο στάδια είναι το καθοριστικό στάδιο της αντίδρασης; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

β) Ποιος ο νόμος ταχύτητας και ποια η τάξη της αντίδρασης;

γ) Να εξηγήσετε αν συνολική αντίδραση, $CH_2=CH_2 + HCl \rightarrow CH_3CH_2Cl$ είναι εξώθερμη ή ενδόθερμη.

12.40. Προσδιορίσαμε την αρχική ταχύτητα της αντίδρασης, $CHCl_3(g) + Cl_2(g) \rightarrow CCl_4(g) + HCl(g)$, σε μία σειρά τριών πειραμάτων με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις των δύο αντιδρώντων συστατικών. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πείραμα	Αρχικές συγκεντρώσεις (M)		υ_0 (M·s^{-1})
	$[CHCl_3]_0$	$[Cl_2]_0$	
1	0,01	0,01	$3{,}5\cdot10^{-3}$
2	0,02	0,01	$7\cdot10^{-3}$
3	0,02	0,04	$1{,}4\cdot10^{-2}$

Να προσδιορίσετε το νόμο της ταχύτητας, την τάξη της αντίδρασης καθώς και την τιμή και τη μονάδα της σταθεράς k.

12.41. Η αιθανόλη, C_2H_5OH, απομακρύνεται από την κυκλοφορία του αίματος με μία σειρά μεταβολικών αντιδράσεων εκ των οποίων στην πρώτη μετατρέπεται σε ακεταλδεΰδη ($CH_3CH=O$). Τα δεδομένα που ακολουθούν αφορούν στο ρυθμό (υ) με τον οποίο απομακρύνεται η αιθανόλη από το αίμα ενός άνδρα.

$[C_2H_5OH]$ (M)	$4{,}4\cdot10^{-2}$	$3{,}3\cdot10^{-2}$	$2{,}2\cdot10^{-2}$
υ (mol·L^{-1}·h^{-1})	$2{,}0\cdot10^{-2}$	$2{,}0\cdot10^{-2}$	$2{,}0\cdot10^{-2}$

α) Να προσδιορίσετε το νόμο ταχύτητας της αντίδρασης μεταβολισμού της αιθανόλης και την τάξη της.

β) Αν η τιμή της συγκέντρωσης $[C_2H_5OH] = 4{,}4\cdot10^{-2}$ M αντιστοιχεί στη χρονική στιγμή $t = 0$, μετά από πόσες ώρες η συγκέντρωση της αιθανόλης στο αίμα θα μηδενιστεί;

12.42. **Πρόκληση!** Σε δοχείο σταθερού όγκου V διεξάγονται ταυτόχρονα και υπό σταθερή θερμοκρασία οι δύο απλές αντιδράσεις (1) και (2) που ακολουθούν:

$$A(g) \rightarrow B(g)\ (1) \text{ και } A(g) \rightarrow \Gamma(g)\ (2)$$

Οι σταθερές ταχύτητας των δύο αντιδράσεων (1) και (2) είναι k_1 και k_2, αντίστοιχα. Ποια από τις παρακάτω σχέσεις αποδίδει σωστά το (συνολικό) ρυθμό κατανάλωσης της ένωσης A(g) στο δοχείο;

Α) $-\frac{d[A]}{dt} = (k_1 - k_2)\cdot[A]$ Β) $-\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_2)\cdot[A]$

Γ) $-2\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_2)\cdot[A]$ Δ) $-\frac{d[A]}{dt} = \frac{(k_1 + k_2)\cdot[A]}{2}$

12.43. Δίνεται η αντίδραση που ακολουθεί.

$$2NO(g) + 2H_2(g) \rightarrow 2H_2O(g) + N_2(g)$$

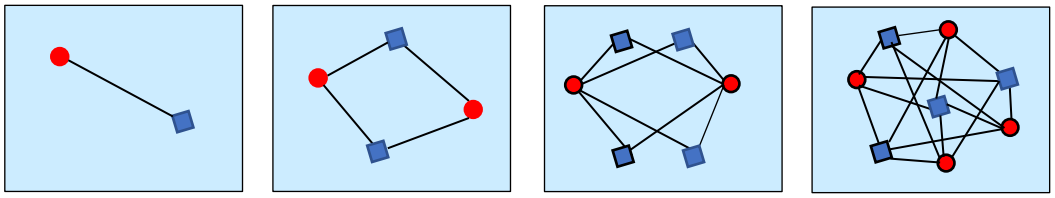
Σε δοχείο σταθερού όγκου που βρίσκεται σε περιβάλλον σταθερής θερμοκρασίας εισάγονται ποσότητες NO(g) και H_2(g) σε συγκεντρώσεις $[NO] = [H_2] = 10^{-3}$ M. Η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης είναι $\upsilon_0 = 0{,}6$ M·s^{-1}. Σε μία μετέπειτα χρονική στιγμή διεξαγωγής της αντίδρασης η συγκέντρωση του NO(g) βρέθηκε ίση με $5\cdot10^{-4}$ M και η ταχύτητα της αντίδρασης είναι $\upsilon_1 = 0{,}075$ M·s^{-1}. Να προσδιοριστούν:

α) Η τάξη της αντίδρασης.

β) Η τιμή και η μονάδα της σταθεράς ταχύτητας (k).

12.44. Στα 4 δοχεία που ακολουθούν διεξάγεται η αντίδραση μεταξύ των αερίων A(g) και B(g). Ο αριθμός των κύκλων της μορφής (●) είναι ανάλογος της συγκέντρωσης του αντιδρώντος A(g) και ο αριθμός των τετραγώνων (■) είναι ανάλογος της

συγκέντρωσης του αντιδρώντος B(g). Επίσης, ο αριθμός των ευθύγραμμων τμημάτων αντιστοιχεί στον αριθμό των αποτελεσματικών συγκρούσεων που είναι ανάλογος και με την ταχύτητα της αντίδρασης. Με βάση τα παραπάνω, ποιο συμπέρασμα προκύπτει για την τάξη της αντίδρασης;

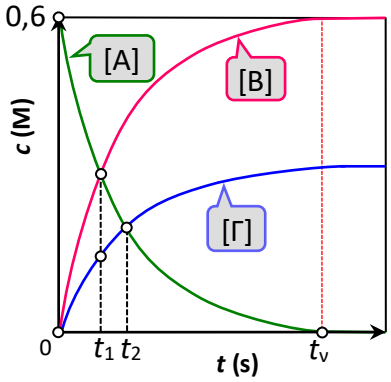


Α) Μηδενικής τάξης και ως προς τα δύο αντιδρώντα
Β) Πρώτης τάξης ως προς το A(g) και πρώτης τάξης ως προς το B(g)
Γ) Πρώτης τάξης ως το A(g) και δεύτερης τάξης ως προς το B(g)
Δ) Δεύτερης τάξης ως το A(g) και πρώτης τάξης ως προς το B(g)

12.45. Σε κλειστό δοχείο εισάγεται ποσότητα αερίου A(g) που διασπάται παράγοντας την ένωση B(g) και την ένωση Γ(g) σύμφωνα με τις απλές αντιδράσεις που ακολουθούν.

$A(g) \rightarrow 2B(g)$ και $A(g) \rightarrow Γ(g)$

Οι δυο αντιδράσεις έχουν την ίδια τιμή της σταθεράς ταχύτητας ($k_1 = k_2$) και ολοκληρώνονται ταυτόχρονα τη στιγμή t_v = 40 s. Οι καμπύλες αντίδρασης για τα σώματα A(g), B(g) και Γ(g) δίνονται στο σχήμα που ακολουθεί.



α) Για το χρονικό διάστημα 0-40 s, να υπολογιστούν:
i. Ο μέσος ρυθμός κατανάλωσης του A(g).
ii. Ο μέσος ρυθμός παραγωγής των σωμάτων B(g) και Γ(g).
β) Τη στιγμή t_1 η συγκέντρωση του A(g) είναι ίση με 0,3 M. Να υπολογιστεί η [Γ(g)] τη στιγμή t_1.
γ) Να υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις των A(g), B(g) και Γ(g) τη στιγμή t_2.

Χημεία και… τέρατα: «Παιχνίδια με... σαύρες!»



Σε κάποιες χώρες του κόσμου τα παιδιά έχουν έναν αποτελεσματικό τρόπο να πιάνουν μικρές σαύρες με τη βοήθεια μόνο ενός δοχείου με παγωμένο νερό. Παρακολουθούν τις σαύρες και τους πετούν το παγωμένο νερό μειώνοντας με τον τρόπο αυτό τη θερμοκρασία του σώματός τους. Αδύναμες να κουνηθούν και να διαφύγουν γίνονται εύκολη λεία στα χέρια των μικρών «τυράννων» που τα βάζουν σε γυάλες με άμμο και φύλλα για τη διατροφή τους. Οι σαύρες στη συνέχεια ζεσταίνονται και κινούνται κανονικά. Στο τέλος της ημέρας τις αφήνουν και πάλι ελεύθερες.

Αντίθετα με τα θηλαστικά στα οποία η θερμοκρασία του σώματος διατηρείται σταθερή με τη μεταβολική δραστηριότητα, οι σαύρες εξαρτώνται πολύ από τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος καθώς οι κινήσεις τους εξαρτώνται από χημικές αντιδράσεις που διεξάγονται στο εσωτερικό των μυών τους. Όταν η θερμοκρασία είναι χαμηλή η ταχύτητα των αντιδράσεων είναι μικρή και οι μύες έχουν μικρή λειτουργικότητα.

Χημεία και… τέρατα: «Η δημοκρατία δεν έχει ανάγκη από σοφούς!»



Antoine Laurent Lavoisier, ο πατέρας της μοντέρνας Χημείας, γεννημένος στο Παρίσι τον Αύγουστο του 1743 από πολύ πλούσια οικογένεια. Σπούδασε Χημεία, Βοτανική, Αστρονομία και Μαθηματικά.

Εξήγησε –μεταξύ πολλών άλλων – το φαινόμενο της καύσης και το φαινόμενο της αναπνοής με τη χρήση χημικών αντιδράσεων και τη συμμετοχή ενός συστατικού του αέρα που ο ίδιος ονόμασε οξυγόνο. Διατύπωσε τον περίφημο **νόμο διατήρησης της μάζας** στις χημικές αντιδράσεις μετά από πολλά, πολλά πειράματα στο εργαστήριό του. Κατά τη γαλλική επανάσταση κατηγορήθηκε για αντεπαναστατική δράση και εκτελέστηκε στην γκιλοτίνα στις 8 Μαΐου του 1794. Οι φίλοι του ζήτησαν χάρη από το δικαστήριο, αλλά απορρίφθηκε με το αιτιολογικό ότι «η δημοκρατία δεν έχει ανάγκη από σοφούς». Δύο χρόνια μετά αποδείχθηκε ότι ήταν αθώος!

Ο Henry Guerlac στο βιβλίο του, *Antoine-Laurent Lavoisier: Chemist and Revolutionary*, αναφέρει: «Χρειάστηκε μόνο μια στιγμή για να κόψουν αυτό το κεφάλι, αλλά πολλά χρόνια για να γεννηθεί ένα άλλο σαν αυτό…».

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 12

Στις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής 1-7 να σημειώσετε απλά τη σωστή απάντηση.

1. Δίνεται η απλή αντίδραση: $2A(g) + B(s) \rightarrow 2Γ(g)$. Ποιος είναι ο νόμος ταχύτητας για την αντίδραση αυτή;
Α) $\upsilon = k\cdot[A]^2\cdot[B]$ Β) $\upsilon = k\cdot[A]\cdot[B]$ Γ) $\upsilon = k\cdot[A]^2$
Δ) Δεν μπορεί να προσδιοριστεί ο νόμος της ταχύτητας, από την εξίσωση της αντίδρασης

2. Σε ορισμένη θερμοκρασία η τιμή της σταθεράς ταχύτητας της αντίδραση που ακολουθεί είναι $k = 1{,}63\cdot10^{-6}\ M^{-1}\cdot s^{-1}$. Ποια είναι η τάξη της αντίδρασης;

$$2ICl(g) + H_2(g) \rightarrow 2HCl(g) + I_2(g)$$

Α) 1 Β) 2 Γ) 3
Δ) Δεν μπορεί να προσδιοριστεί με τα διαθέσιμα δεδομένα

3. Η αντίδραση $A(g) \rightarrow B(g) + Γ(g)$ είναι μηδενικής τάξης και έχει σταθερά ταχύτητας k. Αν η αρχική συγκέντρωση του Α είναι $[A]_0$ και μετά από χρόνο t είναι $[A]_t$, τότε ισχύει:
Α) $[A]_t / [A]_0 = k\cdot t$ Β) $[A]_t - [A]_0 = k\cdot t$
Γ) $[A]_0 - [A]_t = k\cdot t$ Δ) $[A]_t = k\cdot t$

4. Για την αντίδραση: $2H_2(g) + 2NO(g) \rightarrow N_2(g) + 2H_2O(g)$ έχουμε τα εξής πειραματικά δεδομένα:
Ι. Με σταθερή τη συγκέντρωση του NO και τη θερμοκρασία, ο διπλασιασμός της συγκέντρωσης του H_2 διπλασιάζει την ταχύτητα της αντίδρασης.
ΙΙ. Με σταθερή τη συγκέντρωση του H_2 και τη θερμοκρασία, ο διπλασιασμός της συγκέντρωσης του NO τετραπλασιάζει την ταχύτητα της αντίδρασης. Για την αντίδραση αυτή ισχύει ότι:
Α) ο νόμος της αντίδρασης είναι $\upsilon = k\cdot[H_2]\cdot[NO]^2$
Β) ο νόμος της αντίδρασης είναι $\upsilon = k\cdot[H_2]^2\cdot[NO]^2$
Γ) είναι 4ης τάξης
Δ) ο ταυτόχρονος διπλασιασμός της $[H_2]$ και της [NO] θα 16πλασιάσει την ταχύτητα της αντίδρασης

5. Για την καταστροφή του όζοντος στην στρατόσφαιρα έχει προταθεί ο μηχανισμός:



1ο στάδιο: $Cl + O_3 \longrightarrow ClO + O_2$
2ο στάδιο: $ClO + O \longrightarrow Cl + O_2$
Σχετικά με το μηχανισμό αυτό, ποια από τις προτάσεις που ακολουθούν είναι η σωστή;
Α) Ο καταλύτης της αντίδρασης είναι το ClO
Β) Το O_2 είναι ένα ενδιάμεσο της αντίδρασης
Γ) Η συνολική εξίσωση της αντίδρασης είναι: $O_3 + O \longrightarrow 2O_2$
Δ) Ο αριθμός των mol του O_2 που παράγονται είναι ίσος με τον αριθμό των mol του O_3 που καταναλώθηκαν

6. Περίπου το 99% του φυσικού ουρανίου ($_{92}U$) αντιστοιχεί στο ισότοπο ^{238}U. Η ταχύτητα διάσπασης των πυρήνων αυτών ακολουθεί τον εξής νόμο 1ης τάξης:

$$\upsilon = -\frac{dN}{dt} = k\cdot N_0\ ,$$

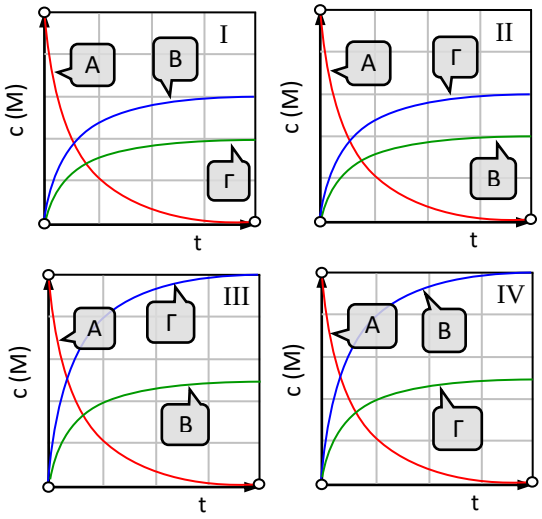
όπου N_0 ο αριθμός των αδιάσπαστων πυρήνων του ^{238}U μια χρονική στιγμή t_1, k η σταθερά της διάσπασης και υ ο ρυθμός διάσπασης των πυρήνων ^{238}U. Μετά από εκατομμύρια χρόνια έχουν διασπαστεί τα $N_0/4$ των αρχικών πυρήνων ^{238}U και ο ρυθμός διάσπασης των πυρήνων ^{238}U εκείνη τη χρονική στιγμή είναι υ'. Ποια είναι η τιμή του λόγου υ/υ';
Α) 4 Β) −1/4 Γ) 4/3 Δ) 3/4

7. Σε μία αντίδραση πολύπλοκης μορφής ποιο στάδιο είναι αυτό που καθορίζει την ταχύτητα της συνολικής αντίδρασης;
Α) Το πρώτο Β) Το τελευταίο
Γ) Το πιο γρήγορο Δ) Το πιο αργό

8. Σε δοχείο εισάγεται ένωση Α(g) σε συγκέντρωση c Μ οπότε διεξάγονται παράλληλα οι δύο απλές αντιδράσεις (1) και (2) που ακολουθούν, με σταθερές ταχύτητας k_1 και k_2, αντίστοιχα ($k_1 > k_2$).

$$A(g) \rightarrow B(g) \quad (1) \quad \text{και} \quad A(g) \rightarrow Γ(g) \quad (2)$$

Ποιο από τα διαγράμματα Ι, ΙΙ, ΙΙΙ και ΙV που ακολουθούν αποδίδει καλύτερα τις συγκεντρώσεις των ενώσεων Α(g), Β(g) και Γ(g) με την πάροδο του χρόνου;



---

9. Δίνεται η υποθετική αντίδραση: $2A(g) + B(g) \rightarrow Γ(g) + Δ(g)$.
α) Ποια θα ήταν η έκφραση για το νόμο ταχύτητας στην περίπτωση απλής ή στοιχειώδους αντίδρασης; Γιατί είναι λιγότερο πιθανό η αντίδραση να είναι απλή;
β) Με βάση πειραματικά δεδομένα βρέθηκε ότι ο νόμος ταχύτητας της αντίδρασης είναι: $\upsilon = k\cdot[B]$.
i. Να γράψετε την τάξη της αντίδρασης και τις μονάδες της σταθεράς k.
ii. Πως επηρεάζεται η τιμή της σταθεράς k με την αύξηση της [B] και πως με την αύξηση της θερμοκρασίας.

γ) Με βάση πειραματικά δεδομένα στην ίδια θερμοκρασία, κατασκευάζουμε διάγραμμα $\upsilon = f([B])$. Πως από το διάγραμμα αυτό μπορούμε να υπολογίσουμε την τιμή της σταθεράς k στη συγκεκριμένη θερμοκρασία;

……

……

δ) Ποιος από τους παρακάτω μηχανισμούς είναι συνεπής με το νόμο ταχύτητας $\upsilon = k\cdot[B]$;
Α) Α + Β → Μ (πολύ αργή), Α + Μ → Γ + Δ (γρήγορη)
Β) 2Α → Μ (γρήγορη), Β + Μ → Γ + Δ (αργή)
Γ) Β → Μ (πολύ αργή), Μ + Α → Ν (γρήγορη), Ν + Α → Γ + Δ (γρήγορη)
Δ) Β → Μ (γρήγορη), Μ + Α → Ν (πολύ αργή), Ν + Α → Γ + Δ (γρήγορη)
Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

……

……

10. Το SO_2 αντιδρά με το O_3 (όζον) σύμφωνα με την αντίδραση που ακολουθεί.

$$SO_2(g) + O_3(g) \rightarrow SO_3(g) + O_2(g)$$

Σε ένα πείραμα μελετήθηκε η ταχύτητα της αντίδρασης και στον παρακάτω πίνακα δίνονται τα πειραματικά δεδομένα. Όλες οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν στην ίδια θερμοκρασία σε δοχείο όγκου 500 mL.

$[SO_2]_{αρχ.}$ / mol·L^{-1}	$[O_3]_{αρχ.}$ / mol·L^{-1}	$\upsilon_{αρχ.}$ / mol·L^{-1}·min^{-1}
0,25	0,40	0,05
0,25	0,20	0,05
0,50	0,30	0,20

α) Να υπολογίσετε την τάξη της αντίδρασης για κάθε αντιδρών.
β) Να υπολογίσετε τη σταθερά ταχύτητας k.
Στο τρίτο πείραμα για το χρονικό διάστημα 0 έως 2 min ο μέσος ρυθμός σχηματισμού του SO_3 υπολογίστηκε ίσος με 4 g/min.
γ) Να υπολογίσετε τη συγκέντρωση του O_3 στο τέλος των δύο λεπτών. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

……

……

……

……

……

……

……

……

……

……



ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑ (5)
ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Θέμα Α

Για τις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής Α1-Α5 να γράψετε απλά το γράμμα που αντιστοιχεί στη σωστή απάντηση.

Α1. Ποιο από τα παρακάτω μεγέθη που αντιστοιχούν στην αντίδραση A(g) → B(g) μπορεί να πάρει και αρνητικές τιμές;

Α) Η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης

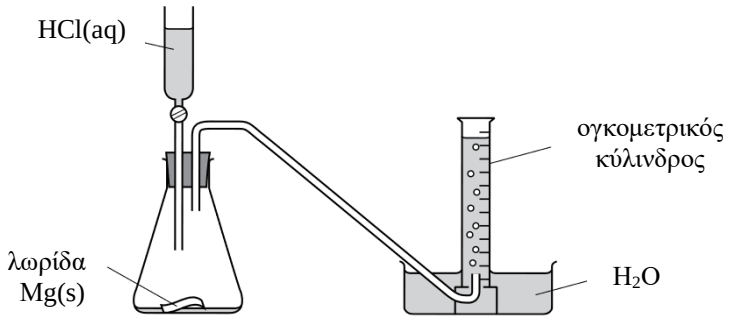
Β) Η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίστροφης αντίδρασης, B(g) → A(g)

Γ) Η ταχύτητα της αντίδρασης

Δ) Η ενθαλπία της αντίδρασης

Α2. Η διάταξη που ακολουθεί χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της ταχύτητας της αντίδρασης,

$$Mg(s) + 2HCl(aq) \rightarrow MgCl_2(aq) + H_2(g).$$



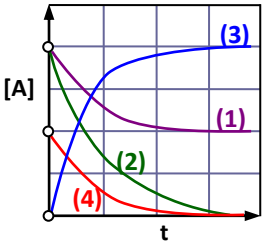
Ποια από τις παρακάτω μεταβολές μπορεί να προκαλέσει μείωση της ταχύτητας της αντίδρασης;

Α) Η προσθήκη νερού στην κωνική φιάλη που περιέχει τη λωρίδα Mg(s)

Β) Η θέρμανση της κωνικής φιάλης κατά τη διάρκεια της αντίδρασης

Γ) Η χρήση διαλύματος HCl(aq) μεγαλύτερης συγκέντρωσης

Δ) Η χρήση Mg(s) σε λεπτόκκοκη μορφή



Α3. Σε δοχείο όγκου V εισάγονται 4 mol αερίου Α και 4 mol αερίου Β, οπότε διεξάγεται η μονόδρομη αντίδραση: A(g) + 2B(g) → Γ(g). Ποια από τις καμπύλες του διπλανού σχήματος παριστάνει τη [A] σε συνάρτηση με το χρόνο;

Α) Η καμπύλη (1) Β) Η καμπύλη (2) Γ) Η καμπύλη (3) Δ) Η καμπύλη (4)

Α4. Για την αντίδραση, 3A(g) → 2B(g), ισχύει: $\frac{d[A]}{dt} = \lambda \cdot \frac{d[B]}{dt}$. Ποια η τιμή του λ;

Α) $\lambda = -3/2$ Β) $\lambda = 3/2$ Γ) $\lambda = 2/3$ Δ) $\lambda = -2/3$

Α5. Η δράση ενός καταλύτη οφείλεται στη μείωση της:
Α) ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης Β) ενθαλπίας των προϊόντων
Γ) ενθαλπίας των αντιδρώντων Δ) ενθαλπίας της αντίδρασης

Θέμα Β

Β1. Η αντίδραση: $2A(g) + 3B(g) \rightarrow \Gamma(g) + 4\Delta(g)$, λαμβάνει χώρα σε δοχείο σταθερού όγκου και σε σταθερή θερμοκρασία. Αν οι αρχικές ποσότητες των αερίων Α και Β είναι ισομοριακές, ποιες από τις προτάσεις που ακολουθούν είναι σωστές και ποιες είναι λανθασμένες; **Δεν** απαιτούνται αιτιολογήσεις.
α) Η συγκέντρωση του Β αυξάνεται σε όλη τη διάρκεια της αντίδρασης.
β) Η συγκέντρωση ταυ Γ αυξάνεται σε όλη τη διάρκεια της αντίδρασης.
γ) Στο τέλος της αντίδρασης η συγκέντρωση του Α μηδενίζεται.
δ) Στο τέλος της αντίδρασης η συγκέντρωση του Β μηδενίζεται.
ε) Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης η πίεση παραμένει σταθερή.

Β2. Για την αντίδραση, $2NO_2(g) \rightarrow 2NO(g) + O_2(g)$, έχουμε τα δεδομένα: $\Delta H = 115$ kJ και $E_a = 265$ kJ.
α) Να χαρακτηρίσετε την αντίδραση ως εξώθερμη ή ενδόθερμη.
β) Να κατασκευάσετε το ενεργειακό διάγραμμα της αντίδρασης ως συνάρτηση της πορείας της αντίδρασης και να σημειώσετε με κατάλληλα βέλη την ενθαλπία της αντίδρασης και την ενέργεια ενεργοποίησης.
γ) Ποια η τιμή της ενθαλπίας και ποια η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης για την αντίστροφη αντίδραση, $2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$

Β3. Δίνεται η αντίδραση που περιγράφεται από την εξίσωση: $\alpha A(g) \rightarrow \beta B(g) + 3\Gamma(g)$, όπου α και β οι συντελεστές των σωμάτων Α και Β, αντίστοιχα. Για την αντίδραση αυτή και κάποια χρονική στιγμή t, δίνονται:

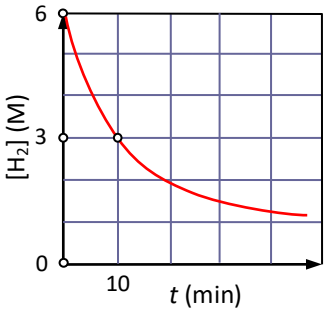
$$-\frac{d[A]}{dt} = 0{,}12\,M\cdot s^{-1}, \frac{d[B]}{dt} = 0{,}02\,M\cdot s^{-1}, \frac{d[\Gamma]}{dt} = 0{,}06\,M\cdot s^{-1}$$

Να προσδιοριστούν οι συντελεστές α και β. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

Β4. Για την αντίδραση μεταξύ του υπεροξειδίου του υδρογόνου, $H_2O_2(aq)$ και των ιόντων $I^-(aq)$ έχει προταθεί ο παρακάτω μηχανισμός τριών σταδίων.
Στάδιο 1: $H_2O_2(aq) + I^-(aq) \rightarrow IO^-(aq) + H_2O(\ell)$ αργό
Στάδιο 2: $IO^-(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow HIO(aq) + H_2O(\ell)$ γρήγορο
Στάδιο 3: $HIO(aq) + H_3O^+(aq) + I^-(aq) \rightarrow I_2(aq) + 2H_2O(\ell)$ γρήγορο
α) Ποια είναι η συνολική εξίσωση της αντίδρασης; Ποια είναι τα ενδιάμεσα του μηχανισμού;
β) Ποιος ο νόμος ταχύτητας και ποια η τάξη της αντίδρασης;
γ) Αν αυξήσουμε τη $[H_3O^+]$ στο διάλυμα της αντίδρασης, χωρίς άλλη μεταβολή, πως θα μεταβληθεί η ταχύτητα της αντίδρασης (αύξηση, μείωση, καμία μεταβολή);
Να αιτιολογήσετε τις απαντήσεις σας σε όλα τα ερωτήματα.

Θέμα Γ

Γ1. Σε μία αντίδραση κάθε αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10ºC τριπλασιάζει την ταχύτητά της. Κατά πόσο θα μεταβληθεί η ταχύτητα της αντίδρασης αν η θερμοκρασία μεταβληθεί κατά 40ºC; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.



Γ2. Η αντίδραση: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$, λαμβάνει χώρα σε δοχείο σταθερού όγκου και υπό σταθερή θερμοκρασία. Η διπλανή γραφική παράσταση απεικονίζει τη συγκέντρωση του $H_2(g)$, σε σχέση με τον χρόνο, κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.

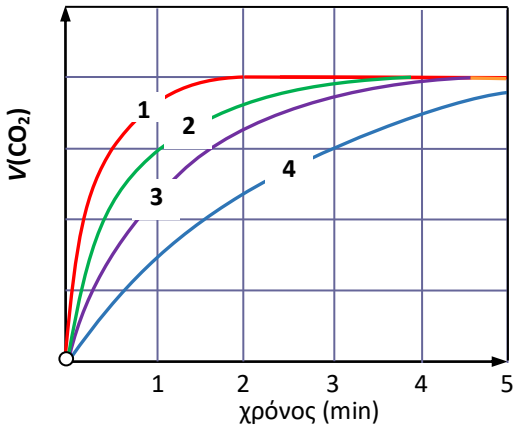
α) Να υπολογίσετε τη μέση ταχύτητα της αντίδρασης για το χρονικό διάστημα 0 έως 10 min καθώς και το ρυθμό παραγωγής της $NH_3(g)$, σε $M \cdot min^{-1}$.

β) Να υπολογίσετε τη συγκέντρωση της $NH_3(g)$ τη χρονική στιγμή $t = 10$ min.

Γ3. Το ανθρακικό ασβέστιο, $CaCO_3(s)$ αντιδρά με αραιό διάλυμα HCl, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\mathbf{CaCO_3(s)} + 2HCl(aq) \rightarrow CaCl_2(aq) + H_2O(\ell) + CO_2(g)$$

Η ταχύτητα της αντίδρασης μπορεί να μελετηθεί με τη μέτρηση του συνολικού όγκου του CO_2 (σε STP) που εκλύεται ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Το διάγραμμα που ακολουθεί εμφανίζει τα αποτελέσματα 4 πειραμάτων 1-4. Σε κάθε πείραμα η ποσότητα του $CaCO_3(s)$ με τη μορφή ομοιόμορφων κόκκων, ο όγκος και η συγκέντρωση του διαλύματος HCl είναι όλα ίδια και το μόνο που αλλάζει είναι η θερμοκρασία.



α) Ποια από τις καμπύλες 1-4 αντιστοιχεί στο πείραμα με τη μεγαλύτερη θερμοκρασία; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

β) Στο πείραμα που αντιστοιχεί στην καμπύλη 2, ποια σχέση έχει η ταχύτητα της αντίδρασης τη στιγμή $t = 1$ min με την ταχύτητα της αντίδρασης τη στιγμή $t = 2$ min (μεγαλύτερη, μικρότερη ή ίδια); Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

Θέμα Δ

Δ1. Ποσότητα αερίου NO διοχετεύεται σε δοχείο που περιέχει O_2. Στους 25°C και πίεση $P = 1$ atm πραγματοποιείται η μονόδρομη αντίδραση:

$$2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g),$$

για την οποία δίνονται τα παρακάτω πειραματικά δεδομένα:

Πείραμα	$[NO]_{αρχ}$ / mol·L^{-1}	$[O_2]_{αρχ}$ / mol·L^{-1}	$υ_{αρχ}$ / mol·L^{-1}·s^{-1}
1	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$3{,}2 \cdot 10^{-3}$
2	$4 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$12{,}8 \cdot 10^{-3}$
3	$2 \cdot 10^{-2}$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}6 \cdot 10^{-3}$

α) Να γράψετε τον νόμο ταχύτητας της αντίδρασης.

β) Να υπολογίσετε την αριθμητική τιμή της σταθεράς ταχύτητας της αντίδρασης και τις μονάδες της. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2022]

Δ2. Σε δοχείο όγκου $V = 20$ L, που βρίσκεται σε περιβάλλον σταθερής θερμοκρασίας θ, εισάγονται x mol NO και x mol O_2, οπότε από $t = 0$ εξελίσσεται η αντίδραση:

$$2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$$

Τη χρονική στιγμή $t_1 = 10$ s βρέθηκε ότι: $[NO] = [NO_2] = 0{,}4$ M.

α) Να υπολογίσετε τη μέση ταχύτητα της αντίδρασης από $t = 0$ μέχρι $t_1 = 10$ s.

β) Να υπολογίσετε τις ποσότητες σε mol του NO και του O_2 που είχαν εισαχθεί αρχικά στο δοχείο.

γ) Τη χρονική στιγμή $t_2 = 20$ s η συγκέντρωση του NO_2 βρέθηκε ίση με 0,8 M. Να εξετάσετε αν η αντίδραση τη χρονική στιγμή t_2 έχει ολοκληρωθεί ή όχι.

[ΠΑΓΚΥΠΡΙΑ ΟΛΥΜΠΙΑΔΑ ΧΗΜΕΙΑΣ]

Δ3. Δίνεται η μονόδρομη αντίδραση που ακολουθεί.

$$2NO(g) + 2H_2(g) \rightarrow N_2(g) + 2H_2O(g)$$

Η αντίδραση είναι 2ης τάξης ως προς το NO(g) και 1ης τάξης ως προς το H_2(g). Ποια από τις ακόλουθες συνθήκες θα έχει ως αποτέλεσμα την μεγαλύτερη αρχική ταχύτητα αντίδρασης στην ίδια θερμοκρασία;

Α) 0,2 mol NO(g) και 0,2 mol H_2(g) σε δοχείο όγκου 2 L
Β) 0,1 mol NO(g) και 0,5 mol H_2(g) σε δοχείο όγκου 2 L
Γ) 0,2 mol NO(g) και 0,2 mol H_2(g) σε δοχείο όγκου 1 L
Δ) 0,1 mol NO(g) και 0,3 mol H_2(g) σε δοχείο όγκου 1 L
Ε) 0,1 mol NO(g) και 0,5 mol H_2(g) σε δοχείο όγκου 1 L

Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.



ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑ (6)
ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ, ΩΣΜΩΣΗ – ΘΕΡΜΟΧΗΜΕΙΑ – ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Θέμα Α

Για τις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής Α1-Α5 να γράψετε απλά το γράμμα που αντιστοιχεί στη σωστή απάντηση.

Α1. Σε ποιες από τις παρακάτω αλληλεπιδράσεις I, II και III μεταξύ μορίων εμφανίζεται δεσμός υδρογόνου;

I. Μόρια H_2O με μόρια H_2O II. Μόρια NH_3 με μόρια NH_3 III. Μόρια NH_3 με μόρια H_2O

Α) Σε όλες τις περιπτώσεις Β) Μόνο στις περιπτώσεις I και II

Γ) Μόνο στην περίπτωση I Δ) Μόνο στις περιπτώσεις I και III

Α2. Η αιθανόλη, $C_2H_5OH(\ell)$, χρησιμοποιείται και ως καύσιμο αυτοκινήτων και μάλιστα θεωρείται πιο αποδοτική σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα. Ποια από τις παρακάτω χημικές εξισώσεις αποδίδει τη θερμοχημική εξίσωση καύσης της αιθανόλης, $C_2H_5OH(\ell)$;

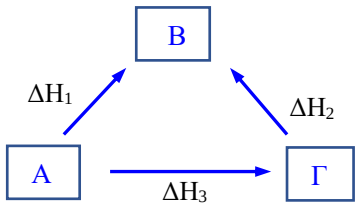
Α) $2C_2H_5OH(\ell) \rightarrow 4C(s) + 6H_2(g) + O_2(g)$, $\Delta H^\circ = +555{,}2$ kJ

Β) $2C_2H_5OH(\ell) \rightarrow 4C(s) + 6H_2(g) + O_2(g)$, $\Delta H^\circ = -555{,}2$ kJ

Γ) $C_2H_5OH(\ell) + 7/2O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(g)$, $\Delta H^\circ = +1234{,}8$ kJ

Δ) $C_2H_5OH(\ell) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(g)$, $\Delta H^\circ = -1234{,}8$ kJ

Α3. Με βάση το θερμοχημικό κύκλο που ακολουθεί, προκύπτει:



Α) $\Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_3$ Β) $\Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_1$ Γ) $\Delta H_2 - \Delta H_3 = \Delta H_1$ Δ) $\Delta H_3 - \Delta H_2 = \Delta H_1$

Α4. Σε δοχείο εισάγεται ποσότητα αερίου X(g) που διασπάται διαδοχικά στις ενώσεις A(g) και B(g) σύμφωνα με τις απλές αντιδράσεις: $X(g) \rightarrow A(g) \rightarrow B(g)$. Οι σταθερές ταχύτητας της 1ης και της 2ης μετατροπής είναι k_1 και k_2, αντίστοιχα. Κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων, τι από τα παρακάτω ισχύει;

Α) $\frac{d[A]}{dt} = k_1 \cdot [X] - k_2 \cdot [A]$ Β) $-\frac{d[A]}{dt} = k_1 \cdot [X] - k_2 \cdot [A]$

Γ) $\frac{d[A]}{dt} = -k_1 \cdot [X] + k_2 \cdot [A]$ Δ) $\frac{d[A]}{dt} = k_1 \cdot [X] + k_2 \cdot [A]$

Α5. Η δράση ενός καταλύτη οφείλεται στη μείωση της:

Α) ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης Β) ενθαλπίας των προϊόντων

Γ) ενθαλπίας των αντιδρώντων Δ) ενθαλπίας της αντίδρασης

Θέμα Β

Β1. Το πεντάνιο ($CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$) και το 2,2-διμεθυλοπροπάνιο είναι δύο ισομερή αλκάνια.

α) Για τα σημεία βρασμού (σ.β.) των δύο αυτών ενώσεων ισχύει ότι:

Α) οι δύο ενώσεις έχουν τα ίδια σημεία βρασμού γιατί έχουν την ίδια σχετική μοριακή μάζα (M_r)

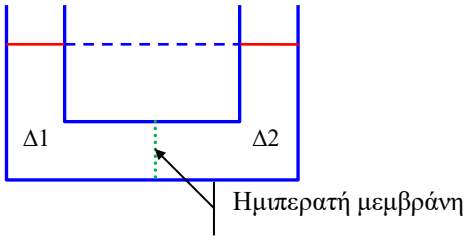
Β) το πεντάνιο έχει μεγαλύτερο σημείο βρασμού από το 2,2-διμεθυλοπροπάνιο

Γ) το πεντάνιο έχει μικρότερο σημείο βρασμού από το 2,2-διμεθυλοπροπάνιο

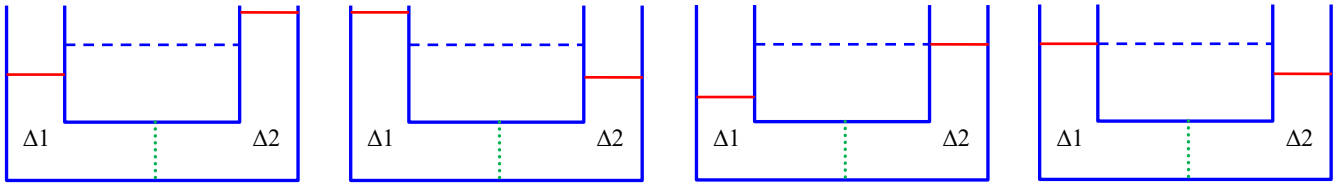
Δ) δεν μπορούμε να τα συγκρίνουμε καθώς τα δύο αλκάνια διαθέτουν διαμοριακές αλληλεπιδράσεις διαφορετικού τύπου

β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

Β2. Διαθέτουμε δύο υδατικά διαλύματα, το Δ1 και το Δ2 της ίδιας %w/v περιεκτικότητας και του ίδιου όγκου. Το Δ1 είναι διάλυμα γλυκόζης ($C_6H_{12}O_6$, $M_r = 180$) και το Δ2 είναι διάλυμα ζάχαρης ($C_{12}H_{22}O_{11}$, $M_r = 342$). Τα δύο διαλύματα εισάγονται στο σωλήνα σχήματος U που ακολουθεί και χωρίζονται από ημιπερατή μεμβράνη. ΄



α) Σε μία μετέπειτα χρονική στιγμή και πολύ μετά την έναρξη του φαινομένου, πως θα έχει μεταβληθεί η διάταξη;

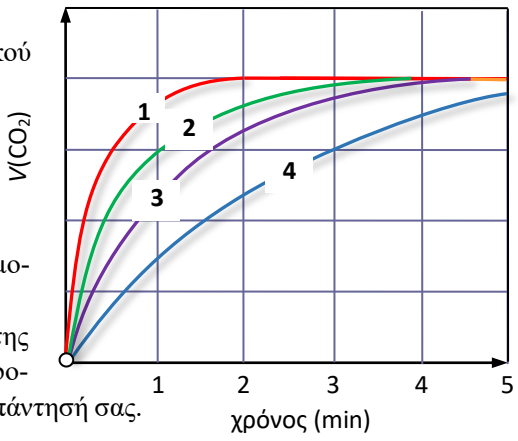


β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

Β3. Το ανθρακικό ασβέστιο, $CaCO_3(s)$ αντιδρά με αραιό διάλυμα HCl, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\mathbf{CaCO_3(s)} + 2HCl(aq) \rightarrow CaCl_2(aq) + H_2O(\ell) + CO_2(g)$$

Η ταχύτητα της αντίδρασης μπορεί να μελετηθεί με τη μέτρηση του συνολικού όγκου του CO_2 (σε STP) που εκλύεται ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Το διπλανό διάγραμμα εμφανίζει τα αποτελέσματα 4 πειραμάτων 1-4. Σε κάθε πείραμα η ποσότητα του $CaCO_3(s)$ είναι με τη μορφή ομοιόμορφων κόκκων, ο όγκος και η συγκέντρωση του διαλύματος HCl είναι όλα ίδια και το μόνο που αλλάζει είναι η θερμοκρασία.



α) Ποια από τις καμπύλες 1-4 αντιστοιχεί στο πείραμα με τη μεγαλύτερη θερμοκρασία; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

β) Στο πείραμα που αντιστοιχεί στην καμπύλη 2, ποια σχέση έχει η ταχύτητα της αντίδρασης τη χρονική στιγμή t = 1 min με την ταχύτητα της αντίδρασης τη χρονική στιγμή t = 2 min (μεγαλύτερη, μικρότερη ή ίδια); Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

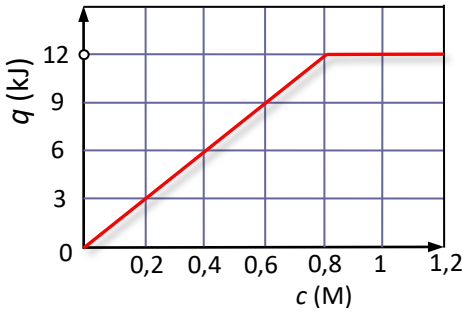
Β4. α) Πως μεταβάλλεται (αύξηση, μείωση, καμία μεταβολή) η ταχύτητα μιας αντίδρασης με την αύξηση της θερμοκρασίας; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.
β) Σε μία αντίδραση κάθε αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10ºC τριπλασιάζει την ταχύτητά της. Πόσες φορές θα αυξηθεί η ταχύτητα της αντίδρασης αν η θερμοκρασία μεταβληθεί κατά 40ºC; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

Θέμα Γ

Γ1. Διαθέτουμε μία σειρά διαλυμάτων $AgNO_3(aq)$ ίδιου όγκου 100 mL αλλά διαφορετικών συγκεντρώσεων. Στα διαλύματα αυτά προσθέτουμε την ίδια ποσότητα Cu(s) και διεξάγεται η εξώθερμη αντίδραση που ακολουθεί.

$$Cu(s) + 2AgNO_3(aq) \rightarrow 2Ag(s) + Cu(NO_3)_2(aq)$$

Το εκλυόμενο ποσό θερμότητας από την αντίδραση ως συνάρτηση της συγκέντρωσης c (M) των διαλυμάτων $AgNO_3(aq)$ δίνεται στο διάγραμμα που ακολουθεί.



α) Να εξηγήσετε γιατί το ποσό θερμότητας αυξάνεται γραμμικά μέχρι την τιμή c = 0,8 M και στη συνέχεια παραμένει σταθερό.
β) Να υπολογίσετε την ενθαλπία (ΔH) της αντίδρασης καθώς και την ποσότητα (σε mol) του Cu(s) που προστέθηκε αρχικά στα διαλύματα $AgNO_3(aq)$.
Τα ποσά θερμότητας και η ενθαλπία της αντίδρασης αντιστοιχούν στις ίδιες συνθήκες.

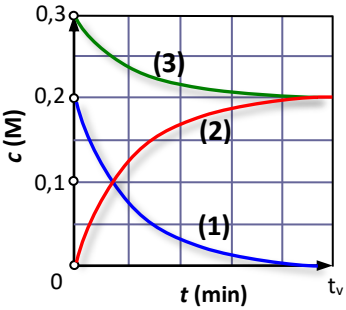
Γ2. Σε δοχείο σταθερού όγκου V = 2 L εισάγουμε 0,04 mol N_2O_5, οπότε υπό σταθερή θερμοκρασία διεξάγεται η αντίδραση: $2N_2O_5(g) \rightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$
Τη χρονική στιγμή t_1 = 400 s βρέθηκε ότι η συγκέντρωση του NO_2 είναι διπλάσια από τη συγκέντρωση του N_2O_5.
α) Να υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις αντιδρώντων και προϊόντων τη χρονική στιγμή t_1.
β) Να υπολογιστεί η μέση ταχύτητα της αντίδρασης από 0 - 400 s, καθώς και οι μέσοι ρυθμοί κατανάλωσης ή παραγωγής αντιδρώντων και προϊόντων.
γ) Να υπολογίσετε τις τελικές συγκεντρώσεις (για $t = t_v$) των προϊόντων της αντίδρασης.
δ) Να εκτιμήσετε αν κατά τη διάρκεια της διεξαγωγής της αντίδρασης η πίεση στο δοχείο αυξάνεται, μειώνεται ή μένει σταθερή. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

Γ3. Η αντιμονίνη (SbH_3) είναι άχρωμο αέριο, με δυσάρεστη οσμή και μπορεί να οξειδωθεί σύμφωνα με τη θερμοχημική εξίσωση (1) που ακολουθεί.
$2SbH_3(g) + 3O_2(g) \rightarrow Sb_2O_3(g) + 3H_2O(\ell)$, $\Delta H^\circ = -1870$ kJ (1)
α) Να υπολογιστεί η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού της αντιμονίνης. Δίνονται:
– $\Delta H_f^\circ(Sb_2O_3) = -720$ kJ·mol^{-1}
– $\Delta H_f^\circ(H_2O(\ell)) = -285$ kJ·mol^{-1}
β) Να εξηγήσετε πως θα μεταβληθεί η αλγεβρική τιμή της ΔH° της αντίδρασης (1) αν σε αυτή σχηματιστεί $H_2O(g)$ αντί για $H_2O(\ell)$.

Θέμα Δ

Δ1. Σε δοχείο όγκου 2 L διεξάγεται η αντίδραση που περιγράφεται από την εξίσωση:

$$A(g) + 2B(g) \rightarrow 2\Gamma(g) + \Delta(g),\ \Delta H^o = -200\ kJ$$



Οι καμπύλες (1), (2) και (3) που εμφανίζονται στο διπλανό κοινό διάγραμμα δείχνουν τις μεταβολές των συγκεντρώσεων για τρία από τα τέσσερα σώματα της παραπάνω αντίδρασης.

α) i. Ποιες καμπύλες αντιστοιχούν σε ποια σώματα; Σε ποιο σώμα ανήκει η καμπύλη που λείπει;

ii. Ποιες ποσότητες (σε mol) θα έχουμε στο τέλος της αντίδρασης ($t = t_v$) από τα αντιδρώντα και τα προϊόντα;

β) Να υπολογιστεί το ποσό θερμότητας που ελευθερώνεται από την έναρξη της αντίδρασης μέχρι τη χρονική στιγμή κατά την οποία οι συγκεντρώσεις των σωμάτων Β και Γ είναι ίσες.

γ) Για την εύρεση του νόμου της ταχύτητας έχουμε τα εξής πειραματικά δεδομένα:

	αρχική [A], M	αρχική [B], M	αρχική ταχύτητα, $M \cdot s^{-1}$
1	0,1	0,1	$2 \cdot 10^{-3}$
2	0,1	0,2	$4 \cdot 10^{-3}$
3	0,2	0,1	$4 \cdot 10^{-3}$

i. Ποια η μαθηματική έκφραση του νόμου ταχύτητας και ποια η τάξη της;

ii. Ποια η τιμή και οι μονάδες της σταθεράς ταχύτητας (k);

iii. Να εξηγήσετε αν η αντίδραση μπορεί να θεωρηθεί απλή ή όχι.

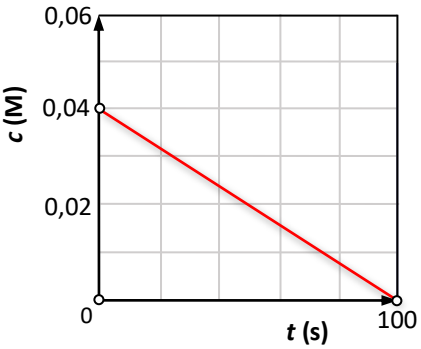
δ) Πειραματικά βρέθηκε ότι η αντίδραση συμβαίνει με τον εξής μηχανισμό:

$$A + B \rightarrow 2\Gamma + E \quad (1^o\ \text{στάδιο})$$
$$E + B \rightarrow \Gamma + \Delta \quad (2^o\ \text{στάδιο})$$

Κάποιο από τα παραπάνω στάδια είναι πολύ πιο αργό από το άλλο. Ποιο; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

Δ2. Σε θερμοκρασία 600 K και παρουσία $Al_2O_3(s)$ η αιθανόλη (CH_3CH_2OH) διασπάται σύμφωνα με την εξίσωση:

$$CH_3CH_2OH(g) \rightarrow C_2H_4(g) + H_2O(g)$$

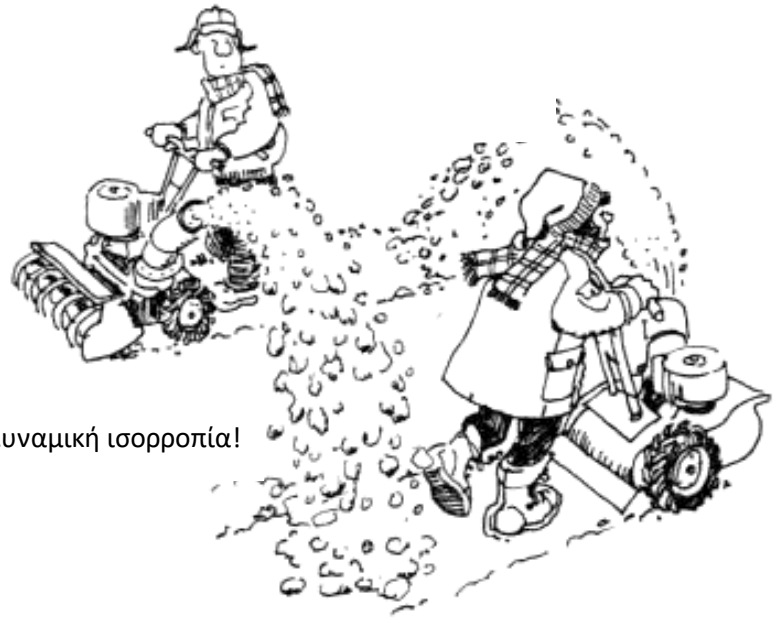


Η μεταβολή της συγκέντρωσης της CH_3CH_2OH με το χρόνο δίνεται στο διπλανό διάγραμμα.

α) Να εξηγήσετε πως μεταβάλλεται (αυξάνεται, μειώνεται, μένει σταθερή) η ταχύτητα της αντίδρασης με την πάροδο του χρόνου και να υπολογίσετε την τιμή της.

β) Σε ποια χρονική στιγμή η συγκέντρωση της CH_3CH_2OH έχει υποδιπλασιαστεί; Να δικαιολογήσετε την απάντησή σας.

Χημική Ισορροπία



Δυναμική ισορροπία!



ΚΕΦΑΛΑΙΟ
13
Χημική Ισορροπία - Απόδοση Αντίδρασης

ΘΕΜΑΤΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Μονόδρομες ή ποσοτικές αντιδράσεις

Μέχρι τώρα σε όλες τις περιπτώσεις αντιδράσεων υποθέταμε ότι τα αντιδρώντα μετατρέπονται πλήρως στα προϊόντα της αντίδρασης. Με άλλα λόγια, αργά ή γρήγορα η ποσότητα του ενός τουλάχιστον από τα αντιδρώντα θα μηδενιστεί.

Υποθέτουμε ότι σε δοχείο όγκου V εισάγουμε 2 mol $H_2(g)$ και 2 mol $Cl_2(g)$. Τα στοιχεία αυτά αντιδρούν ζωηρά παρουσία ηλιακού φωτός σχηματίζοντας HCl(g):

mol	**$H_2(g)$**	**+ $Cl_2(g)$**	**→ 2HCl(g)**
Αρχικά ($t = 0$)	2	2	—
Μεταβολές	–2	–2	4
Τελικά (t_v)	—	—	4

Στο τέλος της αντίδρασης το H_2 όσο και το Cl_2 έχουν εξαφανιστεί και το μοναδικό συστατικό που ανιχνεύεται στο δοχείο είναι το HCl (4 mol).

Ακόμη και αν είχαμε χρησιμοποιήσει περίσσεια ενός αντιδρώντος, στο τέλος αντίδρασης το άλλο αντιδρών θα είχε εξαφανιστεί πλήρως:

mol	**$H_2(g)$**	**+ $Cl_2(g)$**	**→ 2HCl(g)**
Αρχικά ($t = 0$)	4	2	—
Μεταβολές	–2	–2	4
Τελικά (t_v)	2	—	4

Τέτοιες αντιδράσεις χαρακτηρίζονται ως **μονόδρομες** ή **ποσοτικές.** Γενικά, στις αντιδράσεις αυτές η ταχύτητα είναι μέγιστη στην αρχή ($t = 0$) ενώ στο τέλος της αντίδρασης ($t = t_v$) μηδενίζεται.

2. Αμφίδρομες αντιδράσεις – Χημική ισορροπία

Ας δούμε τώρα τι είναι οι αμφίδρομες αντιδράσεις μέσα από δύο «εικονικά» πειράματα.

Πείραμα 1. Σε δοχείο όγκου V = 2 L εισάγονται 2 mol $H_2(g)$ και 2 mol ατμών ιωδίου, $I_2(g)$. Το μίγμα θερμαίνεται στους θ^oC, οπότε τα δύο στοιχεία αντιδρούν σύμφωνα με την εξίσωση: $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g)$.

Η θεωρητικά αναμενόμενη ποσότητα HI στο τέλος της αντίδρασης θα είναι σύμφωνα με τη στοιχειομετρία της αντίδρασης ίση με 4 mol. Αρχικά, παρατηρούμε πράγματι μία συνεχή αύξηση της ποσότητας του HI και συνεχή μείωση των ποσοτήτων του H_2 και του I_2, αλλά η ποσότητα του HI δεν φθάνει ποτέ την αναμενόμενη τιμή των 4 mol:

mol	**$H_2(g)$ + $I_2(g)$ →**		**$2HI(g)$**
Αρχικά ($t = 0$)	2	2	—
Μεταβολές	–1,6	–1,6	3,2
Τελικά (t_v)	0,4	0,4	3,2

Φαίνεται, λοιπόν, ότι από κάποια χρονική στιγμή και μετά η αντίδραση «παγώνει» και ότι οι ποσότητες των αντιδρώντων και του προϊόντος δε μεταβάλλονται πια. Έτσι, δεν παράγεται ποτέ η θεωρητική ποσότητα των 4 mol HI.

Πείραμα 2. Σε άλλο δοχείο όγκου $V = 2$ L στους θ^oC (στην ίδια θερμοκρασία) εισάγουμε 4 mol HI(g). Με την πάροδο του χρόνου διεξάγεται η αντίδραση: $2HI(g) \rightarrow H_2(g) + I_2(g)$, δηλαδή, η αντίστροφη αντίδραση σε σχέση με το προηγούμενο πείραμα. Όμως, ούτε στην περίπτωση αυτή η μετατροπή είναι πλήρης καθώς από κάποια στιγμή και μετά οι ποσότητες όλων των σωμάτων δεν μεταβάλλονται με την πάροδο του χρόνου:

mol	**$2HI(g) \rightarrow$**	**$H_2(g)$ +**	**$I_2(g)$**
Αρχικά ($t = 0$)	4	—	—
Μεταβολές	–0,8	0,4	0,4
Τελικά ($t = t_v$)	3,2	0,4	0,4

Θα παρατηρήσατε, ελπίζω, ότι στην τελική κατάσταση οι ποσότητες H_2, I_2 και HI είναι ίδιες στα δύο πειράματα 1 και 2. Είναι τυχαίο; Δε νομίζω…

Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται και προς τις δύο κατευθύνσεις (τα προϊόντα έχουν την ικανότητα να επανασχηματίζουν τα αντιδρώντα) λέγονται **αμφίδρομες αντιδράσεις** και οδηγούν στην **κατάσταση χημικής ισορροπίας**, στην οποία συνυπάρχουν ποσότητες απ' όλα τα αντιδρώντα και τα προϊόντα. Μάλιστα οι ποσότητές αυτές παραμένουν αναλλοίωτες με την πάροδο του χρόνου, εκτός αν αλλάξουν οι συνθήκες του πειράματος.

Στη χημική ισορροπία ο ρυθμός διάσπασης του HI εξισώνεται με το ρυθμό σχηματισμού του.

Η κατάσταση της χημικής ισορροπίας χαρακτηρίζεται ως **δυναμική**, καθώς οι δύο αντίθετες αντιδράσεις δε σταματούν αλλά εξελίσσονται με τις ίδιες ακριβώς ταχύτητες, δηλαδή η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά είναι ίση με την ταχύτητα της αντίδρασης προς τα αριστερά, $\upsilon_1 = \upsilon_2$. Έτσι, όταν σε μία αντίδραση έχει αποκατασταθεί χημική ισορροπία όσα mol από τα προϊόντα σχηματίζονται στη μονάδα του χρόνου τόσα και αντιδρούν μεταξύ τους επανασχηματίζοντας τα αντιδρώντα.

Μία αμφίδρομη αντίδραση συμβολίζεται με δύο βέλη αντίθετης φοράς:

$$2HI(g) \underset{\upsilon_2}{\overset{\upsilon_1}{\rightleftharpoons}} H_2(g) + I_2(g)$$

Οι πολύ αργές αντιδράσεις δίνουν την εσφαλμένη αντίληψη κατάστασης χημικής ισορροπίας, καθώς η μεταβολή των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων είναι πολύ αργή. Για τη διευκρίνιση του φαινομένου χρησιμοποιούμε κατάλληλο καταλύτη. Αν η σύσταση του μίγματος μεταβληθεί με την προσθήκη του καταλύτη πρόκειται για μια αργή αντίδραση. Σε διαφορετική περίπτωση, το μίγμα αντιδρώντων και προϊόντων αντιστοιχεί σε χημική ισορροπία.

Θεωρητικά, όλες οι χημικές αντιδράσεις είναι αμφίδρομες αλλά το φαινόμενο αυτό μπορεί να μην είναι παρατηρήσιμο είτε γιατί η ταχύτητα της αντίστροφης αντίδρασης είναι πολύ μικρή είτε γιατί έχει παραμείνει χωρίς να αντιδράσει στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας μη ανιχνεύσιμο ποσό αντιδρώντων. Έτσι, αν ένα τουλάχιστον από τα αντιδρώντα δεν μπορεί να προσδιοριστεί στο τέλος της αντίδρασης, η αντίδραση χαρακτηρίζεται ως μονόδρομη ή ποσοτική.

Εφαρμογή 1

Στους θ°C η ένωση A(g) διασπάται σύμφωνα με την εξίσωση:

$$A(g) \rightarrow 3B(g)$$

Σε δοχείο εισάγονται 2 mol A(g) στους θ°C και μετά από κάποιο χρονικό διάστημα σχηματίστηκαν 3 mol B(g), ποσότητα που δεν αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου. Να εξηγήσετε αν η αντίδραση, A(g) → 3B(g) είναι μονόδρομη ή αμφίδρομη.

Αν η αντίδραση ήταν ποσοτική (μονόδρομη), από 2 mol Α θα σχηματίζονταν 6 mol του προϊόντος Β:

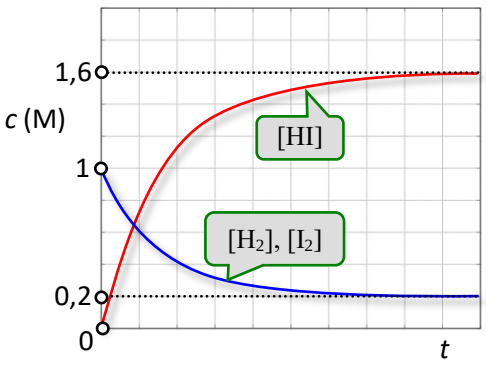
mol	**A(g)**	**→**	**3B(g)**
Αρχικά (t = 0)	2		—
Τελικά	—		6

Εφόσον σχηματίζονται τελικά 3 mol Β, η αντίδραση θα είναι αμφίδρομη:

mol	**A(g)**	**⇌**	**3B(g)**
Αρχικά (t = 0)	2		—
Μεταβολές	–1		3
Χ.Ι.	1		3

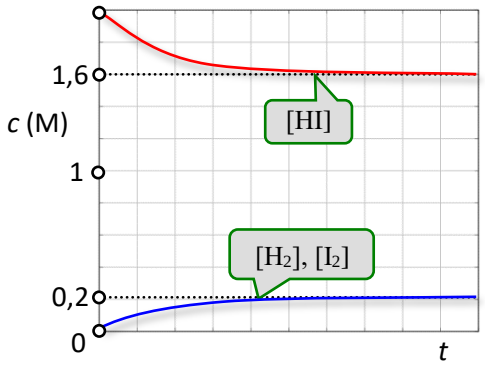
3. Βασικά χαρακτηριστικά μιας χημικής ισορροπίας

α) Οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων παραμένουν σταθερές. Στη χημική ισορροπία συνυπάρχουν όλα τα αντιδρώντα και τα προϊόντα και οι ποσότητές τους παραμένουν σταθερές με την πάροδο του χρόνου αν και εξελίσσονται συνεχώς και οι δύο αντίθετης φοράς αντιδράσεις. Έτσι, π.χ. οι καμπύλες αντίδρασης που αντιστοιχούν στα πειράματα 1 και 2 (V = 2 L) της προηγούμενης παραγράφου είναι οι εξής:



$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$

(πείραμα 1)



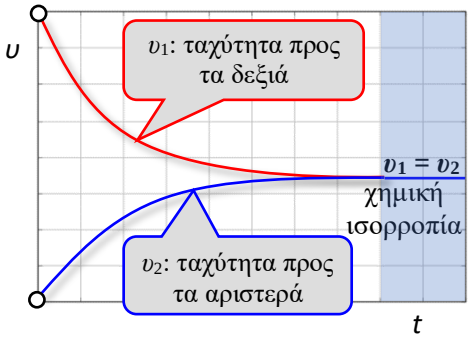
$2HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$

(πείραμα 2)

Παρατηρούμε ότι η κατάσταση ισορροπίας είναι ανεξάρτητη από την κατεύθυνση που προσεγγίζεται, ανεξάρτητα δηλαδή αν χρησιμοποιούμε 2 mol H_2 και 2 mol I_2 ή 4 mol HI, ως αντιδρώντα.

β) Οι ταχύτητες των δύο αντίθετης φοράς αντιδράσεων είναι ίσες. Σε δοχείο εισάγουμε αρχικά ποσότητες H_2 και I_2 και εξελίσσεται η αντίδραση: $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$. Αρχικά ($t = 0$) εξελίσσεται μόνο η αντίδραση προς τα δεξιά και μάλιστα η ταχύτητά της είναι μέγιστη. Την ίδια στιγμή η ταχύτητα της αντίστροφης αντίδρασης είναι μηδέν καθώς δεν έχει ακόμη σχηματιστεί HI(g). Με την πάροδο του χρόνου και μέχρι την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας, η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά (υ_1) μειώνεται ενώ η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα αριστερά (υ_2) αυξάνεται. Τελικά, στη χημική ισορροπία οι τιμές των δύο ταχυτήτων εξισώνονται και από εκεί και πέρα παραμένουν σταθερές ($\upsilon_1 = \upsilon_2 \neq 0$):

Γιατί η υ_1 μειώνεται με την πάροδο του χρόνου ενώ η υ_2 αυξάνεται;





γ) Ομογενείς και ετερογενείς ισορροπίες. Όταν τα συστατικά μιας χημικής ισορροπίας («αντιδρώντα» και «προϊόντα») είναι όλα στην ίδια φάση, για παράδειγμα στην αέρια ή στην υδατική φάση, η ισορροπία χαρακτηρίζεται ως ομογενής. Σε διαφορετική περίπτωση χαρακτηρίζεται ως ετερογενής. Π.χ.:

$\mathbf{Fe_3O_4(s)} + 4H_2(g) \rightleftharpoons 3\mathbf{Fe(s)} + 4H_2O(g)$ ετερογενής ισορροπία

$2HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$ ομογενής ισορροπία

$CH_3COOH(\ell) + CH_3CH_2OH(\ell) \rightleftharpoons CH_3COOCH_2CH_3(\ell) + H_2O(\ell)$ ομογενής ισορροπία

Εφαρμογή 2

Σε δοχείο αντίδρασης εισάγονται ποσότητες $N_2(g)$ και $H_2(g)$ στους θ^oC παρουσία Fe(s) ως καταλύτη, οπότε μετά από χρονικό διάστημα t_1 αποκαθίσταται η ισορροπία:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \underset{\upsilon_2}{\overset{\upsilon_1}{\rightleftharpoons}} 2NH_3(g)$$

α) *Πότε η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά θα είναι:* i. *μεγαλύτερη,* ii. *ίση με την ταχύτητα της αντίδρασης προς τα αριστερά; Είναι δυνατόν να ισχύει: $\upsilon_2 > \upsilon_1$;*
β) *Να χαρακτηρίσετε την ισορροπία ως ομογενή ή ετερογενή.*

α) Σύμφωνα με τα προηγούμενα, μέχρι να αποκατασταθεί η χημική ισορροπία (από $t = 0$ μέχρι $t = t_1$) θα ισχύει: $\upsilon_1 > \upsilon_2$. Από τη στιγμή της αποκατάστασης της χημικής ισορροπίας και μετά θα ισχύει: $\upsilon_1 = \upsilon_2$. Δεν είναι δυνατόν να παρατηρηθεί: $\upsilon_2 > \upsilon_1$ κάτω από τις συνθήκες του δεδομένου πειράματος. Αν όμως διεξάγουμε την αντίστροφη αντίδραση (NH_3 ως αντιδρών) θα ισχύει μέχρι την αποκατάσταση της νέας ισορροπίας: $\upsilon_2 > \upsilon_1$.

β) Η ισορροπία χαρακτηρίζεται ως ομογενής, καθώς τόσο τα αντιδρώντα (N_2 και H_2) όσο και το προϊόν (NH_3) είναι στην ίδια φάση (αέρια).

4. Απόδοση μιας χημικής αντίδρασης

Στις περισσότερες περιπτώσεις δεν λαμβάνουμε τη θεωρητική ποσότητα ενός προϊόντος, δηλαδή την ποσότητα με βάση τη στοιχειομετρία της αντίδρασης, για έναν ή για περισσότερους από τους παρακάτω λόγους:

α) Θερμοδυναμικός: Η αντίδραση οδηγεί σε κατάσταση χημικής ισορροπίας και δεν ολοκληρώνεται ποτέ.

β) Κινητικός: Η αντίδραση έχει πολύ μικρή ταχύτητα και απαιτεί μεγάλο χρονικό διάστημα για τη θεωρητική ολοκλήρωσή της.

γ) Απώλειες προϊόντος κατά την εργαστηριακή διαδικασία απομόνωσής του από το μίγμα της αντίδρασης.

δ) Παράλληλες αντιδράσεις οι οποίες με τα ίδια αντιδρώντα δίνουν διαφορετικά προϊόντα.

Ας ξαναγυρίσουμε στο πρώτο παράδειγμα της παραγράφου 2 που συνοψίζεται στον πίνακα που ακολουθεί:

Φυσικά (προς το παρόν) δεν μπορούμε να ξέρουμε πόσα mol από τα αντιδρώντα πρέπει να αντιδράσουν, ώστε το σύστημα να οδηγηθεί στη χημική ισορροπία!

mol	$H_2(g)$	+	$I_2(g)$	⇌	$2HI(g)$
Αρχικά	2		2		—
Μεταβολές	–1,6		–1,6		3,2
Χ.Ι.	0,4		0,4		3,2

Θεωρητικά (αν η αντίδραση ήταν μονόδρομη), θα περιμέναμε να αντιδράσουν τα 2 mol H_2 με τα 2 mol I_2 προς σχηματισμό 4 mol HI. Πρακτικά, όμως, λόγω της χημικής ισορροπίας που αποκαθίσταται παράγονται μόνο 3,2 mol HI, όπως φαίνεται στον παραπάνω πίνακα. Με άλλα λόγια, σχηματίστηκε το $(3,2/4)\cdot 100 = 80\%$ της ποσότητας του HI σε σχέση με τη θεωρητική ποσότητα που αντιστοιχεί σε μονόδρομη (ποσοτική) αντίδραση. Λέμε ότι η αντίδραση έχει απόδοση 80%.

Γενικότερα, για να περιγράψουμε το πόσο έχει «προχωρήσει» μια αντίδραση προς τα δεξιά χρησιμοποιούμε τον όρο συντελεστής απόδοσης της αντίδρασης:

Συντελεστής απόδοσης (α) μιας αντίδρασης είναι ο λόγος της ποσότητας (σε g ή σε mol) ενός οποιουδήποτε προϊόντος που παράγεται πρακτικά σε μία αντίδραση προς την ποσότητα του ίδιου προϊόντος που θα παραγόταν θεωρητικά, αν η αντίδραση ήταν μονόδρομη (ποσοτική).

Δηλαδή, ο συντελεστής απόδοσης μιας αντίδρασης δίνεται από τη σχέση:

$$\alpha = \frac{\text{πρακτικό ποσό ενός προϊόντος}}{\text{θεωρητικό ποσό τού ίδιου προϊόντος}}$$

Η απόδοση μιας αντίδρασης προκύπτει αν πολλαπλασιάσουμε το συντελεστή α με το 100:

$$\alpha\,\% = \alpha \cdot 100$$

Όταν στα αντιδρώντα έχουμε μία μόνο ένωση, ο συντελεστής απόδοσης της αντίδρασης αναφέρεται και ως **βαθμός διάσπασης**.

Για το συντελεστή απόδοσης ισχύει: $0 < \alpha \leq 1$. Αν $\alpha = 0$ η αντίδραση δε πραγματοποιείται καν, ενώ αν $\alpha = 1$ σημαίνει ότι η αντίδραση έχει ολοκληρωθεί κατά 100% (ποσοτική αντίδραση).

Η απόδοση μιας αντίδρασης μπορεί να εκφραστεί και με βάση το περιοριστικό αντιδρών (αντιδρών σε έλλειμμα ή σε στοιχειομετρική αναλογία) και χωρίς να απαιτείται ο προσδιορισμός της θεωρητικής ποσότητας ενός προϊόντος. Ας δούμε την εφαρμογή που ακολουθεί.

Εφαρμογή 3

Σε κενό δοχείο εισάγονται 4 mol SO_2 και 10 mol O_2 και σε κατάλληλες συνθήκες αποκαθίσταται η ισορροπία:

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

Αν στη χημική ισορροπία έχουν σχηματιστεί 3 mol SO_3:
α) *Ποιες οι ποσότητες (σε mol) των υπολοίπων σωμάτων στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας;*
β) *Ποια είναι η απόδοση (α) της αντίδρασης;*

Όταν οι ποσότητες των αντιδρώντων σωμάτων ακολουθούν την αναλογία των συντελεστών τους στην εξίσωση της αντίδρασης λέμε ότι οι ποσότητές τους είναι σε στοιχειομετρική αναλογία. Π.χ. στη διπλανή αντίδραση οι ποσότητες 4 mol SO_2 και 2 mol O_2 είναι σε στοιχειομετρική αναλογία. Όταν έχουμε (αρχικά) 4 mol SO_2 και n > 2 mol O_2 λέμε ότι έχουμε περίσσεια O_2. Επίσης, όταν έχουμε 4 mol SO_2 και n < 2 mol O_2 λέμε ότι έχουμε περίσσεια SO_2.

α) Θεωρούμε ότι αντιδρούν έστω 2x mol SO_2, με x mol O_2 και προκύπτουν 2x mol SO_3. Καταστρώνουμε τον πίνακα που ακολουθεί:

σε περίσσεια !

mol	$2SO_2$	+	O_2	⇌	$2SO_3$
Αρχικά	4		10		—
Μεταβολές	−2x		–x		2x
Χ.Ι.	4 – 2x		10 – x		2x

Ισχύει: 2x = 3, άρα x = 1,5 mol. Στη Χ.Ι. θα έχουμε 4 − 2x = 1 mol SO_2, 10 − x = 8,5 mol O_2 και (φυσικά) 3 mol SO_3.

Η απόδοση μιας (αμφίδρομης ή και μονόδρομης αντίδρασης που δεν έχει όμως ολοκληρωθεί για διάφορους λόγους) είναι σημαντικός παράγοντας, κυρίως για τη βιομηχανία, όπου μαζί με το χρόνο διεξαγωγής μιας αντίδρασης καθορίζουν σε σημαντικό ποσοστό την τιμή του τελικού προϊόντος.

β) Παρατηρούμε ότι το O_2 είναι σε περίσσεια (τα 4 mol SO_2 απαιτούν για πλήρη αντίδραση 2 mol O_2) και επομένως η θεωρητική ποσότητα του SO_3 θα είναι 4 mol (επιβεβαιώστε). Με βάση τον ορισμό της απόδοσης για το μοναδικό προϊόν της αντίδρασης, έχουμε:

$$\alpha = \frac{\text{πρακτικό ποσό}}{\text{θεωρητικό ποσό}} = \frac{3}{4} = 0,75\ (75\%)$$

Η απόδοση της αντίδρασης μπορεί να υπολογιστεί και με βάση το κλάσμα των mol (κ) που αντιδρούν για το περιοριστικό αντιδρών (αντιδρών σε έλλειμμα):

$$\kappa_{SO_2} = \alpha = \frac{\text{αριθμός mol } SO_2 \text{ που αντέδρασε}}{\text{αρχικός αριθμός mol } SO_2} = \frac{2x}{4} = 0,75$$

Στην περίπτωση που τα αντιδρώντα συστατικά είναι σε στοιχειομετρική αναλογία, θα μπορούσαμε να υπολογίσουμε την απόδοση της αντίδρασης με βάση οποιαδήποτε αντιδρών.

Προσέξτε ότι το κλάσμα των mol του O_2 (αντιδρών σε περίσσεια) που αντιδρούν δεν ισούται την απόδοση της αντίδρασης (είναι μικρότερο):

$$\kappa_{O_2} = \frac{x}{10} = 0,15 \neq \alpha$$

Με άλλα λόγια, η απόδοση μιας αντίδρασης είναι το μεγαλύτερο από τα κλάσματα των mol των αντιδρώντων που αντέδρασαν. Αν τα κλάσματα είναι ίσα για όλα τα αντιδρώντα, αυτά βρίσκονται σε στοιχειομετρική αναλογία.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΣΚΗΣΕΩΝ

1. Ισομοριακές ποσότητες $N_2(g)$ και $H_2(g)$ εισάγονται σε δοχείο σταθερού όγκου V, οπότε και αντιδρούν σύμφωνα με την εξίσωση:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

Ποια από τις παρακάτω σχέσεις θα ισχύει <u>σε οποιαδήποτε</u> χρονική στιγμή διεξαγωγής της αντίδρασης;

Α) $[N_2] = [H_2] = [NH_3]$ **Β)** $[N_2] \leq [H_2]$

Γ) $[N_2] \geq [H_2]$ **Δ)** $[H_2] > [NH_3] > [N_2]$

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Έστω x mol N_2 και x mol H_2. Θα θεωρήσουμε κάποια χρονική στιγμή t, πριν την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας, κατά την οποία έχουν αντιδράσει (έστω) y mol N_2:

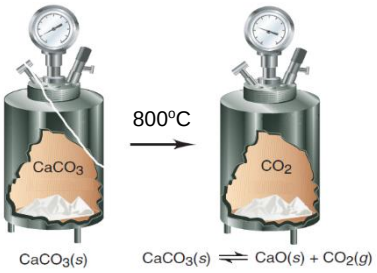
mol	$N_2(g)$	+ $3H_2(g)$	$\rightleftharpoons$ $2NH_3(g)$
Αρχικά	x	x	—
Μεταβολές	−y	−3y	2y
t	x − y	x − 3y	2y

Προφανώς, την οποιαδήποτε χρονική στιγμή t ($t > 0$) ισχύει:

$$x - y > x - 3y, \quad \frac{x-y}{V} > \frac{x-3y}{V}, \quad [N_2]_t > [H_2]_t$$

Καθώς για $t = 0$ ισχύει: $[N_2] = [H_2]$, γενικά θα ισχύει: $[N_2] \geq [H_2]$. Δηλαδή, σωστή είναι η επιλογή Γ.

2. Ποσότητα $CaCO_3(s)$, μάζας 500 g, θερμαίνεται στους 800°C, οπότε διασπάται με απόδοση 80% σε ασβέστη, $CaO(s)$ και διοξείδιο του άνθρακα, $CO_2(g)$. Πόσα g CaO θα παραχθούν και πόσα g $CaCO_3$ παρέμειναν χωρίς να διασπαστούν;



ΛΥΣΗ

Για το $CaCO_3$, $M_r = 100$ και άρα η αρχική ποσότητά του θα είναι:

$$n = \frac{500}{100} = 5 \text{ mol}$$

mol	$CaCO_3(s)$	$\rightleftharpoons$ $CaO(s)$	+ $CO_2(g)$
Αρχικά	5	—	—
Μεταβολές	–x	x	x
Χ.Ι.	5 – x	x	x

$$\alpha = 0{,}8 = \frac{x}{5}, \quad x = 0{,}8 \cdot 5 = 4 \text{ mol}.$$

Άρα θα παραχθούν 4 mol ή 4·56 = 224 g CaO. Η ποσότητα του $CaCO_3$ που δεν διασπάστηκε είναι: (5 − x)·100 = 100 g.

3. Σε δοχείο όγκου 4,1 L **εισάγεται ισομοριακό μίγμα** N_2 **και** H_2 **συνολικής μάζας** 180 g. **Το μίγμα θερμαίνεται στους** 527°C **παρουσία καταλύτη και αποκαθίσταται η χημική ισορροπία που ακολουθεί.**

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

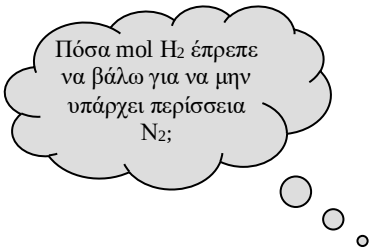
Διαπιστώσαμε ότι το μίγμα ισορροπίας περιέχει 2,4 mol NH_3**.**
α) i. Ποια η ποσότητα της NH_3 **(σε mol) που θα σχηματιζόταν αν η αντίδραση ήταν ποσοτική (μονόδρομη);**
ii. Ποια η πίεση στο δοχείο στο τέλος της αντίδρασης στην περίπτωση αυτή;
β) Να υπολογίσετε την απόδοση της αντίδρασης καθώς και την ολική πίεση του μίγματος στην ισορροπία.
R = 0,082 L·atm·mol^{-1}·K^{-1}**.**

ΛΥΣΗ
α) i. $M_r(N_2)$ = 28, $M_r(H_2)$ = 2. Εφόσον το μίγμα είναι ισομοριακό, θα αποτελείται (έστω) από x mol N_2 και x mol H_2 και θα ισχύει:

$$28x + 2x = 180,\ 30x = 180,\ x = 6 \text{ mol}$$

Το N_2 είναι σε περίσσεια. Υπολογίζουμε τη θεωρητική ποσότητα της NH_3:

mol	$N_2(g)$	+ $3H_2(g)$	→ $2NH_3(g)$
Αρχικά	6	6	—
Μεταβολές	−2	−6	4
Τελικά	4	—	4



Η θεωρητική ποσότητα της NH_3 είναι 4 mol.

ii. Τα συνολικά mol στο τέλος της αντίδρασης θα ήταν: 4 + 4 = 8.

$$P\cdot V = n_{ολ}\cdot R\cdot T,\quad P = \frac{n_{ολ}\cdot R\cdot T}{V} = \frac{8\cdot 0,082\cdot 800}{4,1} = 128 \text{ atm}$$

β) Όταν αποκατασταθεί χημική ισορροπία, θα έχουμε:

mol	$N_2(g)$	+ $3H_2(g)$	⇌ $2NH_3(g)$
Αρχικά	6	6	—
Μεταβολές	–x	−3x	2x
Χ.Ι.	6 − x	6 − 3x	2x

Η απόδοση της αντίδρασης θα μπορούσε να υπολογιστεί και με βάση το κλάσμα του mol που αντιδρά για το συστατικό που είναι σε έλλειμμα (εδώ το H_2). Θα καταλήγαμε στο ίδιο αποτέλεσμα (επιβεβαιώστε)!

Ισχύει: 2x = 2,4, x = 1,2 mol. Η απόδοση υπολογίζεται ως εξής:

$$\alpha = \frac{\text{πρακτικό ποσό } NH_3}{\text{θεωρητικό ποσό } NH_3} = \frac{2x}{4} = \frac{2,4}{4} = 0,6\ (60\%)$$

Ο συνολικός αριθμός mol στην περίπτωση αυτή είναι: 12 − 2x = 9,6 mol. Επομένως, η πίεση του μίγματος ισορροπίας είναι:

$$P'\cdot V = n'_{ολ}\cdot R\cdot T,\ P' = \frac{n_{ολ}\cdot R\cdot T}{V} = \frac{9,6\cdot 0,082\cdot 800}{4,1} = 153,6 \text{ atm}$$

4. **Σε δοχείο όγκου** V **εισάγονται** 29,7 g **φωσγενίου (**$COCl_2$**) σε θερμοκρασία** θ°C**, οπότε αποκαθίσταται η ισορροπία:** $COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$**. Στην κατάσταση της ισορροπίας προσδιορίστηκαν** 4,2 g CO**. Να υπολογιστούν:**
α) Οι ποσότητες (σε mol) των τριών αερίων στην ισορροπία.
β) Η απόδοση της αντίδρασης.
γ) Η %v/v **σύσταση του μίγματος ισορροπίας σε** CO**.**

ΛΥΣΗ

α) $M_r(COCl_2) = 99$, $n = \frac{29,7}{99} = 0,3$ mol.

mol	$COCl_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$CO(g)$	+	$Cl_2(g)$
Αρχικά	0,3		—		—
Μεταβολές	–x		x		x
Χ.Ι.	0,3 – x		x		x

x = 4,2/28 = 0,15 mol CO (M_r = 28). Επομένως, στη χημική ισορροπία θα συνυπάρχουν: 0,3 − 0,15 = 0,15 mol $COCl_2$, 0,15 mol CO και 0,15 mol Cl_2.

β) Η απόδοση της αντίδρασης είναι: α = x/0,3 = 0,15/0,3 = 0,5 (50%).

γ) Ο συνολικός αριθμός mol στην ισορροπία είναι: (0,3 – x) + x + x = 0,45 mol. Επειδή στα αέρια η αναλογία όγκων είναι και αναλογία mol, θα έχουμε:

$$\%v/v\ CO = \frac{0,15}{0,45} \cdot 100 = 33,3\%$$

Όταν έχουμε στα αντιδρώντα ένα μόνο συστατικό η απόδοση της αντίδρασης αναφέρεται ως βαθμός διάσπασης.

5. **Σε δοχείο όγκου** V = 0,82 L **εισάγουμε** 0,04 mol N_2O_4 **και θερμαίνουμε στους** 127°C**, οπότε αποκαθίσταται η ισορροπία,** $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$**. Η ολική πίεση στην ισορροπία βρέθηκε ίση με** 2 atm**.**
α) Πόσα mol από κάθε αέριο υπάρχουν στην ισορροπία;
β) Ποιος είναι ο βαθμός διάσπασης του N_2O_4 **στις συνθήκες του πειράματος;**
R = 0,082 L·atm·mol^{-1}·K^{-1}**.**

ΛΥΣΗ

α) Για την παραπάνω χημική ισορροπία κατασκευάζουμε τον πίνακα που ακολουθεί:

mol	$N_2O_4(g)$	$\rightleftharpoons$	$2NO_2(g)$
Αρχικά	0,04		—
Μεταβολές	–x		2x
Χ.Ι.	0,04 – x		2x

Στην ισορροπία ο ολικός αριθμός mol είναι ίσος με: 0,04 − x + 2x = 0,04 + x. Σύμφωνα με την καταστατική εξίσωση των αερίων, έχουμε: $P_{ολ} \cdot V = n_{ολ} \cdot R \cdot T$.

$$2 \cdot 0,82 = (0,04 + x) \cdot 0,082 \cdot 400,\ x = 0,01 \text{ mol}$$

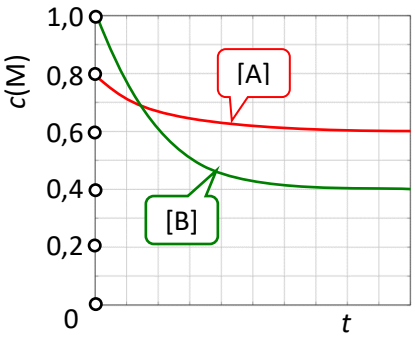
Επομένως, στην ισορροπία θα συνυπάρχουν 0,03 mol N_2O_4 και 0,02 mol NO_2.

β) Ο βαθμός διάσπασης του N_2O_4 δίνεται από τη σχέση:

$$\alpha = \frac{x}{0,04} = \frac{0,01}{0,04} = 0,25 \text{ ή } 25\%$$

6. Σε δοχείο όγκου V εισάγουμε ποσότητες από τα αέρια A(g) **και** B(g)**, υπό σταθερή θερμοκρασία θ^oC και αποκαθίσταται η ισορροπία:**

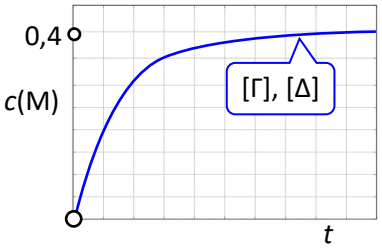
$$A(g) + \lambda B(g) \rightleftharpoons \mu\Gamma(g) + 2\Delta(g)$$



Για την ισορροπία αυτή πήραμε τις καμπύλες συγκεντρώσεων των αντιδρώντων συστατικών A **και** B **οι οποίες εμφανίζονται στο διπλανό διάγραμμα.**
α) i. Να προσδιορίσετε την τιμή του συντελεστή λ**.**
ii. Αν κατά τη διάρκεια της αντίδρασης η ολική πίεση στο δοχείο παραμένει σταθερή, ποιος ο συντελεστής μ **του συστατικού** Γ**;**
β) Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα να κατασκευάσετε τα αντίστοιχα διαγράμματα για τα προϊόντα Γ **και** Δ**.**
γ) Να υπολογίσετε την απόδοση της αντίδρασης.

ΛΥΣΗ
α) i. Μέχρι να αποκατασταθεί η ισορροπία αντέδρασαν 0,2 mol/L A και 0,6 mol/L B (τριπλάσια ποσότητα σε σχέση με το A). Επομένως λ = 3.
ii. Εφόσον η πίεση στο δοχείο μένει σταθερή, ο συνολικός αριθμός των μορίων των αερίων δε μεταβάλλεται, οπότε: 1 + 3 = μ + 2, μ = 2.

β)



γ) Με βάση τα διαγράμματα για τα αντιδρώντα και τα προϊόντα θα έχουμε:

mol	**A(g) + 3B(g) ⇌ 2Γ(g) + 2Δ(g)**			
Αρχικά	0,8V	V	—	—
Μεταβολές	–0,2V	–0,6V	0,4V	0,4V
Χ.Ι.	0,6V	0,4V	0,4V	0,4V

Το αντιδρών A είναι σε περίσσεια (γιατί;), οπότε η απόδοση της αντίδρασης μπορεί να υπολογιστεί με βάση το αντιδρών B ως εξής:

$$\alpha = \frac{0,6V}{V} = 0,6 \ (60\%)$$

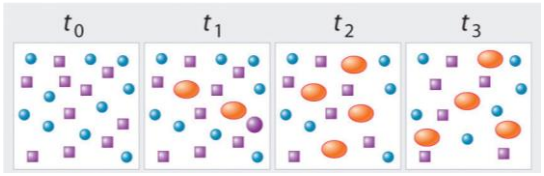
ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

13.1. Γενικά, μία χημική αντίδραση είναι μονόδρομη όταν:
Α) δεν ολοκληρώνεται ποτέ
Β) εξαντλούνται οι ποσότητες όλων των αντιδρώντων
Γ) εξαντλείται ένα τουλάχιστον από τα αντιδρώντα
Δ) έχει απόδοση $\alpha < 1$

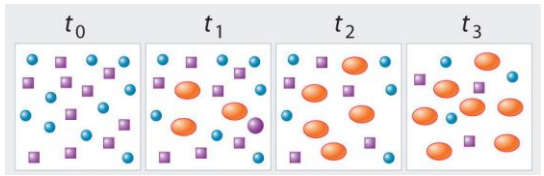
13.2. Γενικά, μία χημική αντίδραση είναι αμφίδρομη όταν:
Α) οι ταχύτητες και των δύο αντίθετης φοράς αντιδράσεων μηδενίζονται
Β) η μετατροπή των αντιδρώντων σε προϊόντα είναι πλήρης
Γ) οδηγεί σε κατάσταση δυναμικής χημικής ισορροπίας
Δ) ένα τουλάχιστον αντιδρών έχει αντιδράσει πλήρως

13.3. Σε τρία διαφορετικά δοχεία 1, 2 και 3 εισάγονται ποσότητες από τα αέρια Α(g) και Β(g) και συμβαίνει η αντίδραση: $A(g) + B(g) \rightleftharpoons \Gamma(g)$. Στο σχήμα που ακολουθεί αναπαριστάνεται και στα τρία δοχεία (1), (2) και (3) η σύσταση του μίγματος τις διαδοχικές χρονικές στιγμές t_0, t_1, t_2 και t_3. Στο σχήμα αυτό το αέριο Α(g) παριστάνεται με μικρούς κύκλους, το αέριο Β(g) με μικρά τετράγωνα και το αέριο Γ(g) με μικρές ελλείψεις.

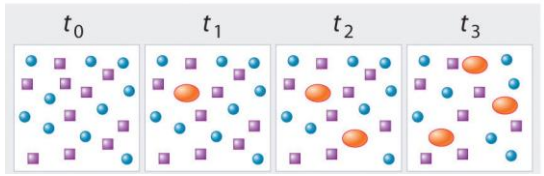
(1)



(2)



(3)



Σε ποιο από τα τρία δοχεία το σύστημα έχει φθάσει σε χημική ισορροπία για $t \leq t_3$;
Α) Στο δοχείο 1 Β) Στο δοχείο 2 Γ) Στο δοχείο 3
Δ) Σε κανένα από τα τρία δοχεία

13.4. Ποια από τις παρακάτω προτάσεις που αφορούν τη χημική ισορροπία είναι λανθασμένη;
Α) Στην κατάσταση ισορροπίας οι ταχύτητες των δύο αντιδράσεων προς τα δεξιά και προς τα αριστερά είναι ίσες.
Β) Στην κατάσταση ισορροπίας συνυπάρχουν ποσότητες από όλα τα σώματα που συμμετέχουν στην ισορροπία (αντιδρώντα και προϊόντα)
Γ) Η κατάσταση μιας χημικής ισορροπίας είναι δυναμική
Δ) Στην κατάσταση χημικής ισορροπίας δεν πραγματοποιείται καμία χημική αντίδραση

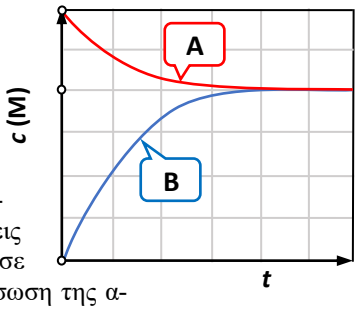
13.5. Σε κλειστό δοχείο σε θερμοκρασία T έχει αποκατασταθεί η ισορροπία: $A(g) + B(g) \rightleftharpoons \Gamma(g) + \Delta(g)$. Αν υ_1 και υ_2 είναι οι ταχύτητες των αντιδράσεων με φορά προς τα δεξιά και προς τα αριστερά αντίστοιχα, θα ισχύει:
Α) $\upsilon_1 = \upsilon_2 = 0$ Β) $\upsilon_1 = \upsilon_2 \neq 0$ Γ) $\upsilon_1 > \upsilon_2$
Δ) $\upsilon_1 < \upsilon_2$ Ε) $\upsilon_1 > 0$ και $\upsilon_2 < 0$

13.6. Σε δοχείο εισάγονται 1 mol N_2 και 2 mol O_2, τα οποία αντιδρούν στους θ^oC, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$$

i. Για τον αριθμό n των mol του NO που θα υπάρχουν στο δοχείο μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας, θα ισχύει:
Α) $n = 2$ Β) $n > 2$ Γ) $n < 2$ Δ) $n = 4$
ii. Για το συνολικό αριθμό mol ($n_{ολ}$) των αερίων, μετά την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας, θα ισχύει:
Α) $n_{ολ.} < 3$ Β) $n_{ολ.} = 3$ Γ) $n_{ολ.} > 3$ Δ) $n_{ολ.} = 2$

13.7. Σε κενό δοχείο εισάγεται ποσότητα της ένωσης Α, η οποία, αρχίζει να μετατρέπεται στην ένωση Β υπό σταθερή θερμοκρασία. Το διπλανό διάγραμμα παριστάνει τις συγκεντρώσεις των ενώσεων Α και Β σε σχέση με το χρόνο. Η εξίσωση της αντίδρασης που πραγματοποιήθηκε είναι:



Α) $A \rightarrow B$ Β) $A \rightleftharpoons 2B$ Γ) $2A \rightleftharpoons B$ Δ) $2A \rightarrow B$

13.8. Θεωρείστε την ετερογενή ισορροπία:

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g),$$

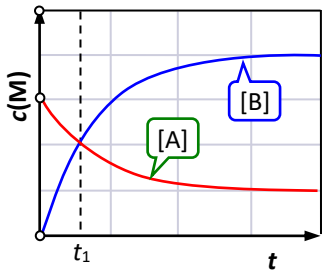
σε κάποια θερμοκρασία (T). Στην ισορροπία αυτή προστίθεται ποσότητα $Ca^{14}CO_3(s)$ (^{14}C ραδιενεργό ισότοπο του C). Σε ποια σώματα θα ανιχνευθεί ραδιενέργεια στην νέα ισορροπία;
Α) Στο $Ca^{14}CO_3(s)$ και στο $^{14}CO_2(g)$
Β) Αποκλειστικά στο $^{14}CO_2(g)$
Γ) Αποκλειστικά στο $Ca^{14}CO_3(s)$ καθώς είναι στερεό και η επιπλέον προσθήκη δεν μετατοπίζει τη θέση της ισορροπίας
Δ) Και στα τρία σώματα της ισορροπίας

13.9. Σε δοχείο εισάγουμε ποσότητες από τα αέρια Α και Β, και αποκαθίσταται η ισορροπία:

$$A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons 2\Gamma(g) + \Delta(g)$$

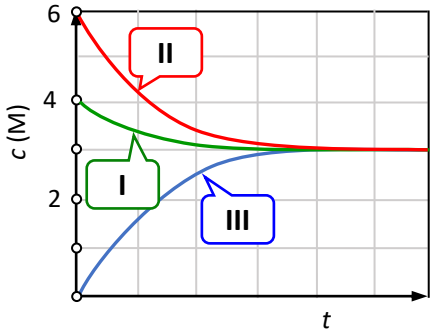
Για το συστατικό Α ο λόγος του αριθμού των mol που αντέδρασε μέχρι την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας προς τον αρχικό αριθμό mol του Α είναι ίσος με την απόδοση α της αντίδρασης:
Α) μόνον όταν το Α είναι σε έλλειμμα ή η αρχική αναλογία mol με το συστατικό Β είναι η στοιχειομετρική
Β) μόνον όταν η αρχική αναλογία mol με το συστατικό Β είναι η στοιχειομετρική
Γ) μόνον όταν το Α είναι σε περίσσεια
Δ) σε κάθε περίπτωση

13.10. Για την αντίδραση, $A(g) \rightleftharpoons 2B(g)$, δίνονται στο διπλανό σχήμα οι συγκεντρώσεις του Α(g) και του Β(g) ως συνάρτηση του χρόνου. Η αντίδραση διεξάγεται σε δοχείο σταθερού όγκου και υπό σταθερή θερμοκρασία T. Τη στιγμή t_1 η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά είναι ίση με υ_1 και η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα αριστερά ίση με υ_2. Τι από τα παρακάτω ισχύει;



Α) $\upsilon_1 = \upsilon_2$ Β) $\upsilon_1 < \upsilon_2$ Γ) $\upsilon_1 > \upsilon_2$
Δ) Δεν μπορεί να γίνει σύγκριση

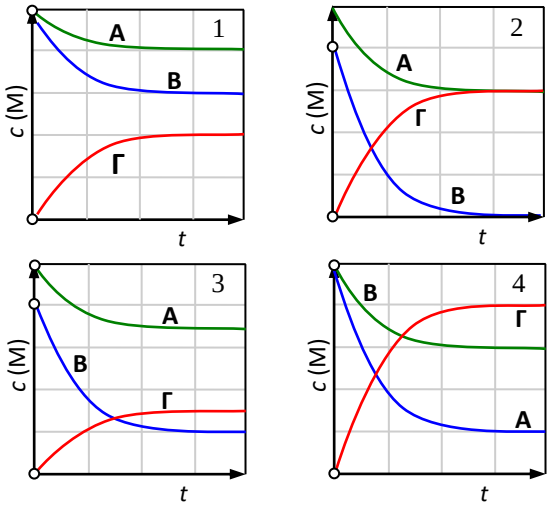
13.11. Σε κλειστό δοχείο σταθερού όγκου εισάγονται ποσότητες από τις ενώσεις Α και Β, οπότε με την πάροδο του χρόνου αποκαθίσταται η ισορροπία: $A(g) + xB(g) \rightleftharpoons 3\Gamma(g)$. Στο διάγραμμα που ακολουθεί παριστάνονται οι καμπύλες αντίδρασης των 3 συστατικών της από $t = 0$ μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας ($t = t_v$).



Με βάση τα δεδομένα αυτά τι από τα παρακάτω ισχύει:
Α) Οι αρχικές ποσότητες των Α και Β είναι ισομοριακές
Β) Ο συντελεστής x είναι ίσος με 2
Γ) Η καμπύλη ΙΙ αντιστοιχεί στο σώμα Β
Δ) Για κάθε χρονική στιγμή $t < t_v$ θα ισχύει: [B] < [A]

13.12. Δίνεται η χημική ισορροπία: $A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons 2\Gamma(g)$. Σε κενό δοχείο σταθερού όγκου εισάγεται ποσότητα της ένωσης Γ, οπότε με την πάροδο του χρόνου αποκαθίσταται η παραπάνω ισορροπία. Τι από τα παρακάτω είναι σωστό;
Α) Στην ισορροπία θα ισχύει: [B] = 2·[A]
Β) Στην ισορροπία θα ισχύει: [A] = [B]
Γ) Στην ισορροπία θα ισχύει: [A] = 2·[B]
Δ) Αρχικά, η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά (υ_1) είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα της αντίδρασης προς τα αριστερά (υ_2), με την πάροδο όμως του χρόνου αποκαθίσταται χημική ισορροπία στη οποία ισχύει: $\upsilon_1 = \upsilon_2$

13.13. Ποιο από τα παρακάτω διαγράμματα συγκεντρώσεων αντιδρώντων και προϊόντων αποδίδει την εξέλιξη της ισορροπίας: $A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons \Gamma(g)$ από την έναρξη της αντίδρασης μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας;



Α) Το διάγραμμα 1 Β) Το διάγραμμα 2
Γ) Το διάγραμμα 3 Δ) Το διάγραμμα 4

13.14. Να εξηγήσετε ποιες από τις προτάσεις που ακολουθούν είναι λανθασμένες.
α) Οι μονόδρομες αντιδράσεις έχουν πάντοτε μεγάλη ταχύτητα και οι αμφίδρομες έχουν πάντοτε μικρή ταχύτητα.
β) Για το συντελεστή απόδοσης μιας αμφίδρομης αντίδρασης ισχύει πάντα: $\alpha < 1$.
γ) Στην κατάσταση χημικής ισορροπίας οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων είναι πάντοτε ίσες μεταξύ τους.
δ) Στην κατάσταση ισορροπίας, εφόσον οι συνθήκες παραμένουν σταθερές, οι συγκεντρώσεις όλων των αντιδρώντων και των προϊόντων παραμένουν σταθερές.
ε) Αν σε μία αμφίδρομη αντίδραση σε κατάσταση χημικής ισορροπίας η αντίδραση προς τα δεξιά είναι εξώθερμη, τότε προς τα αριστερά θα είναι ενδόθερμη.

13.15. Σε κενό δοχείο, σταθερού όγκου και σε σταθερή θερμοκρασία εισάγουμε 2 mol $N_2(g)$ και λ mol $H_2(g)$. Η χημική εξίσωση της αντίδρασης που συμβαίνει είναι:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

και στην ισορροπία παράγονται 3 mol $NH_3(g)$.
α) Για ποια τιμή του λ οι αρχικές ποσότητες των δύο αντιδρώντων είναι σε στοιχειομετρική αναλογία, για ποιες τιμές του λ το H_2 είναι σε περίσσεια και για ποιες τιμές του το N_2 είναι σε περίσσεια;
β) Να υπολογίσετε το κλάσμα μετατροπής του N_2 σε NH_3. Σε ποια περίπτωση το κλάσμα αυτό ισούται με τον συντελεστή απόδοσης της αντίδρασης;
γ) Για ποιες τιμές του λ το κλάσμα μετατροπής του H_2 σε NH_3 ισούται με την απόδοση της αντίδρασης;

13.16. Σε 4 διαφορετικά δοχεία 1-4 ίσου όγκου εισάγονται ποσότητες CO(g), $NO_2(g)$, $CO_2(g)$ και NO(g), σύμφωνα με τον πίνακα που ακολουθεί.

Δοχείο	CO (mol)	NO_2 (mol)	CO_2 (mol)	NO (mol)
1	1	1	0	0
2	1	0	1	1

3	1	1	1	0
4	0	1	1	1

Με την πάροδο του χρόνου και στα 4 δοχεία αποκαθίσταται η ισορροπία: $CO(g) + NO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + NO(g)$. Σε ποιο από τα 4 δοχεία θα υπάρχει τελικά η μεγαλύτερη [CO(g)]; Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

13.17. Το προϊόν Γ σχηματίζεται από την ένωση Α με βάση τις διαδοχικές αντιδράσεις (1) και (2) που ακολουθούν.

$$A \rightleftharpoons 2B \quad (1) \text{ και } B \rightleftharpoons \Gamma \quad (2)$$

α) Αν η πρώτη αντίδραση έχει απόδοση 60% και η δεύτερη απόδοση 90%, ποια είναι η απόδοση της όλης διαδικασίας, δηλαδή της μετατροπής της ουσίας Α στην ουσία Γ;

1. 30% 2. 54% 3. 67% 4. 150%

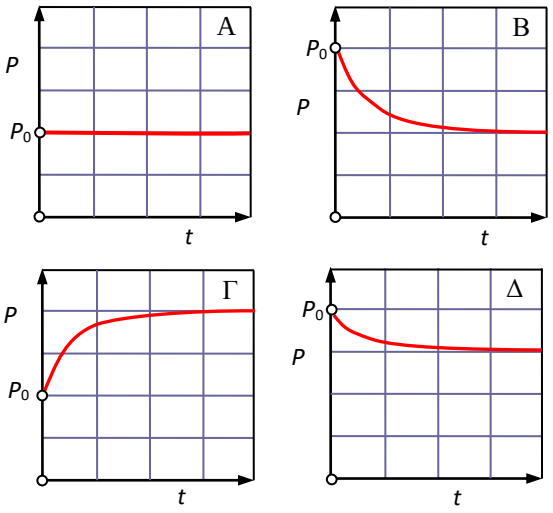
β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

13.18. Δοχείο σταθερού όγκου περιέχει CO(g) που σε σταθερή θερμοκρασία διασπάται σύμφωνα με την αντίδραση:

$$2CO(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + \mathbf{C(s)}$$

Η πίεση στο δοχείο πριν την έναρξη της αντίδρασης είναι ίση με P_0.

α) Ποιο από τα διαγράμματα Α-Δ που ακολουθούν αποδίδει την πίεση στο δοχείο ως συνάρτηση του χρόνου, από την έναρξη της αντίδρασης μέχρι την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας;



β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

Προβλήματα

13.19. Μίγμα που αποτελείται από 10 mol CO και 4 mol H_2 εισάγεται σε δοχείο 10 L σε σταθερή θερμοκρασία T και αποκαθίσταται η ισορροπία: $CO(g) + 2H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$. Η απόδοση της αντίδρασης βρέθηκε ίση με 20%.

α) Να υπολογίσετε τις συγκεντρώσεις όλων των συστατικών στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας.

β) Ποιο ποσοστό του CO μετατράπηκε σε CH_3OH;

13.20. Το 1774 ο Σουηδός χημικός Carl Wilhelm Scheele παρασκεύασε $Cl_2(g)$ με βάση την αντίδραση που ακολουθεί.

$$4NaCl(aq) + 2H_2SO_4(aq) + MnO_2(s) \rightarrow$$
$$\rightarrow 2Na_2SO_4(aq) + MnCl_2(aq) + 2H_2O(\ell) + Cl_2(g)$$

Για την αναπαραγωγή του πειράματος του Scheele αναμιγνύονται 50 mL διαλύματος NaCl 2 M με 25 mL διαλύματος H_2SO_4 6 M και στο διάλυμα που προκύπτει προστίθενται 4,35 g MnO_2. Ποιος όγκος του $Cl_2(g)$ αναμένεται να παραχθεί θεωρητικά, μετρημένος σε STP;

13.21. Το $SO_2(g)$ μετασχηματίζεται σε $SO_3(g)$ σύμφωνα με την αντίδραση:

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

Σε δοχείο εισάγονται αρχικά 0,2 mol $SO_2(g)$ και 0,25 mol $O_2(g)$ και αποκαθίσταται η παραπάνω χημική ισορροπία στην οποία προσδιορίστηκαν 0,15 mol $SO_3(g)$.

α) Να κατασκευάσετε τον πίνακα της αντίδρασης με τις αρχικές ποσότητες, τις μεταβολές τους και τις ποσότητες στη χημική ισορροπία.

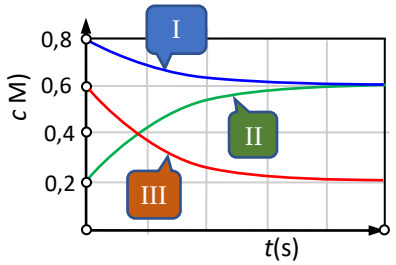
β) Να προσδιορίσετε το αντιδρών σε έλλειμμα και να υπολογίσετε την απόδοση της αντίδρασης.

13.22. Αέριο μίγμα καταλαμβάνει όγκο 33,6 L (σε STP) και περιέχει 40% v/v H_2 και 60% v/v N_2. Όταν το μίγμα αντιδράσει σε κατάλληλες συνθήκες σχηματίζεται NH_3 με απόδοση 10%. Να υπολογιστεί η μάζα της NH_3 που σχηματίστηκε.

13.23. Σε δοχείο σταθερού όγκου και σε θερμοκρασία T εισάγονται ποσότητες από τα αέρια $SO_2(g)$, $O_2(g)$ και $SO_3(g)$ και αποκαθίσταται η χημική ισορροπία:

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

Το διάγραμμα που ακολουθεί παριστάνει τις συγκεντρώσεις των τριών αερίων σε συνάρτηση με το χρόνο.



α) i. Προς ποια κατεύθυνση διεξάγεται η αντίδραση μέχρι την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας; ii. Σε ποια σώματα της ισορροπίας αντιστοιχούν οι καμπύλες I, II και III;

β) Τη χρονική στιγμή t_1 κατά τη διάρκεια διεξαγωγής της αντίδρασης, βρέθηκε ότι: $[SO_2] = [SO_3]$. Να υπολογίσετε τις συγκεντρώσεις των τριών ουσιών τη χρονική στιγμή t_1.

13.24. Ισομοριακό μίγμα αποτελείται από τα αέρια SO_2 και NO_2 και έχει μάζα 33 g. Το μίγμα εισάγεται σε κλειστό δοχείο υπό κατάλληλες συνθήκες και αποκαθίσταται η χημική ισορροπία που περιγράφεται από την εξίσωση:

$$SO_2(g) + NO_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g) + NO(g)$$

Στην ισορροπία έχουν σχηματιστεί 0,2 mol SO_3. Ποιες οι ποσότητες (σε mol) των άλλων αερίων στην ισορροπία και ποια η απόδοση της αντίδρασης;

13.25. Σε δοχείο 10 L εισάγονται λ mol $SO_2(g)$ και μ mol $O_2(g)$ και αποκαθίσταται η ισορροπία,

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

στην οποία προσδιορίστηκαν οι εξής συγκεντρώσεις: $[SO_2] = 0,4$ M, $[O_2] = 0,6$ M και $[SO_3] = 0,8$ M.
α) Να υπολογιστούν οι αρχικές ποσότητες λ και μ.
β) Να υπολογιστεί η απόδοση της αντίδρασης.

13.26. α) Σε δοχείο σταθερού όγκου εισάγονται ποσότητες $SO_2(g)$ και $O_2(g)$ οπότε υπό σταθερή θερμοκρασία (T) αποκαθίσταται η χημική ισορροπία:

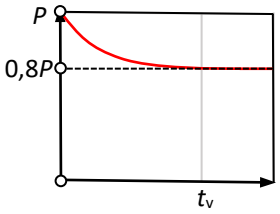
$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

Βρέθηκε ότι μέχρι την ισορροπία έχει αντιδράσει το 80% της αρχικής ποσότητας του $SO_2(g)$ και το 50% της αρχικής ποσότητας του $O_2(g)$. Ποια είναι η απόδοση της αντίδρασης;
β) Σε δοχείο εισάγονται ισομοριακές ποσότητες SO_2 και O_2 και αποκαθίσταται η παραπάνω χημική ισορροπία.
Αν το ποσοστό του O_2 που αντέδρασε μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας είναι ίσο με 25%, η απόδοση της αντίδρασης θα είναι:
1. $\alpha = 0,15$ 2. $\alpha = 0,25$ 3. $\alpha = 0,5$ 4. $\alpha = 0,75$
Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

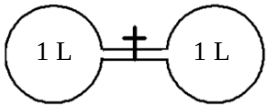
13.27. Σε δοχείο σταθερού όγκου V εισάγονται ισομοριακές ποσότητες των σωμάτων A(s) και B(g) οπότε υπό σταθερή θερμοκρασία T αποκαθίσταται η ισορροπία:

$$\mathbf{A(s)} + 2B(g) \rightleftharpoons \Gamma(g)$$

Η μεταβολή της πίεσης στο δοχείο από την έναρξη της αντίδρασης ($t = 0$) μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας ($t = t_v$) εμφανίζεται στο διπλανό γράφημα. Ποια είναι η απόδοση της αντίδρασης;



13.28. Οι φιάλες του σχήματος έχουν όγκο 1 L η καθεμία και συνδέονται με κλειστή στρόφιγγα. Η αριστερή φιάλη περιέχει 0,045 mol $A_2(g)$ και η δεξιά φιάλη 0,04 mol B(g). Ανοίγουμε τη στρόφιγγα και πραγματοποιείται η αντίδραση, υπό σταθερή θερμοκρασία: $A_2(g) + 2B(g) \rightleftharpoons 2AB(g)$. Μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας, ισχύει: $[AB(g)] = 0,015$ M.



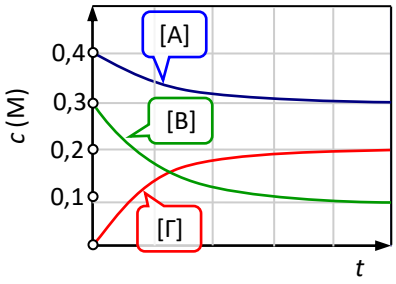
α) Να υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις των σωμάτων $A_2(g)$ και B(g) στην κατάστασης της χημικής ισορροπίας.
β) Να υπολογιστεί η απόδοση της αντίδρασης.

13.29. Δοχείο σταθερού όγκου περιέχει 1 mol $CO_2(g)$ υπό πίεση 10 atm στους 427°C. Με θέρμανση του αερίου στους 1127°C αποκαθίσταται η χημική ισορροπία:

$$2CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g) + O_2(g)$$

α) Ποια θα ήταν η τιμή της πίεσης στους 1127°C αν δε γινόταν καθόλου η διάσπαση του CO_2;
β) Αν το CO_2 είχε διασπαστεί πλήρως, ποια θα ήταν η πίεση στο δοχείο;
γ) Αν η απόδοση της διάσπασης είναι 25% ποια θα είναι η τελική πίεση του μίγματος στην κατάσταση ισορροπίας;

13.30. Σε δοχείο όγκου $V = 2$ L εισάγονται ποσότητες από τα σώματα A(g) και B(g) που αντιδρούν σύμφωνα με την εξίσωση: $A(g) + xB(g) \rightleftharpoons y\Gamma(g)$. Στο διάγραμμα που ακολουθεί εμφανίζονται οι καμπύλες αντίδρασης για τα τρία σώματα που συμμετέχουν στην ισορροπία.



α) Ποιοι οι συντελεστές x και y των σωμάτων B και Γ;
β) Ποια η θεωρητική ποσότητα σχηματισμού του Γ;
γ) Ποια η απόδοση της αντίδρασης;

13.31. Διάφορα μέταλλα όπως το Pd και ο Pt έχουν χρησιμοποιηθεί στους καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων για τη μετατροπή του CO(g) των καυσαερίων σε $CO_2(g)$ σύμφωνα με την αντίδραση:

$$2CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2CO_2(g)$$

Ένας χημικός μηχανικός ερευνά την αποτελεσματικότητα ενός νέου καταλύτη. Σύμφωνα με τη μέθοδό του, σε μία φιάλη σταθερού όγκου που περιέχει τον υπό εξέταση καταλύτη εισάγει αέριο μίγμα CO(g) και $O_2(g)$ σε αναλογία mol 2 : 1. Η αρχική πίεση είναι ίση με 1 atm ενώ η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή. Μετά από ορισμένο διάστημα η πίεση σταθεροποιείται στην τιμή 0,75 atm. Ποιο ποσοστό του CO(g) μετατράπηκε σε $CO_2(g)$ και ποια η απόδοση της αντίδρασης;

13.32. Στην αέρια κατάσταση και σε θερμοκρασία T το θείο είναι με την μορφή μορίων του τύπου S_x (x ακέραιος αριθμός). Για τον προσδιορισμό της τιμής του x θεωρούμε ποσότητα $H_2S(g)$ η οποία σε θερμοκρασία T αποσυντίθεται σύμφωνα με την εξίσωση που ακολουθεί.

$$xH_2S(g) \rightleftharpoons xH_2(g) + S_x(g)$$

Στην ισορροπία ο λόγος των mol του H_2 προς τα ολικά mol των αερίων είναι 2/9 και η απόδοση της αντίδρασης είναι 25%. Να υπολογιστεί η τιμή του x.

13.33. Κάτω από ορισμένες συνθήκες το $O_2(g)$ αντιδρά με το HCl(g) παράγοντας $Cl_2(g)$ και $H_2O(g)$. Η αντίδραση είναι αμφίδρομη και καταλήγει σε χημική ισορροπία που περιλαμβάνει και τα τέσσερα αέρια συστατικά.
α) Αν το αρχικό μίγμα αποτελείται από α mol HCl και β mol O_2 και x είναι το κλάσμα των mol του HCl που έχει μετατραπεί σε Cl_2 μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας, να βρεθεί ο συνολικός αριθμός mol όλων των συστατικών της ισορροπίας σαν συνάρτηση των α, β και x.
β) Αν το αρχικό μίγμα ήταν ισομοριακό και το ποσοστό του HCl που αντέδρασε μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας είναι 80% να υπολογιστεί η απόδοση της αντίδρασης.

13.34. Το κύριο συστατικό του ορυκτού σφαλερίτης είναι ο θειούχος ψευδάργυρος (ZnS). Από το ορυκτό αυτό παράγεται ο μεταλλικός ψευδάργυρος με φρύξη (θέρμανση παρουσία περίσσειας αέρα) και στη συνέχεια με αναγωγή του σχηματιζόμενου ZnO με CO. Οι δύο αντιδράσεις περιγράφονται από τις εξισώσεις που ακολουθούν.

$$2ZnS + 3O_2 \longrightarrow 2ZnO + 2SO_2$$

$$ZnO + CO \longrightarrow Zn + CO_2$$

Αν από ποσότητα σφαλερίτη που περιέχει 4,85 g ZnS παραχθούν τελικά 2,925 g Zn, ποια η συνολική απόδοση της διαδικασίας των δύο αντιδράσεων;

13.35. Το μονοξείδιο του αζώτου (NO) μπορεί να προκύψει με οξείδωση της NH_3 από O_2, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightleftharpoons 4NO(g) + 6H_2O(g)$$

Σε δοχείο εισάγονται 100 mol NH_3 και αέρας σε 8,8% περίσσεια και αποκαθίσταται η παραπάνω ισορροπία σε θερμοκρασία *T*.

α) Να υπολογιστεί ο συνολικός αριθμός mol του αέρα που είχε εισαχθεί αρχικά στο δοχείο.

β) Όταν αποκαταστάθηκε η χημική ισορροπία, η απόδοση της αντίδρασης βρέθηκε ίση με 80%. Να υπολογιστεί η % v/v αναλογία του αερίου μίγματος σε NH_3 στο δοχείο της ισορροπίας.

Ο αέρας αποτελείται από 80% v/v N_2 και 20% v/v O_2.

13.36. Σε δοχείο έχει αποκατασταθεί η ισορροπία:

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

Στο δοχείο της ισορροπίας εισάγεται μικρή ποσότητα $^*N_2O_4$ ($O_2N^*—^*NO_2$). Στο μόριο αυτό τα δύο άτομα αζώτου του N_2O_4 έχουν αντικατασταθεί με το βαρύτερο ισότοπο του αζώτου ^{15}N που επισημαίνεται ως N* και παρουσιάζει ανάλογη χημική συμπεριφορά. Μετά την αποκατάσταση της νέας ισορροπίας στο δοχείο ανιχνεύονται ενώσεις με σχετικές μοριακές μάζες 46, 47, 92, 93, 94. Να εξηγηθεί ο σχηματισμός της ένωσης με $M_r = 93$. Σχετικές ατομικές μάζες, N:14, N*:15, O:16.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

***Χημεία και… τέρατα:* «Πόλεμος και επιστήμη!»**

Ίσως δε μπορούμε να φανταστούμε ότι η έννοια των αντιστρεπτών αντιδράσεων και της χημικής ισορροπίας οφείλεται στο Γάλλο στρατηλάτη Ναπολέοντα!

Το 1798 ο μέγας Ναπολέοντας ζήτησε από τον εξέχοντα Γάλλο χημικό Claude Louis Berthollet να τον συνοδεύσει στην εκστρατεία του στην Αίγυπτο ως επιστημονικός σύμβουλος. Εκεί, ο Berthollet παρατήρησε σε μία λίμνη με αλάτι (NaCl) σχηματισμό ανθρακικού νατρίου (Na_2CO_3) με μια αντίδραση αντίστροφη της πολύ γνωστής, από εκείνη την εποχή, αντίδρασης:



$$Na_2CO_3 + CaCl_2 \longrightarrow CaCO_3 + 2NaCl$$

Διαπίστωσε ότι αν και στο εργαστήριο η αντίδραση γινόταν πλήρως προς τα δεξιά, η αντίδραση μπορούσε να γίνει και προς την αντίθετη κατεύθυνση. Απέδωσε το φαινόμενο αυτό στη μεγάλη συγκέντρωση του νερού σε NaCl, χωρίς όμως να μπορεί να φανταστεί την έννοια της χημικής ισορροπίας.

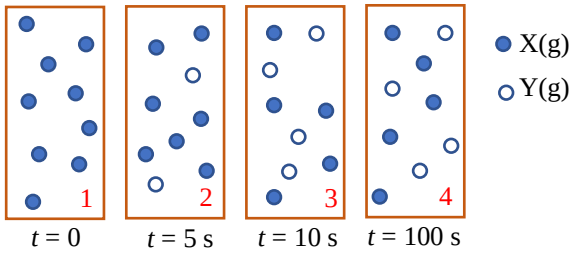
Αργότερα, στα μέσα του 1800 οι Berthelot και Gilles έδειξαν ότι οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων επηρέαζαν τις συγκεντρώσεις των προϊόντων στις διάφορες χημικές αντιδράσεις, ενώ λίγο αργότερα οι Guldberg και Waage έδειξαν ότι μία αντίδραση μπορεί να οδηγηθεί σε χημική ισορροπία από οποιαδήποτε κατεύθυνση.

Το 1877 ο van't Hoff θεμελίωσε την ισχύ του νόμου της χημικής ισορροπίας (βλ. κεφάλαιο 15). Έδειξε ότι η κατάσταση της χημικής ισορροπίας είναι συνάρτηση των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων και μάλιστα ότι στην έκφραση του νόμου της ισορροπίας οι συγκεντρώσεις εμφανίζονται ως δυνάμεις των συντελεστών των αντιδρώντων και των προϊόντων της χημικής εξίσωσης.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 13

Στις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής 1-6, να σημειώσετε απλά τη σωστή απάντηση.

1. Η αλληλουχία των διαγραμμάτων 1-4 που ακολουθούν αντιστοιχεί στην μετατροπή X(g) ⇌ Y(g) με την πάροδο του χρόνου.



$t = 0$ $t = 5$ s $t = 10$ s $t = 100$ s

Τι από τα παρακάτω ισχύει σε κάθε περίπτωση;
Α) Τη χρονική στιγμή $t = 2$ min η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα της αντίδρασης προς τα αριστερά
Β) Τη χρονική στιγμή $t = 7$ s έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία
Γ) Τη χρονική στιγμή $t = 10$ s έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία
Δ) Τη χρονική στιγμή $t = 2$ min η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά είναι μικρότερη από την ταχύτητα της αντίδρασης προς τα αριστερά

2. Σε δοχείο εισάγονται 1,2 mol σώματος Α και 0,5 mol σώματος Β και πραγματοποιείται η αντίδραση:

$$3A(g) + \mathbf{B(s)} \rightleftharpoons \Gamma(g)$$

Ποια είναι η θεωρητική ποσότητα του σώματος Γ, αν η αντίδραση ήταν πλήρης και μονόδρομη;
Α) 0,5 mol Β) 1,2 mol Γ) 0,4 mol Δ) 1,7 mol

3. Σε δοχείο εισάγεται ποσότητα HI(g) και εξελίσσεται η αντίδραση: $2HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$. Πριν την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας, για την ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά (υ_1) και την ταχύτητα της αντίδρασης προς τα αριστερά (υ_2), ισχύουν:
Α) Και οι δύο ταχύτητες αυξάνονται
Β) Και οι δύο ταχύτητες μειώνονται
Γ) Η υ_1 μειώνεται ενώ η υ_2 αυξάνεται
Δ) Η υ_1 αυξάνεται ενώ η υ_2 μειώνεται

4. Σε δοχείο 1 L εισάγονται 0,1 mol O_2 και 0,1 mol SO_3 και με την πάροδο του χρόνου αποκαθίσταται η ισορροπία:

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

Ποια από τις επόμενες σχέσεις θα είναι οπωσδήποτε σωστή στην ισορροπία;
Α) $[SO_2] = [O_2] = [SO_3]$ Β) $[O_2] < [SO_3]$
Γ) $[SO_3] < [O_2]$ Δ) $[O_2] = 2\cdot[SO_3]$

5. Σε δοχείο σταθερού όγκου εισάγονται ποσότητες $SO_2(g)$ και $NO_2(g)$ και αποκαθίσταται η χημική ισορροπία,

$$SO_2(g) + NO_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g) + NO(g),$$

σε θερμοκρασία T. Για την αντίδραση αυτή οι αρχικές συγκεντρώσεις και οι συγκεντρώσεις στην κατάσταση της ισορροπίας δίνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

(M)	$[SO_2]$	$[NO_2]$	$[SO_3]$	$[NO]$
Αρχικές	α	β	–	–
Χ.Ι.	x	y	ω	ω

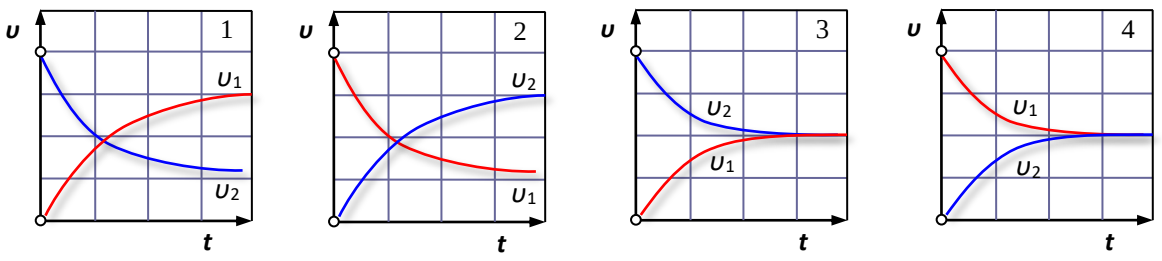
Ποια από τις παρακάτω σχέσεις θα ισχύει;
Α) x = ω Β) x = y Γ) α – x = ω
Δ) x + y = 2ω Ε) β – y = 2ω

6. 3 mol A(g) και x mol B(g) εισάγονται σε δοχείο και αποκαθίσταται η χημική ισορροπία: $2A(g) + B(g) \rightleftharpoons \Gamma(g)$. Στη χημική ισορροπία προσδιορίστηκαν 1 mol Γ(g). Για την αντίδραση αυτή <u>σε κάθε περίπτωση</u> θα ισχύει ότι:
Α) η αρχική ποσότητα του Β είναι μεγαλύτερη από 1 mol
Β) η ποσότητα του Α στη ισορροπία είναι ίση με 2 mol
Γ) η απόδοση της αντίδρασης θα είναι $\alpha = (200/3)$ %
Δ) η απόδοση της αντίδρασης θα είναι $\alpha = (100/x)$ %

---

7. Δίνεται η χημική εξίσωση: $N_2(g) + 3H_2(g) \underset{\upsilon_2}{\overset{\upsilon_1}{\rightleftharpoons}} 2NH_3(g)$

Σε κλειστό κενό δοχείο εισάγονται ποσότητες των αερίων $H_2(g)$ και $NH_3(g)$ σε ορισμένη θερμοκρασία.
α) Ποιο από τα παρακάτω διαγράμματα 1-4 αποδίδει τις ταχύτητες υ_1, υ_2 σε συνάρτηση με τον χρόνο;
β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]



8. Η παγκόσμια παραγωγή αμμωνίας (NH_3) έφθασε τους 177 εκατομμύρια τόνους το 2015 δηλαδή 24 kg για κάθε κάτοικο του πλανήτη. Η παραγωγή αυτή γίνεται από τα συστατικά της στοιχεία (N_2 και H_2) σε κατάλληλη θερμοκρασία και πίεση και παρουσία καταλύτη με βάση το σίδηρο. Μία βιομηχανία θέλει να δοκιμάσει έναν καινούργιο καταλύτη εκτελώντας διάφορα πειράματα. Σε ένα από τα πειράματα εισάγονται σε έναν πιλοτικό αντιδραστήρα 8,4 mol $N_2(g)$ και 21 mol $H_2(g)$ παρουσία του εξεταζόμενου καταλύτη. Στην ισορροπία έχει παραχθεί 12,6 mol NH_3. Να υπολογίσετε την απόδοση της αντίδρασης.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

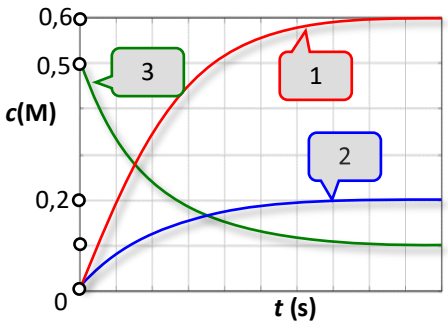
.....

.....

.....

.....

9. Σε δοχείο σταθερού όγκου 1 L εισάγουμε 0,5 mol A(g), οπότε αποκαθίσταται η χημική ισορροπία: $2A(g) \rightleftharpoons B(g) + \lambda\Gamma(g)$.
Οι καμπύλες αντίδρασης για τα σώματα Α, Β και Γ δίνονται στα διπλανά διαγράμματα.
α) Σε ποιο από τα σώματα της αντίδρασης αντιστοιχεί η κάθε καμπύλη 1, 2 και 3; Ποια η τιμή του συντελεστή λ;
β) Ποια ποσότητα (σε mol) από τα προϊόντα Β και Γ θα σχηματίζονταν αν η αντίδραση ήταν μονόδρομη;
γ) Να προσδιοριστεί η απόδοση της αντίδρασης.



.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

10. Σε δοχείο εισάγονται λ mol $SO_2(g)$ και μ mol $O_2(g)$ οπότε σε κατάλληλες αποκαθίσταται η χημική ισορροπία που ακολουθεί.

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

Στην κατάσταση της ισορροπίας στο δοχείο προσδιορίστηκαν 2 mol $SO_3(g)$.

α) Να κατασκευάσετε τον πίνακα της αντίδρασης σε mol (αρχικές ποσότητες, μεταβολές, ποσότητες στη χημική ισορροπία).

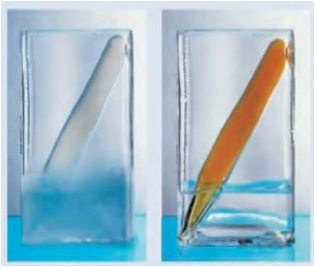
β) Με βάση τον πίνακα της αντίδρασης να εξηγήσετε ποιες από τις παρακάτω προτάσεις, I, II, III και IV είναι σωστές και ποιες όχι.

I. Για τις αρχικές ποσότητες λ και μ ισχύει: λ > 2 και μ > 1.

II. Αν λ ≥ 2μ, τότε η απόδοση της αντίδρασης είναι $\alpha = \frac{1}{\mu}$

III. Αν λ ≤ 2μ, τότε η απόδοση της αντίδρασης είναι $\alpha = \frac{2}{\lambda}$

IV. Όλες οι προτάσεις I, II, III είναι σωστές.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ
14
Χημική Ισορροπία - Αρχή Le Chatelier

ΘΕΜΑΤΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Εισαγωγή

Είδαμε στην προηγούμενη ενότητα τι συμβαίνει όταν σε μία αμφίδρομη αντίδραση έχει αποκατασταθεί χημική ισορροπία:

- Τα αντιδρώντα και τα προϊόντα συνυπάρχουν και μάλιστα οι ποσότητές τους παραμένουν αναλλοίωτες με την πάροδο του χρόνου, εκτός αν αλλάξουν οι συνθήκες του πειράματος.
- Οι δύο αντίθετης φοράς αντιδράσεις εξελίσσονται ταυτόχρονα και μάλιστα με τις ίδιες ταχύτητες ($\upsilon_1 = \upsilon_2$, δυναμική ισορροπία).

Τι θα γίνει, όμως, αν σε μία χημική ισορροπία αλλάξουν οι συνθήκες που την καθορίζουν; Προσέξτε το παράδειγμα που ακολουθεί.

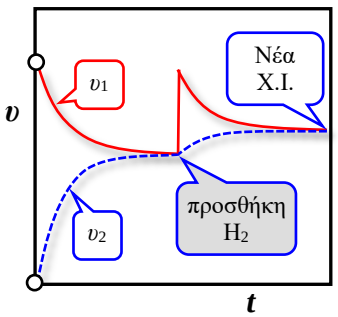
Ας υποθέσουμε ότι σε ένα κλειστό δοχείο έχει αποκατασταθεί η «γνωστή» ισορροπία,

$$H_2(g) + I_2(g) \underset{\upsilon_2}{\overset{\upsilon_1}{\rightleftharpoons}} 2HI(g) \quad (\upsilon_1 = \upsilon_2)$$

υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση. Προσθέτουμε «ξαφνικά» στο δοχείο κάποια επιπλέον ποσότητα $H_2(g)$, οπότε η $[H_2]$ θα αυξηθεί απότομα. Έτσι, η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά (υ_1) θα γίνει μεγαλύτερη από την ταχύτητα της αντίδρασης προς τα αριστερά (υ_2) με αποτέλεσμα να σχηματίζεται μεγαλύτερη ποσότητα HI:

Επιπλέον H_2

$$H_2(g) + I_2(g) \underset{\upsilon_2}{\overset{\upsilon_1}{\rightleftharpoons}} 2HI(g)$$



Με την πάροδο του χρόνου η υ_1 μειώνεται ενώ η υ_2 αυξάνεται, οπότε θα έλθει κάποια στιγμή όπου οι δύο ταχύτητες θα εξισωθούν και πάλι και θα αποκατασταθεί νέα ισορροπία στην οποία οι νέες συγκεντρώσεις των H_2, I_2 και HI θα παραμένουν από κει και πέρα αναλλοίωτες! Καθώς στη νέα αυτή «θέση» της ισορροπίας υπάρχει μεγαλύτερη ποσότητα HI, λέμε ότι η χημική ισορροπία «μετατοπίστηκε» προς τα δεξιά.

2. Παράγοντες που επηρεάζουν τη θέση μιας χημικής ισορροπίας

Γενικά, η θέση μιας χημικής ισορροπίας επηρεάζεται από τους εξής παράγοντες (συντελεστές):

α) Συγκέντρωση των αντιδρώντων ή των προϊόντων.
β) Πίεση.
γ) Θερμοκρασία.

Η μεταβολή της θέσης μιας χημικής ισορροπίας (αν δηλαδή θα εκδηλωθεί αντίδραση προς τα δεξιά ή προς τα αριστερά με στόχο την αποκατάσταση νέας ισορροπίας) με την μεταβολή κάποιου παράγοντα που την καθορίζει, μπορεί να προβλεφθεί με βάση την αρχή Le Chatelier. Σύμφωνα με την αρχή αυτή:

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

«Ακατανόητη», ε; Ας δούμε κάθε ένα παράγοντα ξεχωριστά.

3. Η συγκέντρωση ως παράγοντας της χημικής ισορροπίας

Θα χρησιμοποιήσουμε το «κλασσικό» μας παράδειγμα. Ας υποθέσουμε ότι σε κάποιο δοχείο, που ήδη έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία,

$$2HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$$

συνυπάρχουν 16 mol HI, 2 mol H_2 και 2 mol I_2. Μεταβάλλουμε τη συγκέντρωση του HI με προσθήκη π.χ. 4 mol HI επιπλέον.

mol	**2HI(g)**	⇌	**H_2(g)**	+	**I_2(g)**
Χ.Ι.	16		2		2
Προσθήκη	+4				

Με την προσθήκη αυτή, λοιπόν, η ισορροπία διαταράσσεται. Για να αποκατασταθεί νέα χημική ισορροπία, και σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, εξελίσσεται αντίδραση προς τα δεξιά (κάποια ποσότητα HI διασπάται). Με άλλα λόγια, η ισορροπία τείνει να αναιρέσει τη μεταβολή που επιφέραμε:

mol	**2HI(g)**	⇌	**H_2(g)**	+	**I_2(g)**
Αρχική Χ.Ι.	16		2		2
Προσθήκη	+4				
Μεταβολές	–2x		+x		+x
Νέα Χ.Ι.	20 – 2x		2 + x		2 + x

Γενικά, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η μεταβολή της συγκέντρωσης σε ένα ή περισσότερα από τα σώματα που συμμετέχουν στην ισορροπία, μετατοπίζει την ισορροπία:

Η αρχή Le Châtelier σχετίζεται με τις ιδέες του Αριστοτέλη και του Θεόφραστου, σύμφωνα με τις οποίες η φύση αντιδρά σε οποιαδήποτε αλλαγή που συνιστά παραβίαση των κανονισμών της.



Henri Louis Le Chatelier. Γάλλος χημικός που γεννήθηκε και έζησε στο Παρίσι (1850-1936).

Για να εφαρμοστεί η αρχή Le Chatelier θα πρέπει να έχω ήδη μία χημική ισορροπία και να «πειράξω» ένα από τους παράγοντες που την καθορίζουν (συγκέντρωση, πίεση, θερμοκρασία).

Αυξήσαμε την ποσότητα HI; Η ισορροπία «πηγαίνει» προς εκείνη την κατεύθυνση που καταναλώνεται HI, δηλαδή προς τα δεξιά.

Η λέξη «τείνει» εννοεί ότι με την προσθήκη των επιπλέον 4 mol HI η αντίδραση οδεύει προς τα δεξιά, με σκοπό η ποσότητα του HI στη νέα Χ.Ι. να «πλησιάσει» εκ νέου την αρχική ποσότητα των 16 mol, χωρίς όμως να το «καταφέρει»!

Σημαντική «πολεμική» έχει υποστεί η αρχή Le Chatelier, ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια, καθώς «χωλαίνει» σε κάποιες περιπτώσεις. Μάλιστα, ο ίδιος ο Le Chatelier είχε αναγκαστεί να αλλάξει διατυπώσεις στην προσπάθειά του να εφαρμόζεται πάντα.

- Προς τα δεξιά, αν αυξήσουμε τη συγκέντρωση ενός αντιδρώντος.
- Προς τα αριστερά, αν μειώσουμε τη συγκέντρωση ενός αντιδρώντος.
- Προς τα αριστερά, αν αυξήσουμε τη συγκέντρωση ενός προϊόντος.
- Προς τα δεξιά, αν μειώσουμε τη συγκέντρωση ενός προϊόντος.

Εφαρμογή 1

Έστω ότι σε κάποιο δοχείο σταθερού όγκου, υπό σταθερή θερμοκρασία, έχει αποκατασταθεί η ισορροπία: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$. *Πως θα μεταβληθεί η θέση της χημικής ισορροπίας:*

α) *Αν προσθέσουμε επιπλέον ποσότητα* N_2.

β) *Αν προσθέσουμε επιπλέον ποσότητα* NH_3.

γ) *Αν αφαιρέσουμε κάποια ποσότητα* NH_3 *(π.χ. με υγροποίησή της, οπότε απομακρύνεται από τον κύκλο της ισορροπίας).*

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Θα εξελιχθεί αντίδραση προς τα δεξιά, ώστε να καταναλωθεί μέρος της ποσότητας του N_2 που προσθέσαμε.

β) Θα εξελιχθεί αντίδραση προς τα αριστερά, ώστε να καταναλωθεί μέρος της ποσότητας της NH_3 που προσθέσαμε.

γ) Θα εξελιχθεί αντίδραση προς τα δεξιά, ώστε να αναπληρωθεί μέρος της ποσότητας της NH_3 που αφαιρέσαμε με την υγροποίηση.

Εφαρμογή 2

Σε δοχείο σταθερού όγκου και υπό σταθερή θερμοκρασία έχει αποκατασταθεί η ισορροπία: $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$. *Τι μπορούμε να προσθέσουμε ή να αφαιρέσουμε ώστε η ισορροπία να μετατοπιστεί προς τα δεξιά και να προκύψει μεγαλύτερη ποσότητα CaO;*

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Δε μπορούμε να προσθέσουμε επιπλέον ποσότητα $CaCO_3(s)$ γιατί η προσθήκη επιπλέον ποσότητας ενός στερεού δε μεταβάλλει τη θέση της χημικής ισορροπίας. Μπορούμε, όμως, να αφαιρέσουμε ποσότητα $CO_2(g)$, οπότε σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς τα δεξιά, παράγοντας επιπλέον ποσότητα $CaO(s)$.

Τα στερεά θεωρείται ότι έχουν σταθερή συγκέντρωση (1 M), ανεξάρτητα με την ποσότητά τους. Έτσι, αν σε μία ισορροπία που συμπεριλαμβάνει στερεό σώμα, αυξήσουμε ή μειώσουμε τη ποσότητά του, η ισορροπία δε διαταράσσεται!

4. Η πίεση ως παράγοντας της χημικής ισορροπίας

Η πίεση είναι παράγοντας της χημικής ισορροπίας, αλλά για να ισχύει αυτό θα πρέπει να ισχύουν οι εξής προϋποθέσεις:

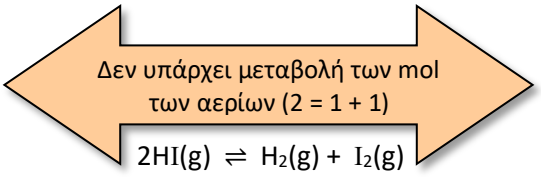
1. Να συμμετέχουν στην ισορροπία αέριες ουσίες (έστω και ένα αέριο ως αντιδρών ή προϊόν).
2. Κατά την αντίδραση να παρατηρείται μεταβολή του αριθμού των mol των αερίων.
3. Να μεταβάλλουμε την πίεση με μεταβολή του όγκου του δοχείου στο οποίο διεξάγεται η αντίδραση.

Αν ισχύουν οι παραπάνω προϋποθέσεις, τότε η αρχή Le Chatelier εφαρμόζεται στην περίπτωση αυτή ως εξής:

Σε ένα σύστημα που βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας, η αύξηση της πίεσης υπό σταθερή θερμοκρασία, μετατοπίζει την ισορροπία προς την κατεύθυνση όπου έχουμε τα λιγότερα mol αερίων. Επίσης, η μείωση της πίεσης μετατοπίζει την ισορροπία προς την κατεύθυνση, όπου έχουμε περισσότερα mol των αερίων.

Ας διασαφηνίσουμε την «ιστορία» με δύο παραδείγματα:

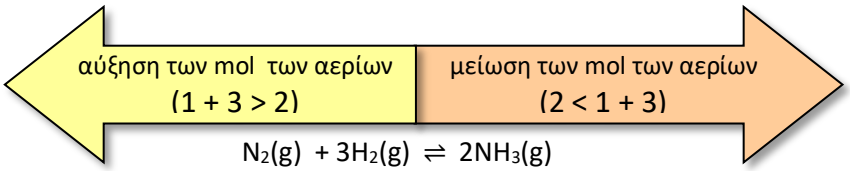
Παράδειγμα 1: Σε δοχείο έχει αποκατασταθεί η ισορροπία: $2HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$.
Πώς θα μεταβληθεί η θέση της χημικής ισορροπίας, αν π.χ. μειώσουμε την πίεση στο δοχείο (με αύξηση του όγκου) διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία; Η 1η και η 3η από τις παραπάνω προϋποθέσεις ισχύουν. Για να εξετάσουμε και τη δεύτερη:



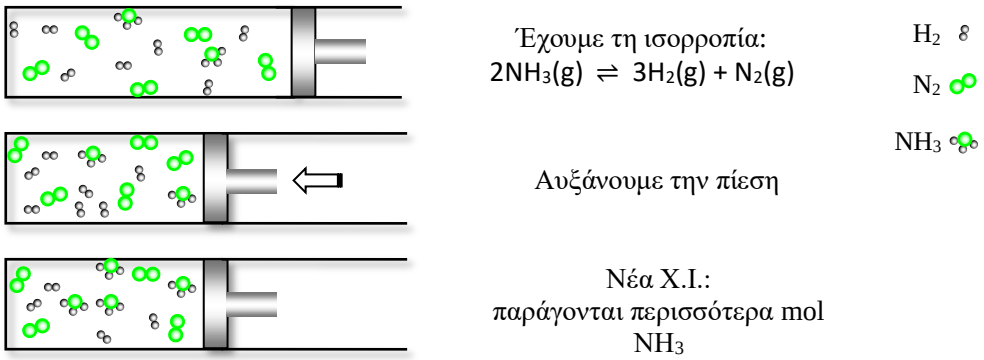
Καθώς δεν παρατηρείται μεταβολή του αριθμού των mol των αερίων, από τα αριστερά προς τα δεξιά (ή και το αντίστροφο), η πίεση δεν παίζει ρόλο στη θέση της ισορροπίας και η αύξησή της δε μεταβάλλει τις ποσότητες των αντιδρώντων και των προϊόντων.

Παράδειγμα 2: Σε δοχείο έχει αποκατασταθεί η ισορροπία: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$.
Πώς θα μεταβληθεί η θέση της χημικής ισορροπίας αν π.χ. αυξήσουμε την πίεση στο δοχείο (με μείωση του όγκου) διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία;

Στην περίπτωση αυτή ισχύουν όλες οι προϋποθέσεις:



Έτσι, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η αύξηση της πίεσης θα οδηγήσει στην ισορροπία προς τον μικρότερο (συνολικά) αριθμό mol αερίων, δηλαδή προς τα δεξιά, αυξάνοντας με τον τρόπο αυτό την απόδοση σχηματισμού της NH_3.



Εφαρμογή 3

*Σε ποια από τις παρακάτω ισορροπίες, η πίεση **είναι** παράγοντας της ισορροπίας;*

Προσέξτε ότι ο Fe και το Fe_3O_4 είναι στερεά, όχι αέρια!

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$
$$3Fe(s) + 4H_2O(g) \rightleftharpoons Fe_3O_4(s) + 4H_2(g)$$

Στην ισορροπία αυτή, πώς μεταβάλλεται η θέση της, αν μειώσουμε τον όγκο του δοχείου, υπό σταθερή θερμοκρασία;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Παρατηρούμε ότι στη 2η ισορροπία δεν έχουμε μεταβολή του αριθμού των mol των αερίων: 4 mol $H_2O(g)$ έναντι 4 mol $H_2(g)$. Αντίθετα, στην 1η ισορροπία έχουμε 3 mol συνολικά αερίων στο πρώτο μέλος, έναντι 2 mol αερίων στο δεύτερο μέλος. Έτσι στην 1η ισορροπία η πίεση είναι παράγοντας της χημικής ισορροπίας και αν σε αυτή μειώσουμε τον όγκο του δοχείου, υπό σταθερή θερμοκρασία, η πίεση θα αυξηθεί και η θέση της ισορροπίας θα μετατοπιστεί προς τα δεξιά (λιγότερα mol αερίων).

Σημείωση: Στη 2η ισορροπία, η μείωση του όγκου του δοχείου απλά θα αυξήσει τις συγκεντρώσεις των δύο αερίων!

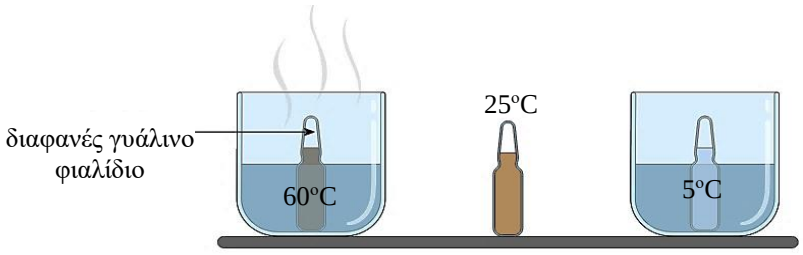
5. Η θερμοκρασία ως παράγοντας της χημικής ισορροπίας

Η αντίδραση προς τα δεξιά είναι ενδόθερμη ($\Delta H > 0$), ενώ αυτή προς τα αριστερά είναι εξώθερμη ($\Delta H < 0$)!
Το πρόσημο της ενθαλπίας σε μία χημική ισορροπία αντιστοιχεί <u>πάντα</u> για την αντίδραση προς τα δεξιά.

Σε κλειστό φιαλίδιο σταθερού όγκου έχει αποκατασταθεί η ισορροπία:

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g),\ \Delta H > 0$$
(άχρωμο) (καστανό)

Παρατηρούμε ότι το περιεχόμενο του φιαλιδίου είναι σχεδόν διαφανές στους 5°C, πιο σκούρο σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες και έντονα καστανό στους 60°C!



Με άλλα λόγια, η αύξηση της θερμοκρασίας του συστήματος της χημικής ισορροπίας οδηγεί την αντίδραση προς τα δεξιά (παραγωγή επιπλέον ποσότητας NO_2), ενώ αντίστροφα η μείωση της θερμοκρασίας οδηγεί την αντίδραση προς τα αριστερά (μείωση της ποσότητας του NO_2 με ταυτόχρονη μείωση της έντασης του χρωματισμού).

Η αντίδραση προς τα δεξιά είναι εξώθερμη, ενώ αυτή προς τα αριστερά είναι ενδόθερμη (ΔH = +198 kJ)!

Τα πράγματα, όμως, είναι «ανάποδα» στη χημική ισορροπία:

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g),\ \Delta H = -198\ kJ$$

Στην περίπτωση αυτή παρατηρούμε ότι αν μειώσουμε τη θερμοκρασία της αντίδρασης η χημική ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά, ενώ αν αυξήσουμε τη θερμοκρασία της αντίδρασης η χημική ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αριστερά. Πάντως και στην περίπτωση αυτή τα φαινόμενα εξηγούνται με βάση την αρχή Le Chatelier σύμφωνα με την οποία:

Η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί την ισορροπία προς την κατεύθυνση που απορροφάται θερμότητα (ενδόθερμη κατεύθυνση), ενώ η μείωση της θερμοκρασίας οδηγεί την ισορροπία προς την κατεύθυνση που εκλύεται θερμότητα (εξώθερμη κατεύθυνση).

Εφαρμογή 4





Τα ιόντα του δισθενούς κοβαλτίου, Co^{2+}, απαντώνται στα υδατικά τους διαλύματα με τη μορφή των συμπλόκων ιόντων τους, $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, που έχουν ροζ χρώμα. Αν σε ένα τέτοιο διάλυμα προσθέσουμε ιόντα χλωρίου (π.χ. με τη μορφή NaCl) αποκαθίσταται η ισορροπία:

$$\underset{(\text{ροζ})}{Co(H_2O)_6^{2+}(aq)} + 4Cl^-(aq) \rightleftharpoons \underset{(\text{μπλε})}{CoCl_4^{2-}(aq)} + 6H_2O(\ell)$$

Το διάλυμα της ισορροπίας στη συνηθισμένη θερμοκρασία είναι μπλε, ενώ αν ψυχθεί (π.χ. με πάγο) γίνεται ροζ. Να εξηγήσετε αν η αντίδραση προς τα δεξιά είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Παρατηρούμε ότι η μείωση της θερμοκρασίας οδηγεί την ισορροπία προς τα αριστερά. Άρα, η αντίδραση προς τα αριστερά θα είναι εξώθερμη και προς τα δεξιά ενδόθερμη.

6. Εισαγωγή αδρανούς αερίου σε μία χημική ισορροπία

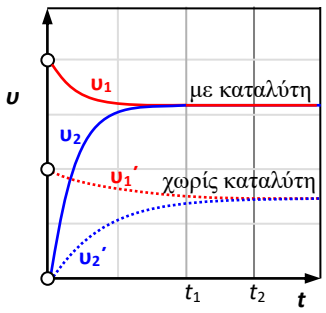
Ένα αδρανές αέριο (π.χ. ένα ευγενές αέριο, He, Ne, Ar κτλ.) είναι αυτό που δεν αντιδρά με κανένα από τα συστατικά μιας χημικής ισορροπίας. Η προσθήκη ενός τέτοιου αερίου σε ένα κλειστό χημικό σύστημα σε ισορροπία μπορεί να προκαλέσει ή να μην προκαλέσει μετατόπιση της θέσης μιας ισορροπίας.

Ας θεωρήσουμε την ισορροπία: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$. Διακρίνουμε τις εξής δύο περιπτώσεις:

1η περίπτωση: Το αδρανές αέριο (π.χ. το He) εισάγεται υπό σταθερό όγκο. Στην περίπτωση αυτή οι συγκεντρώσεις των συστατικών της χημικής ισορροπίας δε μεταβάλλονται, αν και η συνολική πίεση αυξάνεται (θυμηθείτε τι είπαμε παραπάνω για την πίεση ως παράγοντα μιας χημικής ισορροπίας: θα πρέπει να μεταβάλλεται με μεταβολή του όγκου!). Επομένως, **δεν** υπάρχει μετατόπιση στη θέση της χημικής ισορροπίας.

2η περίπτωση: Το αδρανές αέριο εισάγεται υπό σταθερή πίεση, οπότε έχουμε αύξηση όγκου. Και στην περίπτωση αυτή το He δεν αλληλεπιδρά με τα συστατικά της χημικής ισορροπίας, αλλά καθώς ο όγκος αυξάνεται, όλες οι συγκεντρώσεις μειώνονται και το σύστημα δεν είναι πια σε ισορροπία. Η χημική ισορροπία θα μετατοπιστεί προς την κατεύθυνση που παράγονται περισσότερα mol αερίων, δηλαδή στην περίπτωσή μας προς τα αριστερά, μέχρις ότου να αποκατασταθεί νέα χημική ισορροπία.

7. Επίδραση καταλύτη σε μία χημική ισορροπία



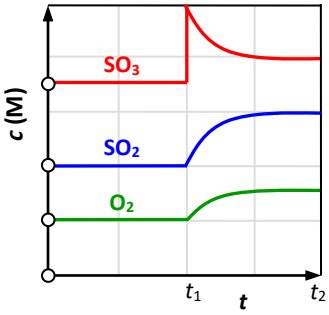
Η προσθήκη καταλύτη σε μία ισορροπία επιταχύνει την αντίδραση τόσο προς τα δεξιά όσο και προς τα αριστερά αλλά οι ποσότητες των αντιδρώντων και των προϊόντων στην ισορροπία παραμένουν αμετάβλητες. Με άλλα λόγια, η προσθήκη καταλύτη δεν μεταβάλλει τη θέση της ισορροπίας ούτε την απόδοση της αντίδρασης. Αυτά ισχύουν τόσο στην ομογενή όσο και στην ετερογενή κατάλυση.

8. Αρχή Le Chatelier και διαγράμματα συγκεντρώσεων και ταχυτήτων

Θα εξετάσουμε τα διαγράμματα συγκέντρωσης - χρόνου καθώς και ταχύτητας - χρόνου σε σχέση με τις μεταβολές που επηρεάζουν τη θέση μιας χημικής ισορροπίας.

α) Μεταβολή της συγκέντρωσης αντιδρώντος ή προϊόντος. Ας υποθέσουμε ότι σε ένα δοχείο έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία που ακολουθεί.

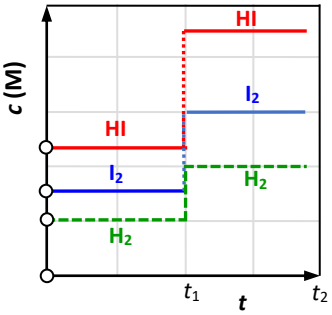
$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$



Τη χρονική στιγμή t_1 προσθέτουμε επιπλέον ποσότητα $SO_3(g)$ χωρίς άλλη μεταβολή και επομένως η $[SO_3]$ αυξάνεται απότομα. Με βάση την αρχή Le Chatelier η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αριστερά μέχρι την αποκατάσταση νέας χημικής ισορροπίας, από τη χρονική στιγμή t_2 και μετά, όπως φαίνεται στο διπλανό σχήμα. Προσέξτε ότι οι μεταβολές των συγκεντρώσεων των συστατικών της ισορροπίας αντιστοιχούν στους συντελεστές της αντίδρασης. Προσέξτε επίσης ότι η προσθήκη επιπλέον ποσότητας ενός αντιδρώντος ή προϊόντος υποδηλώνεται με την απότομη αύξηση της συγκέντρωσής του.

β) Μεταβολή της πίεσης. Σε ένα δοχείο έχει αποκατασταθεί η ισορροπία:

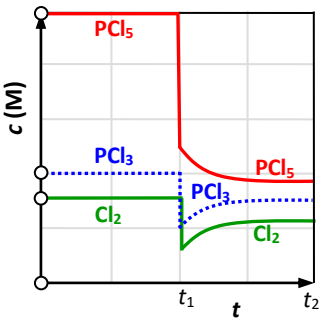
$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$



Τη χρονική στιγμή t_1 αυξάνουμε την πίεση στο δοχείο με υποδιπλασιασμό του όγκου του και χωρίς μεταβολή στη θερμοκρασία. Οι συγκεντρώσεις των συστατικών της αρχικής ισορροπίας αρχικά διπλασιάζονται απότομα (λόγω του υποδιπλασιασμού του όγκου) και καθώς η θέση της ισορροπίας δεν αλλάζει (τα mol των αερίων δεν μεταβάλλονται από τα αντιδρώντα στα προϊόντα) θα παραμείνουν έτσι. Προσέξτε ότι η αύξηση της πίεσης υποδηλώνεται από την αναλογική απότομη αύξηση των συγκεντρώσεων και των τριών συστατικών της ισορροπίας (αν και θα μπορούσαν να προστεθούν και οι κατάλληλες ποσότητες των τριών συστατικών).

Ας υποθέσουμε τώρα ότι σε ένα άλλο δοχείο έχει αποκατασταθεί η ισορροπία:

$$PCl_3(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons PCl_5(g)$$

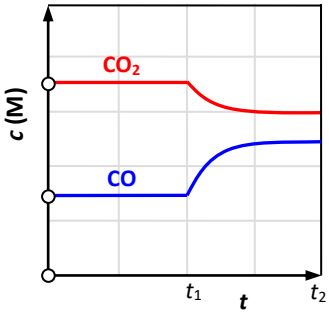


Τη χρονική στιγμή t_1 μειώνουμε απότομα την πίεση στο δοχείο με διπλασιασμό του όγκου του και χωρίς μεταβολή της θερμοκρασίας με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις των τριών συστατικών να υποδιπλασιαστούν. Στη συνέχεια και σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς τα αριστερά οπότε οι συγκεντρώσεις του Cl_2 και του PCl_3 θα αυξηθούν και η συγκέντρωση του PCl_5 θα μειωθεί.

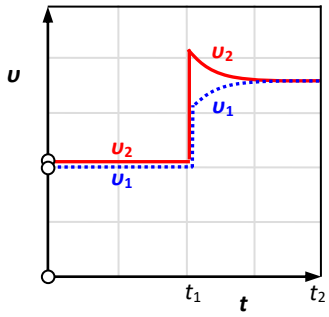
γ) Μεταβολή της θερμοκρασίας. Ας υποθέσουμε ότι σε ένα δοχείο έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία που ακολουθεί.

$$\mathbf{C(s)} + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g),\ \Delta H > 0$$

Τη χρονική στιγμή t_1 αυξάνουμε τη θερμοκρασία οπότε με βάση την αρχή Le Chatelier η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά μέχρι την αποκατάσταση νέας χημικής ισορροπίας, από τη χρονική στιγμή t_2 και μετά, όπως φαίνεται στο διπλανό σχήμα. Έτσι, η συγκέντρωση του CO θα αυξηθεί και του CO_2 θα μειωθεί, όπως φαίνεται στο διπλανό διάγραμμα. Σημειώστε ότι η ποσότητα του C(s) θα μειωθεί, αλλά η συγκέντρωσή του θεωρείται σταθερή.



δ) Διαγράμματα ταχυτήτων - χρόνου. Σε δοχείο όγκου V στο οποίο έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία, $A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2\Gamma(g)$, $\Delta H < 0$ αυξάνουμε τη θερμοκρασία. Πως θα μεταβληθεί η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά (υ_1) και η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα αριστερά (υ_2) μέχρι τη νέα ισορροπία;



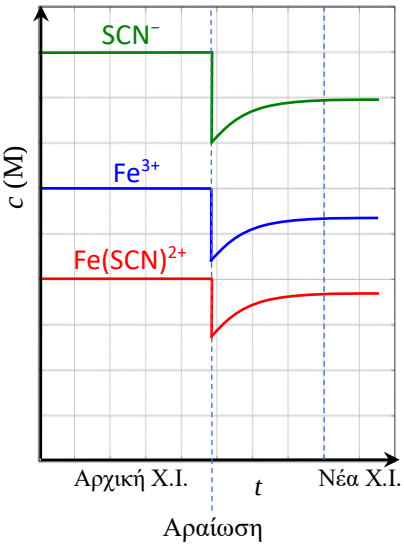
Στην αρχική ισορροπία η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά θα είναι ίση με την ταχύτητα της αντίδρασης προς τα αριστερά. Με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνονται και οι δύο ταχύτητες και προς τα δεξιά και προς τα αριστερά. Παράλληλα, η ισορροπία κατευθύνεται προς τα αριστερά λόγω της αρχής Le Chatelier και επομένως η υ_2 θα πρέπει να αυξάνεται περισσότερο. Καθοδόν προς τη νέα ισορροπία η υ_2 μειώνεται και η υ_1 αυξάνεται ώστε στη νέα ισορροπία οι δύο ταχύτητες να γίνουν πάλι ίσες.

9. Μετατόπιση μιας χημικής ισορροπίας με αραίωση του διαλύματος

Η μετατόπιση της θέσης μιας χημικής ισορροπίας σε διάλυμα, π.χ. υδατικό, με την αραίωση του διαλύματος μοιάζει με την περίπτωση της μείωσης της πίεσης με αύξηση του όγκου του δοχείου σε ισορροπίες στις οποίες συμμετέχουν αέρια. Έτσι, με την αραίωση του διαλύματος υπό σταθερή θερμοκρασία ο όγκος του διαλύματος αυξάνεται και οι συγκεντρώσεις όλων των συστατικών της ισορροπίας μειώνονται απότομα. Και στην περίπτωση αυτή η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς την κατεύθυνση του μεγαλύτερου αριθμού διαλυμένων σωματιδίων. Έστω για παράδειγμα η ισορροπία:

$$Fe^{3+}(aq) + SCN^-(aq) \rightleftharpoons FeSCN^{2+}(aq)$$

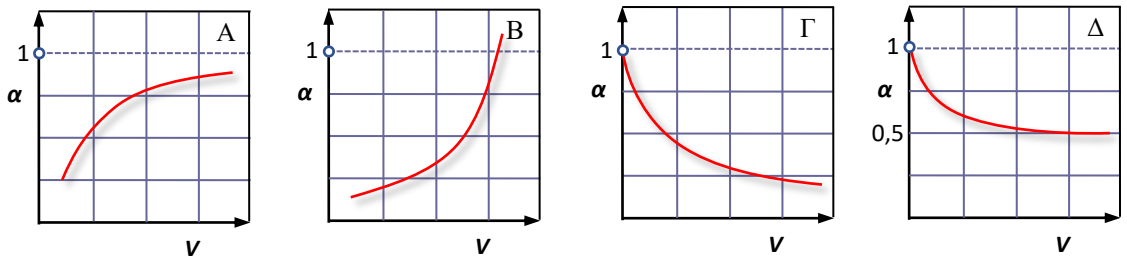
Με την αραίωση του διαλύματος, οι συγκεντρώσεις του $Fe^{3+}(aq)$, του $SCN^-(aq)$ και του $FeSCN^{2+}(aq)$ μειώνονται απότομα (και αναλογικά) οπότε σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς τα αριστερά, όπου είναι τα περισσότερα διαλυμένα σωματίδια (1 + 1 = 2, έναντι 1), μέχρι την αποκατάσταση νέας χημικής ισορροπίας. Το συνολικό φαινόμενο εμφανίζεται στο διπλανό διάγραμμα.



ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΣΚΗΣΕΩΝ

1. Σε δοχείο όγκου V **εισάγονται** 2 mol A(g) **και αποκαθίσταται η χημική ισορροπία:** $A(g) \rightleftharpoons 2B(g)$**, υπό σταθερή θερμοκρασία.**

α) Ποιο από τα διαγράμματα που ακολουθούν περιγράφει καλύτερα την απόδοση (α**) της αντίδρασης ως συνάρτηση του όγκου του δοχείου;**



β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Η επιλογή Α.

β) Με την αύξηση του όγκου του δοχείου μειώνεται η πίεση και σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier η ισορροπία οδεύει προς τα δεξιά (περισσότερα mol αερίων). Σχηματίζεται έτσι μεγαλύτερη ποσότητα προϊόντος και η απόδοση της αντίδρασης αυξάνεται. Στην καμπύλη Β ο συντελεστής απόδοσης ξεπερνάει την τιμή 1 (απορρίπτεται).

2. Έστω η ισορροπία που περιγράφεται από την εξίσωση:

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)\ ,\ \Delta H = -47\ \text{kcal}$$

Ποια από τις επόμενες μεταβολές σε ένα μίγμα ισορροπίας SO_2**,** O_2 **και** SO_3 **θα προκαλέσει αύξηση της ποσότητας του** SO_3**; Να αιτιολογήσετε τις απαντήσεις σας.**

α) Αύξηση της θερμοκρασίας.

β) Ελάττωση του όγκου του δοχείου υπό σταθερή θερμοκρασία.

γ) Αφαίρεση ποσότητας O_2 **από το δοχείο (**V**,** T **σταθερά).**

δ) Προσθήκη αδρανούς (ευγενούς) αερίου, π.χ. He **(**V**,** T **σταθερά).**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Για να αυξηθεί η ποσότητα του SO_3 θα πρέπει η ισορροπία να μετατοπιστεί προς τα δεξιά.

α) Η αύξηση της θερμοκρασίας θα μετατοπίσει τη θέση της χημικής ισορροπίας προς τα αριστερά (προς την ενδόθερμη κατεύθυνση).

β) Η ελάττωση του όγκου του δοχείου υπό σταθερή θερμοκρασία θα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της πίεσης και τη μετατόπιση της θέσης της χημικής ισορροπίας προς τα δεξιά.

γ) Αφαίρεση ποσότητας O_2 από το δοχείο υπό σταθερό όγκο και σταθερή θερμοκρασία θα οδηγήσει την ισορροπία προς τα αριστερά.

δ) Η προσθήκη αδρανούς αερίου υπό σταθερό όγκο και υπό σταθερή θερμοκρασία δε θα μεταβάλλει τη θέση της χημικής ισορροπίας.

Επομένως, σωστή απάντηση είναι η β.

3. Σε δοχείο έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία: $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CH_3OH + H_2$.
Πως θα επηρεάσει η αύξηση της πίεσης τη θέση της χημικής ισορροπίας:
i. στους 50°C. **ii. Στους** 75°C. **iii. Στους** 120°C.
Δίνονται τα σημεία βρασμού: CH_4**:** −161°C, H_2O**:** 100°C, CH_3OH**:** 65°C, H_2**:** −253°C
τα οποία δεν μεταβάλλονται με την αύξηση της πίεσης.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ
i. Στους 50°C η ισορροπία περιγράφεται από την εξίσωση,

$$CH_4(g) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons CH_3OH(\ell) + H_2(g)$$

καθώς το H_2O και η CH_3OH είναι σε υγρή κατάσταση. Η αύξηση της πίεσης δεν θα μετατοπίσει τη θέση της ισορροπίας καθώς ο αριθμός των mol των αερίων δεξιά και αριστερά είναι ο ίδιος.

ii. Στους 75°C η ισορροπία περιγράφεται από την εξίσωση:

$$CH_4(g) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons CH_3OH(g) + H_2(g)$$

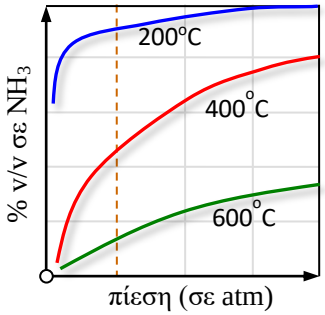
καθώς η CH_3OH είναι πια σε αέρια κατάσταση. Η αύξηση της πίεσης θα μετατοπίσει τη θέση της ισορροπίας προς τα αριστερά καθώς προς την κατεύθυνση αυτή έχουμε μείωση του αριθμού των mol των αερίων (1 mol έναντι 2 mol).

iii. Στους 120°C η ισορροπία περιγράφεται από την εξίσωση:

$$CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g) + H_2(g)$$

καθώς και το H_2O και η CH_3OH είναι σε αέρια κατάσταση. Η αύξηση της πίεσης δεν θα μετατοπίσει στην περίπτωση αυτή τη θέση της ισορροπίας, καθώς ο αριθμός των mol των αερίων δεξιά και αριστερά είναι ο ίδιος (από 2 mol).

4. Σε δοχείο έχει αποκατασταθεί η ισορροπία: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$**. Μετρήσαμε την %v/v περιεκτικότητα του μίγματος ισορροπίας σε** NH_3 **σε διάφορες πιέσεις και θερμοκρασίες και τα αποτελέσματα εμφανίζονται στο διπλανό διάγραμμα.**
Να εξηγήσετε το διάγραμμα σε σχέση:
α) Με τη θερμοκρασία, εξηγώντας αν η αντίδραση σχηματισμού της NH_3 **είναι εξώθερμη ή ενδόθερμη.**
β) Με την πίεση.

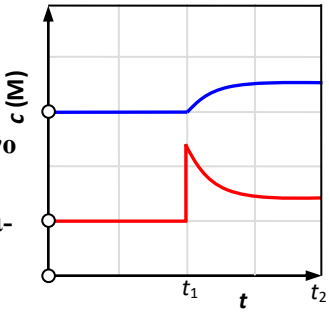


ΑΠΑΝΤΗΣΗ
α) Παρατηρούμε ότι στην ίδια πίεση, με την αύξηση της θερμοκρασίας η %v/v περιεκτικότητα του μίγματος ισορροπίας σε NH_3 μειώνεται που σημαίνει ότι η ισορροπία μετακινείται προς τα αριστερά. Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier με την αύξηση της θερμοκρασίας η ισορροπία μετατοπίζεται προς την ενδόθερμη κατεύθυνση και επομένως η αντίδραση σχηματισμού της NH_3 θα πρέπει να είναι εξώθερμη ($\Delta H < 0$).

β) Στην ίδια θερμοκρασία, με την αύξηση της πίεσης η %v/v περιεκτικότητα του μίγματος ισορροπίας σε NH_3 αυξάνεται που σημαίνει ότι η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά. Πράγματι, σε μία ισορροπία στην οποία συμμετέχουν και αέρια, η αύξηση της πίεσης μετατοπίζει την ισορροπία προς τα λιγότερα mol αερίων, στην προκειμένη περίπτωση προς τα δεξιά (1 + 3 > 2) σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier.

5. Σε δοχείο όγκου V, που βρίσκεται στους θ^{o}C, περιέχονται x mol N_2O_4 **και** y mol NO_2 **σε κατάσταση ισορροπίας σύμφωνα με την εξίσωση:**

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g),\ \Delta H > 0$$



Τη χρονική στιγμή t_1 μεταβάλλεται ένας από τους συντελεστές της ισορροπίας, οπότε οι συγκεντρώσεις των δύο αερίων μεταβάλλονται σε συνάρτηση με το χρόνο σύμφωνα με το διπλανό διάγραμμα.
Να εξηγήσετε ποιον από τους συντελεστές της χημικής ισορροπίας μεταβάλλαμε και με ποιο τρόπο.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Τη χρονική στιγμή t_1 η συγκέντρωση ενός από τα δύο συστατικά αυξάνεται ακαριαία. Άρα, προφανώς, αυξήσαμε τη συγκέντρωση του συστατικού αυτού. Το συστατικό αυτό θα πρέπει να είναι το NO_2, καθώς από τη χρονική στιγμή t_1 μέχρι τη χρονική στιγμή t_2, οπότε και αποκαθίσταται η νέα χημική ισορροπία, η μεταβολή στη συγκέντρωσή του είναι διπλάσια από τη μεταβολή της συγκέντρωσης του άλλου συστατικού (του N_2O_4).

Ο συντελεστής στο NO_2 είναι 2, ενώ στο N_2O_4 είναι 1. Αυτό σημαίνει ότι η μεταβολή της συγκέντρωσης του NO_2 (αύξηση ή μείωση) θα είναι διπλάσια από τη μεταβολή στη συγκέντρωση του N_2O_4 (μείωση ή αύξηση). Και αυτό ανεξάρτητα αν η ισορροπία μετατοπίζεται δεξιά ή αριστερά.

Πράγματι. Αν στο δοχείο της αντίδρασης προσθέσουμε επιπλέον ποσότητα NO_2 η συγκέντρωσή του θα αυξηθεί και η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς τα αριστερά, ώστε να καταναλωθεί μέρος της ποσότητας του. Έτσι μετά τη στιγμιαία αύξηση της $[NO_2]$ αυτή θα αρχίσει να μειώνεται μέχρι τη χρονική στιγμή t_2, οπότε και θα έχει αποκατασταθεί νέα ισορροπία. Βέβαια, σε όλη τη διάρκεια της αποκατάστασης της νέας ισορροπίας (από t_1 μέχρι t_2), η $[N_2O_4]$ θα αυξάνεται συνεχώς.

6. Σε δύο διαφορετικά δοχεία Δ_1 και Δ_2 με όγκους V_1 και V_2, αντίστοιχα, έχουν αποκατασταθεί οι ισορροπίες:

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$ **και**
$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

Η ολική πίεση έχει και στα δύο συστήματα την ίδια τιμή P. Αν διπλασιάσουμε τους όγκους και των δύο δοχείων, διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία, για τις τελικές πιέσεις P_1 και P_2, μετά την αποκατάσταση των νέων ισορροπιών στα δύο δοχεία Δ_1 και Δ_2 αντίστοιχα, θα ισχύει:
Α) $P_1 = P/2$ **και** $P/2 < P_2 < P$
Β) $P_1 = P$ **και** $P_2 > P/2$
Γ) $P_1 = P_2 = P/2$
Δ) $P_1 = P_2 = P$

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

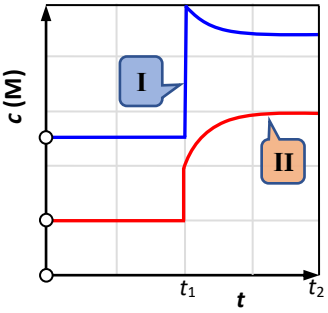
Καλύτερα να δούμε τις δύο ισορροπίες ξεχωριστά. Η πρώτη ισορροπία δεν επηρεάζεται από τη μεταβολή της πίεσης, καθώς ο αριθμός των mol των αερίων δεξιά και αριστερά είναι ο ίδιος. Αν στην ισορροπία αυτή διπλασιάσουμε τον όγκο του δοχείου υπό σταθερή τη θερμοκρασία, η πίεση από P θα γίνει ακαριαία $P/2$, αλλά καθώς η ισορροπία δε μετατοπίζεται θα παραμείνει στην τιμή αυτή.

Τα πράγματα είναι διαφορετικά για τη δεύτερη ισορροπία. Αν στην ισορροπία αυτή διπλασιάσουμε τον όγκο του δοχείου, υπό σταθερή θερμοκρασία, πάλι η πίεση από P θα γίνει ακαριαία $P/2$. Αλλά η μείωση της πίεσης θα οδηγήσει την ισορροπία προς τα αριστερά (προς τα περισσότερα mol αερίων). Έτσι, στο νέο όγκο $2V_2$ τα συνολικά mol θα αυξάνονται συνεχώς μέχρι να αποκατασταθεί νέα χημική ισορροπία, οπότε και η τελική πίεση θα είναι μεγαλύτερη από $P/2$. Καθώς, όμως, η μεταβολή τείνει να αναιρεθεί, η πίεση δεν πρόκειται να φθάσει ποτέ την αρχική τιμή P. Με άλλα λόγια, σωστή είναι η επιλογή Α.

7. Σε δοχείο έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία:

$$\mathbf{A(s)} + 2B(g) \rightleftharpoons 2\Gamma(g) + \Delta(g),\ \Delta H > 0$$

Τη χρονική στιγμή t_1 μεταβάλλουμε έναν παράγοντα της χημικής ισορροπίας και αποκαθίσταται νέα χημική ισορροπία από τη χρονική στιγμή t_2 και μετά. Στο διπλανό γράφημα αποδίδονται οι μεταβολές των συγκεντρώσεων για δύο από τα 4 σώματα της ισορροπίας.



α) Ποιον από τους παράγοντες που ακολουθούν μεταβάλλαμε τη χρονική στιγμή t_1;

Α) Εισαγωγή καταλύτη

Β) Μείωση του όγκου του δοχείου υπό σταθερή θερμοκρασία

Γ) Αύξηση της θερμοκρασίας

Δ) Εισαγωγή επιπλέον ποσότητας B(g)

β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας αναφέροντας σε ποια σώματα αντιστοιχούν οι καμπύλες I και II.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Επιλογή Β.

β) Αρχικά με τη μείωση του όγκου οι συγκεντρώσεις των B(g), Γ(g) και Δ(g) αυξάνονται απότομα. Στη συνέχεια και σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η ισορροπία οδεύει προς τα αριστερά (λιγότερα mol αερίων) και επομένως οι συγκεντρώσεις των Γ(g) και Δ(g) μειώνονται ενώ η συγκέντρωση του B(g) αυξάνεται. Καθώς η αύξηση της [B] πρέπει να είναι διπλάσια από τη μείωση της [Δ] και ίση με τη μείωση της [Γ] η καμπύλη I θα αντιστοιχεί στο Δ(g) και η καμπύλη II στο B(g). Το Α είναι στερεό και επομένως η συγκέντρωσή του θεωρείται σταθερή.



ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

14.1. Σε δοχείο βρίσκονται 4 mol $N_2(g)$, 2,5 mol $H_2(g)$ και 4 mol $NH_3(g)$ σε χημική ισορροπία σύμφωνα με την εξίσωση:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g),\ \Delta H < 0$$

Ποια από τις παρακάτω μεταβολές έχει πραγματοποιηθεί ώστε στην νέα ισορροπία να υπάρχουν 6 mol $NH_3(g)$;
Α) Μείωση του όγκου του δοχείου με σταθερή θερμοκρασία
Β) Μείωση της θερμοκρασίας του συστήματος
Γ) Προσθήκη επιπλέον ποσότητας $H_2(g)$ με σταθερό όγκο και θερμοκρασία
Δ) Οποιαδήποτε από τις παραπάνω τρεις μεταβολές

14.2. Σε δοχείο έχει αποκατασταθεί η ισορροπία:

$$3\mathbf{Fe(s)} + 4H_2O(g) \rightleftharpoons \mathbf{Fe_3O_4(s)} + 4H_2(g),\ \Delta H < 0$$

Ποια από τις παρακάτω μεταβολές έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ποσότητας του H_2 που περιέχεται στο δοχείο;
Α) Η αύξηση της πίεσης Β) Η αύξηση της θερμοκρασίας
Γ) Η εισαγωγή υδρατμών Δ) Η προσθήκη καταλύτη

14.3. Σε δοχείο μεταβλητού όγκου έχει αποκατασταθεί η ισορροπία, $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g),\ \Delta H < 0$.
Η αύξηση της ποσότητας της NH_3, μπορεί να γίνει:
Α) με αύξηση της θερμοκρασίας
Β) είτε με αύξηση της θερμοκρασίας είτε με μείωση της πίεσης
Γ) με αύξηση της πίεσης, υπό σταθερή θερμοκρασία
Δ) με αύξηση του όγκου του δοχείου, υπό σταθερή θερμοκρασία

14.4. Σε δοχείο σταθερού όγκου έχει αποκατασταθεί η ισορροπία: $3\mathbf{Fe(s)} + 4H_2O(g) \rightleftharpoons \mathbf{Fe_3O_4(s)} + 4H_2(g),\ \Delta H < 0$
Αν αυξήσουμε τη θερμοκρασία:
i. Ο συνολικός αριθμός των mol των αερίων:
Α) θα αυξηθεί Β) δεν θα μεταβληθεί Γ) θα μειωθεί
Δ) εξαρτάται από την απόδοση της αντίδρασης
ii. Πώς θα μεταβληθεί η ολική πίεση στο δοχείο;
Α) Θα αυξηθεί Β) Θα μειωθεί Γ) Δεν θα μεταβληθεί
Δ) Δεν μπορούμε να γνωρίζουμε αν και πως θα μεταβληθεί

14.5. Σε δοχείο σταθερού όγκου έχει αποκατασταθεί η ισορροπία: $4HCl(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2H_2O(g) + 2Cl_2(g),\ \Delta H < 0$.
Προσθέτουμε ποσότητα Cl_2 μειώνοντας παράλληλα τη θερμοκρασία του συστήματος. Πως θα μεταβληθεί η συγκέντρωση του HCl;
Α) Θα αυξηθεί Β) Θα μειωθεί
Γ) Δε θα μεταβληθεί Δ) Δε μπορούμε να ξέρουμε

14.6. Σε ποια από τις ισορροπίες που ακολουθούν η μείωση του όγκου του δοχείου υπό σταθερή θερμοκρασία αυξάνει την απόδοση της αντίδρασης;
Α) $\mathbf{C(s)} + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$
Β) $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$
Γ) $4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightleftharpoons 4NO(g) + 6H_2O(g)$
Δ) $3O_2(g) \rightleftharpoons 2O_3(g)$

14.7. Για την ισορροπία που ακολουθεί,

$$4NH_3(g) + 3O_2(g) \rightleftharpoons 2N_2(g) + 6H_2O(g),\ \Delta H = -1268\ kJ$$

ποια μεταβολή θα μετατοπίσει την ισορροπία προς τα δεξιά;
Α) Αύξηση της θερμοκρασίας.
Β) Μείωση του όγκου του δοχείου της αντίδρασης υπό σταθερή θερμοκρασία
Γ) Προσθήκη καταλύτη
Δ) Απομάκρυνση ποσότητας του $H_2O(g)$ (π.χ. με προσθήκη αφυδατικής ουσίας)

14.8. Σε δοχείο σταθερού όγκου έχει αποκατασταθεί η ισορροπία: $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g),\ \Delta H < 0$. Ποια από τις ακόλουθες μεταβολές θα προξενήσει αύξηση της συγκέντρωσης του SO_2;
Α) Προσθήκη επιπλέον ποσότητας O_2
Β) Προσθήκη επιπλέον ποσότητας SO_3
Γ) Απομάκρυνση με κατάλληλο τρόπο ποσότητας SO_3
Δ) Μείωση της θερμοκρασίας

14.9. Ο αιθανικός μεθυλεστέρας υδρολύεται ως εξής:
$CH_3COOCH_3(\ell) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons CH_3COOH(\ell) + CH_3OH(\ell),\ \Delta H = +3$ kJ. Με ποιον από τους τρόπους που ακολουθεί μπορεί να αυξηθεί η ποσότητα του $CH_3COOH(\ell)$ στην ισορροπία;
Α) Με μείωση της θερμοκρασίας
Β) Με την προσθήκη επιπλέον ποσότητας $H_2O(\ell)$
Γ) Με την προσθήκη επιπλέον ποσότητας $CH_3OH(\ell)$
Δ) Με την προσθήκη κατάλληλου καταλύτη, π.χ. H_2SO_4

14.10. Θεωρήστε τη χημική ισορροπία που ακολουθεί.

$$\mathbf{BaCO_3(s)} \rightleftharpoons \mathbf{BaO(s)} + CO_2(g),\ \Delta H > 0$$

Ποια από τις μεταβολές που ακολουθούν οδηγεί στην αύξηση της ποσότητας του παραγομένου BaO(s);
Α) Μείωση της θερμοκρασίας
Β) Μείωση της πίεσης
Γ) Προσθήκη επιπλέον ποσότητας $BaCO_3(s)$
Δ) Καμία από τις παραπάνω, καθώς όλες θα οδηγήσουν την ισορροπία προς τα αριστερά

14.11. Για την ισορροπία,

$$Ag^+(aq) + Fe^{2+}(aq) \rightleftharpoons \mathbf{Ag(s)} + Fe^{3+}(aq),\ \Delta H < 0,$$

ποια από τις μεταβολές που ακολουθούν θα έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό μεγαλύτερης ποσότητας Ag(s);
Α) Αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων Fe^{2+}
Β) Αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων Fe^{3+}
Γ) Αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος
Δ) Απομάκρυνση μέρους της ποσότητας του Ag(s)

14.12. Το πρώτο βήμα της βιομηχανικής παρασκευής του HNO_3 περιλαμβάνει την εξώθερμη αντίδραση της NH_3 με το O_2, στους 900°C, παρουσία καταλύτη:

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightleftharpoons 4NO(g) + 6H_2O(g)$$

Ποια από τις ακόλουθες ενέργειες οδηγεί σε αύξηση της απόδοσης παραγωγής του NO;
Α) Αύξηση της πίεσης
Β) Χρήση περίσσειας O_2
Γ) Αύξηση της θερμοκρασίας
Δ) Προσθήκη ποσότητας ευγενούς αερίου, π.χ. He, υπό σταθερό όγκο και υπό σταθερή θερμοκρασία

14.13. Η ένωση $Ni(CO)_4(g)$ σχηματίζεται με βάση την αντίδραση που ακολουθεί και χρησιμοποιείται στην παραγωγή καθαρού Ni σύμφωνα με τη λεγόμενη μέθοδος Mond.

$$\mathbf{Ni(s)} + 4CO(g) \rightleftharpoons Ni(CO)_4(g),\ \Delta H < 0$$

Αν το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία στους 200°C, ποια από τις ακόλουθες μεταβολές δεν θα επηρεάσει τη θέση της χημικής ισορροπίας;

Α) Προσθήκη επιπλέον ποσότητας Ni(s)
Β) Προσθήκη επιπλέον ποσότητας $Ni(CO)_4(g)$
Γ) Αύξηση της θερμοκρασίας στους 250°C
Δ) Μείωση του όγκου του δοχείου

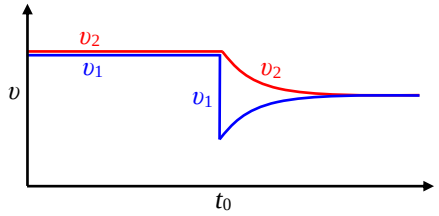
14.14. Σε δοχείο όγκου V στο οποίο έχει αποκατασταθεί η ισορροπία, $A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2\Gamma(g)$, $\Delta H < 0$ αυξάνουμε τη θερμοκρασία. Πως θα μεταβληθεί η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά (υ_1) και η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα αριστερά (υ_2) αμέσως μετά την αύξηση της θερμοκρασίας;

Α) Αυξάνονται και οι δύο ταχύτητες αλλά η υ_1 αυξάνεται περισσότερο από τη υ_2
Β) Αυξάνονται και οι δύο ταχύτητες αλλά η υ_2 αυξάνεται περισσότερο από τη υ_1
Γ) Η υ_1 αυξάνεται αλλά η υ_2 μειώνεται
Δ) Η υ_2 αυξάνεται αλλά η υ_1 μειώνεται

14.15. Σε δοχείο έχει αποκατασταθεί η ισορροπία:

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

Τη χρονική στιγμή t_0 πραγματοποιείται στο σύστημα μία μεταβολή και με την πάροδο του χρόνου αποκαθίσταται μία νέα ισορροπία. Η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά (υ_1) και η ταχύτητα προς τα αριστερά (υ_2) σε σχέση με το χρόνο εμφανίζονται στο διάγραμμα που ακολουθεί.



Ποια από τις παρακάτω μεταβολές έγινε τη στιγμή t_0;

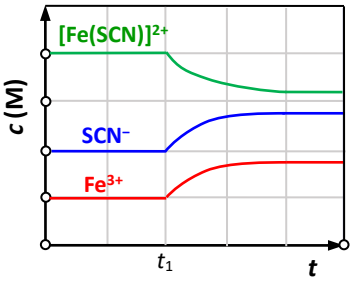
Α) Προσθήκη καταλύτη
Β) Απομάκρυνση ποσότητας $H_2(g)$
Γ) Αύξηση του όγκου του δοχείου
Δ) Μείωση της θερμοκρασίας

14.16. Το διάγραμμα που ακολουθεί αναφέρεται στη χημική ισορροπία:

$$Fe^{3+}(aq) + SCN^-(aq) \rightleftharpoons [Fe(SCN)]^{2+}(aq),\ \Delta H > 0$$

Ποια από τις παρακάτω μεταβολές έγινε τη χρονική στιγμή t_1 στο σύστημα της ισορροπίας;

Α) Προσθήκη επιπλέον ιόντων $Fe^{3+}(aq)$
Β) Μείωση της θερμοκρασίας



Γ) Απομάκρυνση ποσότητας ιόντων $[Fe(SCN)]^{2+}(aq)$ από την ισορροπία
Δ) Αύξηση της πίεσης, υπό σταθερή θερμοκρασία

14.17. Σε υδατικό διάλυμα έχει αποκατασταθεί η ισορροπία:

$$\mathbf{Ca(OH)_2(s)} \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2OH^-(aq),\ \Delta H < 0$$

Αν το διάλυμα θερμανθεί, τι από τα παρακάτω θα ισχύει;

Α) Η ποσότητα του $Ca(OH)_2(s)$ θα παραμείνει αναλλοίωτη
Β) Η ποσότητα του $Ca(OH)_2(s)$ θα αυξηθεί
Γ) Η ποσότητα του $Ca(OH)_2(s)$ θα μειωθεί
Δ) Η ποσότητα του $Ca(OH)_2(s)$ θα διαλυθεί πλήρως

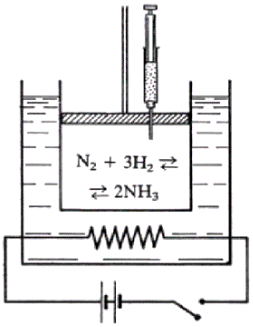
14.18. Σε δοχείο έχει αποκατασταθεί η ισορροπία:

$$2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$$

Αν το μίγμα της ισορροπίας παρουσιάζει σκοτεινότερο χρώμα σε υψηλές θερμοκρασίες και σε χαμηλές πιέσεις, ποια από τις προτάσεις που ακολουθούν είναι σωστή;

Α) Η αντίδραση είναι εξώθερμη προς τα δεξιά και το NO_2 έχει σκοτεινότερο χρώμα από το N_2O_4
Β) Η αντίδραση είναι εξώθερμη προς τα δεξιά και το N_2O_4 έχει σκοτεινότερο χρώμα από το NO_2
Γ) Η αντίδραση είναι ενδόθερμη προς τα δεξιά και το NO_2 έχει σκοτεινότερο χρώμα από το N_2O_4
Δ) Η αντίδραση είναι ενδόθερμη προς τα δεξιά και το N_2O_4 έχει σκοτεινότερο χρώμα από το NO_2

14.19. Έστω η ισορροπία, $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$, που έχει αποκατασταθεί στο δοχείο του σχήματος. Η θερμοκρασία του δοχείου διατηρείται σταθερή με τη βοήθεια θερμοστάτη που ρυθμίζει τη θερμοκρασία του νερού που περιβάλλει το δοχείο. Αν με τη σύριγγα εισάγουμε στο δοχείο ποσότητα νερού (η NH_3 είναι πολύ διαλυτή στο νερό) με σταθερή τη θέση του εμβόλου:



Α) θα αυξηθεί η ποσότητα του $H_2(g)$ και του $N_2(g)$
Β) η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς τα δεξιά
Γ) η ισορροπία δεν επηρεάζεται
Δ) η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς τα αριστερά

14.20. Σε δοχείο έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g),$$

Το μίγμα των 3 αερίων ασκεί πίεση 50 atm. Αν διπλασιάσουμε τον όγκο του δοχείου, υπό σταθερή τη θερμοκρασία, η τελική πίεση στο δοχείο μπορεί να έχει την τιμή:

Α) 50 atm Β) 100 atm Γ) 25 atm Δ) 40 atm

14.21. Σε δοχείο μεταβλητού όγκου έχει αποκατασταθεί, σε θερμοκρασία T, η ισορροπία: $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$. Η συγκέντρωση του $PCl_5(g)$ στο δοχείο είναι ίση με 0,4 M. Διπλασιάζουμε τον όγκο του δοχείου, υπό σταθερή θερμοκρασία. Στη νέα χημική ισορροπία που θα αποκατασταθεί, η συγκέντρωση του $PCl_5(g)$ μπορεί να είναι ίση με:

Α) 0,18 M Β) 0,24 M Γ) 0,4 M Δ) 0,6 M

14.22. Να αιτιολογήσετε αν οι προτάσεις που ακολουθούν είναι σωστές ή όχι.
α) Αν σε ένα δοχείο μεταβλητού όγκου, όπου έχει αποκατασταθεί η ισορροπία: $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$, $\Delta H > 0$, διπλασιάσουμε τον όγκο του δοχείου, υπό σταθερή θερμοκρασία, η ολική πίεση δε μεταβάλλεται ενώ η ποσότητα του NO αυξάνεται.
β) Αν διπλασιάσουμε τον όγκο του δοχείου, στο οποίο έχει αποκατασταθεί η ισορροπία:

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g),$$

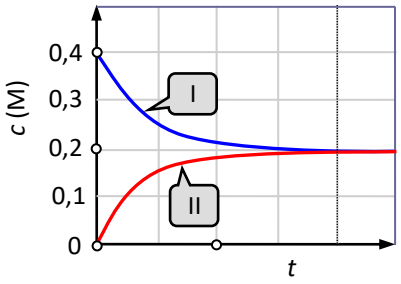
τότε η $[CO_2]$ υποδιπλασιάζεται.
γ) Αν σε δοχείο σταθερού όγκου στο οποίο έχει αποκατασταθεί η ισορροπία, $H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_2O(g)$, ελαττώσουμε τη θερμοκρασία, η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά.
δ) Η προσθήκη καταλύτη αυξάνει την απόδοση της εξώθερμης αντίδρασης.
ε) Αν σε δοχείο όγκου V όπου έχει αποκατασταθεί η ισορροπία: $COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$, αυξήσουμε τον όγκο σε $2V$, η ολική πίεση των αερίων στη νέα ισορροπία θα έχει υποδιπλασιαστεί.
στ) Αν αυξήσουμε τη θερμοκρασία της χημικής ισορροπίας: $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$, $\Delta H = 180$ kJ η απόδοση του σχηματισμού του NO(g) θα αυξηθεί.
ζ) Μετά την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας, $2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$, $\Delta H < 0$, υπό καθορισμένες συνθήκες, συνολικά δεν εκλύεται ούτε απορροφάται ποσό θερμότητας από και προς το περιβάλλον.

14.23. Σε δοχείο σταθερού όγκου περιέχονται σε ισορροπία κόκκοι στερεού C και αέριο μίγμα που αποτελείται από υδρατμούς, CO και n_o mol H_2 στους θ^oC, σύμφωνα με την εξίσωση: $\mathbf{C(s)} + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$, $\Delta H > 0$.
Επιφέρουμε στο μίγμα ισορροπίας κάθε μία από τις παρακάτω μεταβολές, οπότε η ποσότητα των mol του H_2 στις νέες ισορροπίες που θα αποκατασταθούν γίνονται, αντίστοιχα, ποσότητες n_1 , n_2 , n_3 , n_4 και n_5.
α) Προσθέτουμε 0,2 mol CO (θ = σταθερή)
β) Προσθέτουμε 0,6 mol H_2O (θ = σταθερή)
γ) Προσθέτουμε 0,5 mol CO (θ = σταθερή)
δ) Προσθέτουμε 0,6 mol H_2O και αυξάνουμε τη θερμοκρασία.
ε) Προσθέτουμε 0,5 mol CO και ελαττώνουμε τη θερμοκρασία.
Να διατάξετε τις ποσότητες n_o, n_1, n_2, n_3, n_4 και n_5 κατ' αύξουσα σειρά.

14.24. Σε κλειστό δοχείο πραγματοποιείται η αντίδραση:

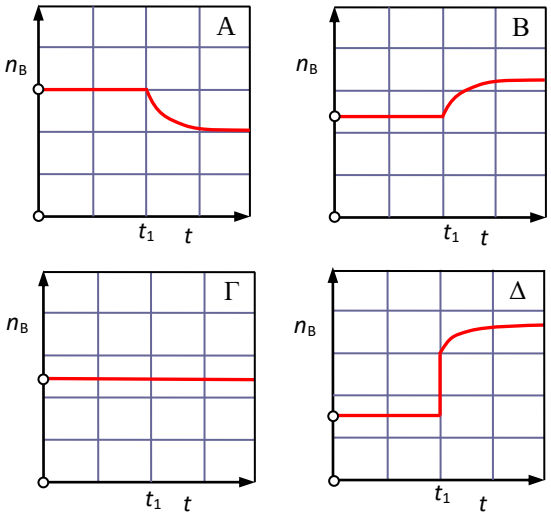
$$\lambda A(g) + \mathbf{B(s)} \rightleftharpoons 2\Gamma(g), \Delta H > 0$$

Παρατηρήθηκε ότι από την έναρξη της αντίδρασης μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας απορροφήθηκε ποσό θερμότητας q.
α) Η ισορροπία αυτή είναι ομογενής ή ετερογενής; Ποια καμπύλη του διαγράμματος που ακολουθεί αντιστοιχεί σε ποιο σώμα; Ποια η τιμή του συντελεστή λ για το σώμα Α;



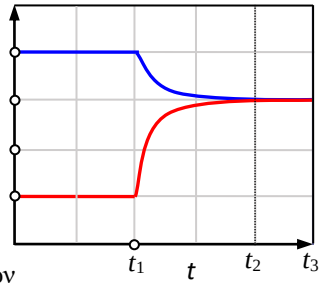
β) Πως θα μεταβληθεί η θέση της παραπάνω ισορροπίας με: i. Αύξηση της θερμοκρασίας του συστήματος, υπό σταθερό όγκο. ii. Μείωση του όγκου του δοχείου, υπό σταθερή θερμοκρασία.

14.25. Σε δοχείο εισάγεται ποσότητα A(g) που διασπάται και αποκαθίσταται η ισορροπία: $2A(g) \rightleftharpoons \mathbf{B(s)} + \Gamma(g)$. Τη χρονική στιγμή t_1 υποδιπλασιάζουμε τον όγκο του δοχείου υπό σταθερή θερμοκρασία και από τη χρονική στιγμή t_2 και μετά αποκαθίσταται νέα ισορροπία στην ίδια θερμοκρασία.
α) Ποιο από τα διαγράμματα που ακολουθούν αποδίδει τη μεταβολή των mol του σώματος B(s) σε σχέση με το χρόνο;



β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

14.26. Σε δοχείο όγκου V και στους θ^oC έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία: $2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$, $\Delta H < 0$. Τη στιγμή t_1 μεταβάλλεται ένας από τους συντελεστές της ισορροπίας, οπότε από τη στιγμή t_2 και μετά αποκαθίσταται νέα ισορροπία. Οι μεταβολές των συγκεντρώσεων των δύο αερίων εμφανίζονται στο διάγραμμα.



Να εξηγήσετε, ποιον από τους συντελεστές της χημικής ισορροπίας μεταβάλλαμε και με ποιο τρόπο.

14.27. Ποσότητα HI μεταφέρεται σε δοχείο σταθερού όγκου, που περιέχει ισομοριακή ποσότητα αέριας NH_3, οπότε αποκαθίσταται σε ορισμένη θερμοκρασία η ισορροπία:

$$NH_3(g) + HI(g) \rightleftharpoons \mathbf{NH_4I(s)}$$

α) Πώς μεταβάλλεται η θέση της χημικής ισορροπίας, αν αφαιρεθεί μικρή ποσότητα στερεού NH_4I; Θεωρούμε ότι ο όγκος που καταλαμβάνει το αέριο μίγμα στο δοχείο και η θερμοκρασία δεν μεταβάλλονται με την απομάκρυνση του στερεού NH_4I.

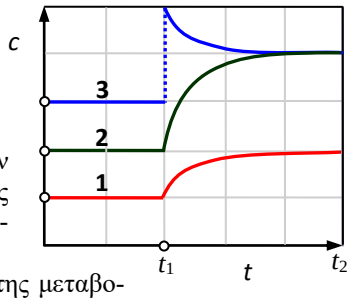
β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

14.28. Σε δοχείο έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία:

$$\mathbf{C(s)} + CO_2(g) \underset{\upsilon_2}{\overset{\upsilon_1}{\rightleftharpoons}} 2CO(g)$$

α) Με την αύξηση του όγκου του δοχείου, υπό σταθερή θερμοκρασία και μέχρι την αποκατάσταση της νέας ισορροπίας:
Α) η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά (υ_1) θα είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα προς τα αριστερά (υ_2)
Β) οι δύο αντίθετης φοράς ταχύτητες δεν θα μεταβληθούν
Γ) η ποσότητα του C(s) δεν θα μεταβληθεί
Δ) η ποσότητα C(s) αυξάνεται
β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

14.29. Σε δοχείο έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία: $A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons \Gamma(g)$, $\Delta H > 0$. Τη χρονική στιγμή t_1 μεταβάλλουμε έναν παράγοντα της ισορροπίας και από τη χρονική στιγμή t_2 και μετά αποκαθίσταται νέα ισορροπία. Οι μεταβολές των συγκεντρώσεων των 3 σωμάτων της ισορροπίας εμφανίζονται μαζί στο διάγραμμα που ακολουθεί.



α) Να εξηγήσετε το είδος της μεταβολής που έγινε τη χρονική στιγμή t_1 και να αντιστοιχήσετε τις καμπύλες συγκεντρώσεων 1, 2 και 3 με τα σώματα A(g), B(g) και Γ(g).
β) Πως θα μεταβαλλόταν η θέση της ισορροπίας: i. με αύξηση της θερμοκρασίας, υπό σταθερό όγκο και ii. με αύξηση του όγκου υπό σταθερή θερμοκρασία.

14.30. Σε δοχείο με έμβολο περιέχονται α mol PCl_5, β mol PCl_3 και γ mol Cl_2 σε κατάσταση χημικής ισορροπίας:

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g), \Delta H > 0.$$

α) Προς ποια κατεύθυνση μετατοπίζεται η ισορροπία, αν:
i. Αυξηθεί η θερμοκρασία υπό σταθερό όγκο.
ii. Αυξηθεί ο όγκος του δοχείου, με σταθερή θερμοκρασία.
β) Σε άλλο δοχείο σταθερού όγκου εισάγεται μίγμα $PCl_5(g)$, $PCl_3(g)$ και $Cl_2(g)$ υπό σταθερή θερμοκρασία. Παρατηρείται ότι η ολική πίεση στο δοχείο αυξάνεται συνεχώς μέχρι μια ορισμένη τιμή και στη συνέχεια παραμένει σταθερή. Να ερμηνεύσετε τα πειραματικά αυτά δεδομένα.

14.31. Σε δοχείο σταθερού όγκου εισάγουμε x mol A(g) και 2x mol B(g) και αποκαθίσταται η χημική ισορροπία:

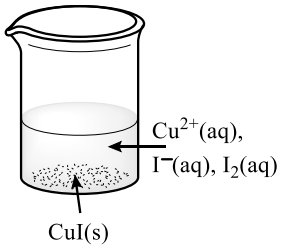
$$A(g) + B(g) \rightleftharpoons \Gamma(g)$$

Η απόδοση της αντίδρασης είναι ίση με α_1. Στο δοχείο της ισορροπίας προσθέτουμε επιπλέον x mol A(g) και αποκαθίσταται νέα ισορροπία στην ίδια θερμοκρασία. Η απόδοση της αντίδρασης είναι τώρα α_2 και ισχύει: $\alpha_2 < \alpha_1$.
α) Να συγκρίνετε τις συγκεντρώσεις του σώματος Γ(g) στην 1η και τη 2η ισορροπία. Να αιτιολογήστε την απάντησή σας.
β) Να εξηγήσετε πως είναι δυνατόν να ισχύει: $\alpha_2 < \alpha_1$.

14.32. Στη φιάλη του σχήματος έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία (1):

$$2Cu^{2+}(aq) + 4I^-(aq) \rightleftharpoons \mathbf{2CuI(s)} + I_2(aq)$$

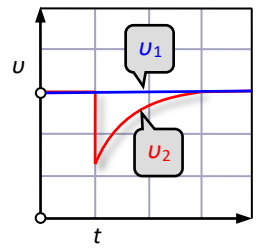
Στη φιάλη προστίθεται ποσότητα βενζολίου, C_6H_6, ένα υγρό αδιάλυτο στο νερό που σχηματίζει μία στιβάδα πάνω από την υδατική και το οποίο έχει την ιδιότητα να διαλύει επιλεκτικά μόνο το I_2 από τα συστατικά της ισορροπίας. Με την προσθήκη του C_6H_6 και την ανακίνηση της φιάλης η στιβάδα του C_6H_6 χρωματίζεται κόκκινη (λόγω μεταφοράς ποσότητας I_2 από την υδατική φάση στη βενζολική) ενώ στην υδατική φάση αποκαθίσταται νέα ισορροπία στην οποία υπάρχει:



Α) μεγαλύτερη $[Cu^{2+}(aq)]$ αλλά μικρότερη ποσότητα CuI(s)
Β) μικρότερη $[Cu^{2+}(aq)]$ αλλά η ίδια ποσότητα CuI(s)
Γ) μικρότερη $[Cu^{2+}(aq)]$ αλλά μεγαλύτερη ποσότητα CuI(s)
Δ) μεγαλύτερη $[Cu^{2+}(aq)]$ αλλά η ίδια ποσότητα CuI(s)
Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

14.33. Ποσότητα $PbI_2(s)$ προστίθεται σε φιάλη με νερό και αποκαθίσταται η ισορροπία:

$$\mathbf{PbI_2(s)} \underset{\upsilon_2}{\overset{\upsilon_1}{\rightleftharpoons}} Pb^{2+}(aq) + 2I^-(aq)$$



Οι δύο αντίθετης φοράς ταχύτητες (υ_1 και υ_2) σε σχέση με το χρόνο εμφανίζονται στο διπλανό διάγραμμα.
Τι συνέβη τη χρονική στιγμή t;
1. Μειώθηκε η θερμοκρασία του περιεχομένου της φιάλης
2. Διαλύθηκε μικρή ποσότητα $Pb(NO_3)_2$
3. Απομακρύνθηκε μικρή ποσότητα $PbI_2(s)$
4. Προστέθηκε μικρή ποσότητα επιπλέον νερού στη φιάλη
Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

14.34. Σε δοχείο σταθερού όγκου που βρίσκεται σε περιβάλλον σταθερής θερμοκρασίας έχουν αποκατασταθεί οι χημικές ισορροπίες (1), (2) και (3) που ακολουθούν.

$$A(g) + B(g) \rightleftharpoons \Gamma(g) \quad (1)$$
$$A(g) + E(g) \rightleftharpoons \Delta(g) \quad (2)$$
$$Z(g) \rightleftharpoons \mathbf{\Sigma(s)} + B(g) \quad (3)$$

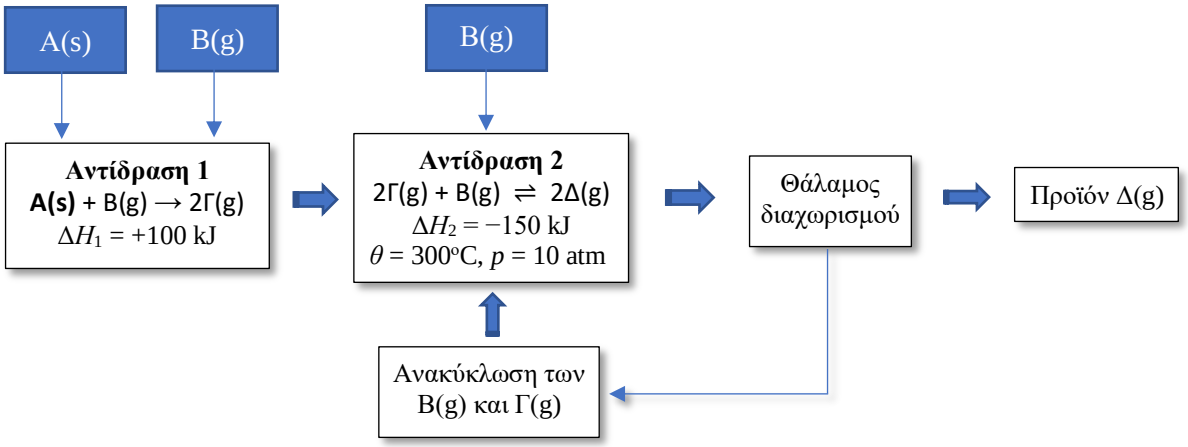
Στο δοχείο προσθέτουμε ποσότητα E(g), χωρίς μεταβολή της θερμοκρασίας και με την πάροδο του χρόνου αποκαθίστανται και πάλι οι παραπάνω ισορροπίες. Να εξηγήσετε πως θα μεταβληθεί (αύξηση, μείωση, καμία μεταβολή) η ποσότητα του Σ(s) με την προσθήκη της ποσότητας του E(g).

14.35. Σε μία σειρά πειραμάτων 1 mol $N_2(g)$ και 3 mol $H_2(g)$ εισάγονται σε διαφορετικά δοχεία και αποκαθίσταται η χημική ισορροπία: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$. Η ισορροπία στα διάφορα πειράματα έχει αποκατασταθεί σε διαφορετικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και σε κάθε περίπτωση μετράμε την %w/w περιεκτικότητα του μίγματος ισορροπίας σε NH_3. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

	Πίεση (σε atm)		
Θερμοκρασία (σε °C)	300 atm	400 atm	500 atm
400	48% NH_3	55% NH_3	61% w/w σε NH_3
500	26% NH_3	32% NH_3	38% w/w σε NH_3
600	13% NH_3	17% NH_3	21% w/w σε NH_3

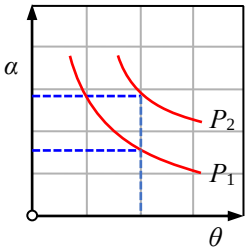
α) Από τα δεδομένα του πίνακα να σημειώσετε τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίες που ευνοούν περισσότερο την απόδοση σχηματισμού της NH_3.
β) Να εξηγήσετε αν η αντίδραση της παρασκευής της NH_3 είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη.
γ) Να εξηγήσετε γιατί η αύξηση της πίεσης οδηγεί στην παραγωγή μεγαλύτερης ποσότητας NH_3.
δ) Να εξηγήσετε την επίπτωση της αύξησης της θερμοκρασίας (υπό σταθερή πίεση), i. στο χρόνο αποκατάστασης της χημικής ισορροπίας, ii. στην απόδοση παραγωγής της NH_3.

14.36. Μία δοκιμαστική βιομηχανική διαδικασία περιλαμβάνει τα στάδια που περιγράφονται στο διάγραμμα που ακολουθεί.



α) Να χαρακτηρίσετε τις αντιδράσεις (1) και (2) ως εξώθερμες ή ενδόθερμες.
β) i. Να αναφέρετε πως με βάση το αντιδρών A(s) μπορούμε να αυξήσουμε την ταχύτητα της αντίδρασης (1). ii. Πως θα μεταβληθεί (αύξηση, μείωση, καμία μεταβολή) η ταχύτητα της αντίδρασης (1) αν αυξήσουμε τη θερμοκρασία;
γ) Αυξάνουμε τη θερμοκρασία στον αντιδραστήρα που διεξάγεται η αντίδραση (2), χωρίς μεταβολή του όγκου. Πώς θα μεταβληθούν (αύξηση, μείωση, καμία μεταβολή), i. οι δύο αντίθετης φοράς ταχύτητες (υ_1 και υ_2) και ii. η ποσότητα του προϊόντος Δ(g) στη νέα χημική ισορροπία σε σχέση με την αρχική;
δ) Μειώνουμε την πίεση στον αντιδραστήρα της αντίδρασης (2) με μεταβολή του όγκου και χωρίς μεταβολή της θερμοκρασίας. Πώς θα μεταβληθούν (αύξηση, μείωση, καμία μεταβολή), i. οι δύο αντίθετης φοράς ταχύτητες (υ_1 και υ_2) και ii. η ποσότητα του προϊόντος Δ(g) στη νέα χημική ισορροπία σε σχέση με την αρχική;

14.37. Σε δοχείο μεταβλητού όγκου πραγματοποιείται η χημική ισορροπία: $2A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2\Gamma(g)$.
Στο διπλανό διάγραμμα δίνονται δύο γραφικές παραστάσεις της απόδοσης α σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία θ σε δύο διαφορετικές τιμές πίεσης P_1 και P_2.



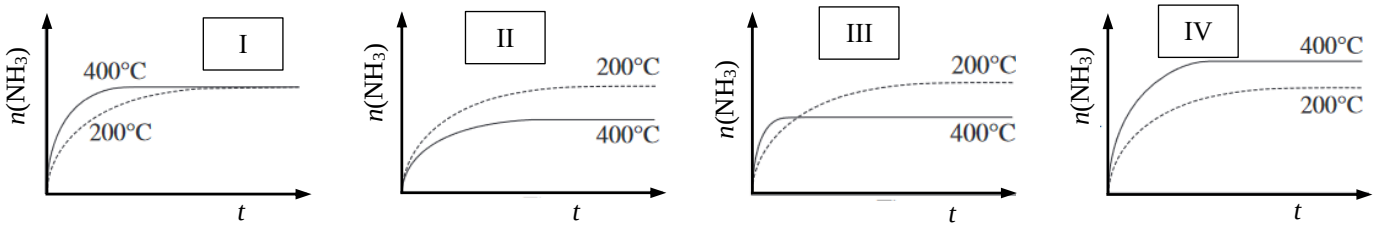
α) Να εξηγήσετε αν η αντίδραση είναι εξώθερμη ή ενδόθερμη.
β) Να εξηγήσετε ποια από τις δύο πιέσεις P_1, P_2 είναι μεγαλύτερη. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2022]

14.38. Σε δοχείο σταθερού όγκου έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία:
$A(g) + B(s) \rightleftharpoons \Gamma(g)$,
στην οποία συνυπάρχουν 0,1 mol A(g), 0,1 mol B(s) και 0,1 mol Γ(g). Η πίεση στο δοχείο είναι ίση με P. Πόσα επιπλέον mol A(g) πρέπει να προστεθούν στο δοχείο της ισορροπίας ώστε στη νέα χημική ισορροπία που θα αποκατασταθεί, στην ίδια θερμοκρασία, η πίεση στο δοχείο να γίνει ίση με $2P$;

14.39. Σε δοχείο εισάγονται ποσότητες $N_2(g)$ και $H_2(g)$ που αντιδρούν υπό σταθερή θερμοκρασία 200°C και υπό σταθερή πίεση 100 atm, οπότε με την πάροδο του χρόνου αποκαθίσταται η χημική ισορροπία:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3,\ \Delta H < 0$$

α) Ποιο από τα παρακάτω διαγράμματα I, II, III ή IV θα αποδίδει την ποσότητα της σχηματιζόμενης $NH_3(g)$ σε σχέση με το χρόνο, με τις ίδιες αρχικές ποσότητες $N_2(g)$ και $H_2(g)$ που αντιδρούν σε σταθερή θερμοκρασία 400°C και σταθερή πίεση 100 atm συγκριτικά με την ποσότητα της $NH_3(g)$ που σχηματίζεται σε σταθερή θερμοκρασία 200°C υπό σταθερή πίεση 100 atm;



β) Να αιτιολογήσετε πλήρως την επιλογή σας.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Χημεία και… τέρατα: «Οι κότες με τα… λεπτά αυγά!»



Είναι γνωστό ότι τα κοτόπουλα δεν ιδρώνουν και για το λόγο αυτό όταν ζεσταίνονται λαχανιάζουν. Αυτό το κοινότυπο φαινόμενο έχει όμως μία σημαντική επίπτωση στους παραγωγούς αυγών. Όταν κάνει ζέστη οι κότες γεννούν αυγά με πολύ λεπτά τσόφλια τα οποία σπάζουν εύκολα. Όσο και αν από πρώτη άποψη το φαινόμενο αυτό φαίνεται περίεργο, είναι στην ουσία μία επίπτωση της αρχής Le Chatelier στο γνωστό σύστημα της χημικής ισορροπίας των ανθρακικών ιόντων σε υδατικά διαλύματα:

$$CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(aq) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq) \quad (1)$$

$$H_2CO_3(aq) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + H_3O^+(aq) \quad (2)$$

$$HCO_3^-(aq) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons CO_3^{2-}(aq) + H_3O^+(aq) \quad (3)$$

$$CO_3^{2-}(aq) + Ca^{2+}(aq) \rightleftharpoons \mathbf{CaCO_3(s)} \quad (4)$$

Όταν οι κότες λαχανιάζουν οι ισορροπίες (1) - (4) διαταράσσονται από την γρήγορη αποβολή $CO_2(g)$ και μετακινούνται όλες προς τα αριστερά με αποτέλεσμα τη μικρότερη παραγωγή $CaCO_3(s)$ από το οποίο αποτελούνται τα τσόφλια. Τελικά, τα αυγά που γεννιώνται διαθέτουν λεπτότερα τσόφλια. Ο Ted Odom απόφοιτος του Πανεπιστημίου του Illinois βρήκε μια πολύ απλή λύση στο πρόβλημα: Έδωσε ανθρακούχο νερό στις κότες! Τώρα, όλες οι ισορροπίες οδεύουν προς την αντίθετη κατεύθυνση και τελικά προκύπτουν αυγά με πιο σκληρά τσόφλια. Επιπλέον, το ανθρακούχο νερό φαίνεται να άρεσε πολύ στις κότες και το πρόβλημα λύθηκε οριστικά. Το μόνο αναπάντητο ερώτημα που έμεινε είναι αν η κότα έκανε το αυγό ή το αυγό την κότα…

[David B. Brown, John A. MacKay III, *Journal of Chemical Education*, 1983, 60(3), σελ. 198]



ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 14

Στις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής 1-5, να σημειώσετε απλά τη σωστή απάντηση.

1. Σε ποιες συνθήκες ευνοείται περισσότερο η διάσπαση του $CaCO_3(s)$, σύμφωνα με την εξίσωση που ακολουθεί;

$$\mathbf{CaCO_3(s)} \rightleftharpoons \mathbf{CaO(s)} + CO_2(g),\ \Delta H^o = 178\ kJ$$

Α) $\theta = 1000^oC$, $P = 1$ atm Β) $\theta = 100^oC$, $P = 10$ atm
Γ) $\theta = 25^oC$, $P = 10$ atm Δ) $\theta = 25^oC$, $P = 1$ atm

2. Σε δύο δοχεία σταθερού όγκου βρίσκονται σε ισορροπία $CO_2(g)$, C(s) και CO(g), σύμφωνα με την αντίδραση:

$$CO_2(g) + \mathbf{C(s)} \rightleftharpoons 2CO(g)$$

Στο πρώτο δοχείο προσθέτουμε CO(g) και C(s), ενώ στο δεύτερο προσθέτουμε $CO_2(g)$ και CO(g).
Α) Και στα δύο δοχεία η χημική ισορροπία θα μετατοπιστεί οπωσδήποτε προς τα δεξιά
Β) Και στα δύο δοχεία η χημική ισορροπία θα μετατοπιστεί οπωσδήποτε προς τα αριστερά
Γ) Σε κανένα από τα δύο δοχεία δεν επαρκούν τα δεδομένα προκειμένου να αποφανθούμε προς τα πού θα μετατοπιστεί η χημική ισορροπία
Δ) Στο πρώτο δοχείο η χημική ισορροπία θα μετατοπιστεί οπωσδήποτε προς τα αριστερά, ενώ στο δεύτερο δεν επαρκούν τα δεδομένα για να αποφανθούμε

[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

3. Σε δοχείο εισάγονται 1 mol C(s) και 1 mol $CO_2(g)$ και με την πάροδο του χρόνου αποκαθίσταται η χημική ισορροπία: $\mathbf{C(s)} + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$, $\Delta H > 0$. Ποια από τις μεταβολές που ακολουθούν θα έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του χρόνου αποκατάστασης της ισορροπίας **χωρίς** μεταβολές στις ποσότητες των τριών συστατικών στην ισορροπία;
Α) Η αύξηση της θερμοκρασίας
Β) Η μείωση της θερμοκρασίας
Γ) Η αύξηση του όγκου του δοχείου της αντίδρασης
Δ) Η αύξηση της επιφάνειας επαφής του C(s)

4. Σε δοχείο έχει αποκατασταθεί η ισορροπία:

$$4HBr(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2H_2O(g) + 2Br_2(g),\ \Delta H = -276\ kJ$$

Ποια από τις ενέργειες που ακολουθούν θα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ποσότητας των υδρατμών;
Α) Η προσθήκη καταλύτη
Β) Η μεταφορά του μίγματος της ισορροπίας σε δοχείο μεγαλύτερου όγκου, υπό σταθερή θερμοκρασία
Γ) Η μείωση της πίεσης, υπό σταθερή θερμοκρασία
Δ) Η απομάκρυνση ποσότητας Br_2 από το δοχείο της ισορροπίας
Ε) Η αύξηση της θερμοκρασίας, υπό σταθερή πίεση

5. Σε δοχείο όγκου V περιέχονται σε ισορροπία x mol N_2, y mol O_2 και ω mol NO, σε θερμοκρασία T, σύμφωνα με την εξίσωση: $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$. Αν αφαιρέσουμε κάποια ποσότητα NO από το δοχείο, μετά την αποκατάσταση της νέας ισορροπίας, στο δοχείο θα περιέχονται α mol N_2, β mol O_2 και γ mol NO. Μεταξύ των αριθμών x, y, ω και α, β, γ θα ισχύουν οι σχέσεις:
Α) $\alpha < x,\ \beta < y,\ \gamma < \omega$ Β) $\alpha > x,\ \beta > y,\ \gamma < \omega$
Γ) $\alpha = x,\ \beta = y,\ \gamma < \omega$ Δ) $\alpha < x,\ \beta < y,\ \gamma = \omega$
Ε) $\alpha < x,\ \beta < y,\ \gamma > \omega$

6. Σε δοχείο σταθερού όγκου έχει αποκατασταθεί η ισορροπία που ακολουθεί:

$$2CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2CO_2(g),\ \Delta H < 0$$

Στο δοχείο της ισορροπίας προστίθεται επιπλέον ποσότητα CO_2 και αποκαθίσταται νέα ισορροπία στον ίδιο όγκο και στην ίδια θερμοκρασία. Σε σχέση με την αρχική ισορροπία, πως θα μεταβληθούν οι δύο αντίθετης φοράς ταχύτητες στη νέα ισορροπία;

	Αντίδραση προς →	Αντίδραση προς ←
Α)	Θα αυξηθεί	Θα αυξηθεί
Β)	Δε θα μεταβληθεί	Θα αυξηθεί
Γ)	Θα μειωθεί	Θα αυξηθεί
Δ)	Δε θα μεταβληθεί	Δε θα μεταβληθεί

7. Έστω η χημική ισορροπία που ακολουθεί,

$$CH_3OH(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g) + H_2O(\ell)$$

η οποία πραγματοποιείται σε σταθερή θερμοκρασία 80 °C. Να εξηγήσετε πώς θα μεταβληθεί (θα αυξηθεί/θα μειωθεί/θα παραμείνει σταθερή) η ποσότητα του H_2 αν αυξήσουμε τον όγκο του δοχείου. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2023]

.....

.....

.....

.....

.....

8. Σε υδατικό διάλυμα έχει αποκατασταθεί η ισορροπία:

$$Cu(H_2O)_6^{2+}(aq) + 4Cl^-(aq) \rightleftharpoons CuCl_4^{2-}(aq) + 6H_2O(\ell)$$
(μπλε) (κίτρινο)

α) Να εξηγήσετε γιατί το κίτρινο χρώμα του διαλύματος ενισχύεται με την διάλυση ποσότητας NaCl(s), χωρίς μεταβολή στον όγκο του διαλύματος και χωρίς μεταβολή της θερμοκρασίας. Το NaCl στα υδατικά διαλύματα διίσταται πλήρως σε Na^+ και Cl^-.
β) Με θέρμανση του διαλύματος της παραπάνω ισορροπίας το χρώμα του διαλύματος μετατρέπεται σε μπλε. Να εξηγήσετε αν η αντίδραση προς τα δεξιά είναι εξώθερμη ή ενδόθερμη.

.....

.....

.....

.....

.....

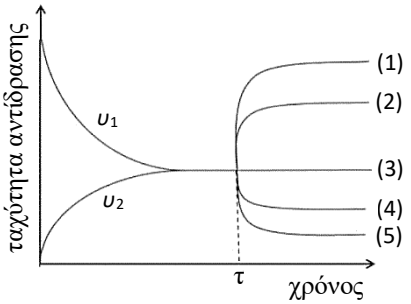
.....

.....

9. Σε ένα κλειστό δοχείο αποκαθίσταται η ακόλουθη ισορροπία:

$$H_2(g) + I_2(g) \underset{\upsilon_2}{\overset{\upsilon_1}{\rightleftharpoons}} 2HI(g)$$

όπου υ_1, υ_2 οι ταχύτητες των δύο αντιθέτων πορειών. Στο ακόλουθο διάγραμμα δίνονται οι μεταβολές των υ_1, υ_2 με το χρόνο. Τη χρονική στιγμή τ προστίθεται στο σύστημα κατάλληλος καταλύτης, οπότε η μεταβολή της υ_1 ακολουθεί την καμπύλη (2).



α) Να εξηγήσετε ποια από τις καμπύλες (1), (2), (3), (4) και (5) θα ακολουθήσει η υ_2. Αν στο ίδιο σύστημα τη χρονική στιγμή τ, αντί για την προσθήκη καταλύτη μεταβληθεί ο όγκος του δοχείου, τότε η υ_1 ακολουθεί την καμπύλη (4).
β) Να εξηγήσετε ποια καμπύλη θα ακολουθήσει η υ_2.
γ) Να εξηγήσετε αν αυξήθηκε ή μειώθηκε ο όγκος του δοχείου. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

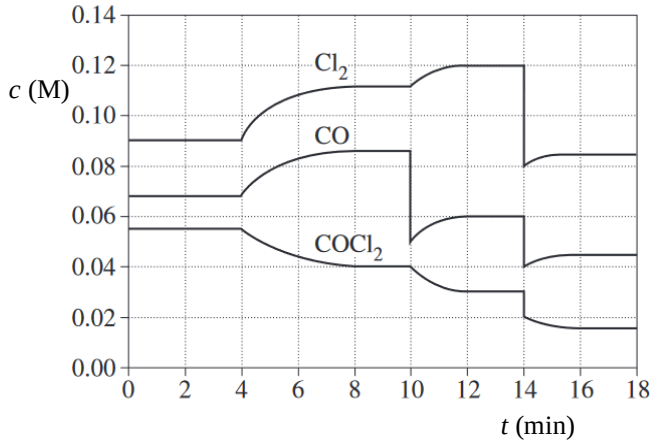
.....

.....

.....

.....

10. Σε κλειστό δοχείο έχει αποκατασταθεί η ισορροπία: $CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$, $\Delta H = -110$ kJ.
Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης των σωμάτων που μετέχουν στην ισορροπία σε συνάρτηση με το χρόνο.



Οι παράγοντες της ισορροπίας που μεταβάλλονται τις χρονικές στιγμές t_1 = 4 min, t_2 = 10 min και t_3 = 14 min αντίστοιχα, είναι:
Α) t_1: ελάττωση θερμοκρασίας, t_2: προσθήκη αερίου CO, t_3: ελάττωση όγκου δοχείου
Β) t_1: αύξηση θερμοκρασίας, t_2: απομάκρυνση αερίου CO, t_3: αύξηση όγκου δοχείου
Γ) t_1: προσθήκη αερίου $COCl_2$, t_2: προσθήκη αερίου CO, t_3: αύξηση όγκου δοχείου
Δ) t_1: αύξηση θερμοκρασίας, t_2: προσθήκη αερίου CO, t_3: αύξηση όγκου δοχείου

[Π.Μ.Δ.Χ.]

……

……

……

11. Το θειικό οξύ (H_2SO_4) είναι η χημική ένωση που παρασκευάζεται βιομηχανικά σε μεγαλύτερη ποσότητα παγκοσμίως. Η μέθοδος επαφής είναι η κυριότερη βιομηχανική μέθοδος παραγωγής του. Η πρώτη από τις αντιδράσεις που περιλαμβάνει η μέθοδος αυτή είναι η καύση του θείου, σύμφωνα με την αντίδραση:

$$\mathbf{S(s)} + O_2(g) \rightleftharpoons SO_2(g),\ \Delta H = -297 \text{ kJ}$$

α) Θεωρώντας τις ίδιες αρχικές ποσότητες αντιδρώντων, να επιλέξετε σε ποια από τις ακόλουθες θερμοκρασίες η αντίδραση θα έχει μεγαλύτερη απόδοση, αιτιολογώντας την απάντησή σας.

$\theta_1 = 25^oC$, $\theta_2 = 200^oC$, $\theta_3 = 1000^oC$

Η δεύτερη αντίδραση που περιλαμβάνει η μέθοδος επαφής είναι η οξείδωση του SO_2, παρουσία $V_2O_5(s)$ ως καταλύτη, σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

β) Να εξηγήσετε αν η κατάλυση είναι ομογενής ή ετερογενής.
γ) Να εξηγήσετε την επίδραση του καταλύτη στο χρόνο αποκατάστασης της ισορροπίας καθώς και στη θέση της ισορροπίας.

[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

……

……

……

……

……

……

12. Σε αέρια φάση μελετάμε την αντίδραση του νιτρυλοχλωρίδιο (NO_2Cl) με το μονοξείδιο του αζώτου (NO) σύμφωνα με την αντίδραση:

$NO_2Cl(g) + NO(g) \rightleftharpoons NOCl(g) + NO_2(g)$ (1)

Στην πραγματικότητα η ισορροπία (1) περιπλέκεται καθώς το παραγόμενο $NO_2(g)$ παράγει $N_2O_4(g)$ σύμφωνα με την αντίδραση (2):

$2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$ (2)

Σε δοχείο εισάγονται ποσότητες $NO_2Cl(g)$ και NO(g) και αποκαθίστανται οι ισορροπίες (1) και (2) στους 320 K. Μετά την αποκατάσταση των δύο ισορροπιών διπλασιάζουμε τον όγκο του δοχείου χωρίς μεταβολή της θερμοκρασίας. Να εξετάσετε:

α) Πως θα μεταβληθούν τα mol του NOCl(g) στη νέα ισορροπία σε σχέση με την αρχική (αύξηση, μείωση, καμία μεταβολή).

β) Πως θα μεταβληθεί η συγκέντρωση του N_2O_4 στη νέα ισορροπία σε σχέση με την αρχική (αύξηση, μείωση, καμία μεταβολή).

……

……

……

……

……

……

……

13. Σε δοχείο σταθερού όγκου έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία:

$\mathbf{A(s)} + B(g) \rightleftharpoons \Gamma(g)$,

στην οποία συνυπάρχουν 0,5 mol A(s), 1 mol B(g) και 1 mol Γ(g). Από το δοχείο της ισορροπίας απομακρύνονται κατάλληλα 0,5 mol Γ(g) και αποκαθίσταται νέα χημική ισορροπία, στην ίδια θερμοκρασία, στην οποία οι συγκεντρώσεις των αερίων B(g) και Γ(g) είναι ίσες. Να υπολογιστούν οι ποσότητες (σε mol) όλων των σωμάτων στη νέα ισορροπία.

……

……

……

……

……

……

……

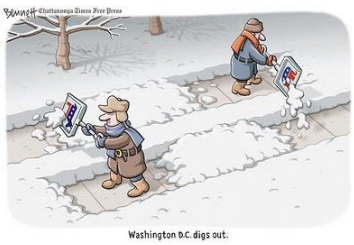
……

……

……

……

……



ΚΕΦΑΛΑΙΟ
15
Χημική Ισορροπία - Σταθερά Χημικής Ισορροπίας

ΘΕΜΑΤΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Νόμος χημικής ισορροπίας

Δύο Νορβηγοί χημικοί, ο Cato Maximilian Gulberg και ο Peter Waage διεξήγαγαν πολλά πειράματα σε πολλές χημικές ισορροπίες στα μέσα του 19ου αιώνα. Μέχρι το 1864, είχαν προτείνει τη μαθηματική έκφραση της συνθήκης της χημικής ισορροπίας που τον ανέφεραν ως νόμος δράσης των μαζών. Αναλύοντας τα αποτελέσματα των πειραμάτων τους παρατήρησαν ότι στην κατάσταση χημικής ισορροπίας, ο λόγος των συγκεντρώσεων είναι σταθερός, ανεξάρτητα από το συνδυασμό των αρχικών συγκεντρώσεων.



Ο Cato Maximilian Gulberg (1836-1902) και ο Peter Waage (1833-1900) είχαν μεγάλο ενδιαφέρον για τη χημεία. Αλλά είχαν και ένα άλλο κοινό σημείο: Ήταν κουνιάδοι!

Έστω ότι σε μία σειρά δοχείων που βρίσκονται υπό σταθερή θερμοκρασία θ^oC εισάγουμε διαφορετικές ποσότητες H_2 και I_2 και σε όλα τα δοχεία αποκαθίσταται η ισορροπία:

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

Παρατηρούμε ότι οι ποσότητες αντιδρώντων και προϊόντων που συνυπάρχουν σε κάθε δοχείο στη χημική ισορροπία είναι, γενικά, διαφορετικές και εξαρτώνται τις αρχικές ποσότητες των αντιδρώντων που είχαμε βάλει στο κάθε δοχείο. Αν όμως υπολογίσουμε το λόγο $\frac{[HI]^2}{[H_2]\cdot[I_2]}$ σε καθένα από τα δοχεία στη χημική ισορροπία θα δούμε ότι έχει την ίδια τιμή σε όλα τα δοχεία, στην ίδια θερμοκρασία. Έτσι, η τιμή του παραπάνω λόγου αναφέρεται ως σταθερά χημική ισορροπίας και συμβολίζεται ως K_c. Δηλαδή:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2]\cdot[I_2]}$$

Η σταθερά K_c για μία συγκεκριμένη ισορροπία εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία, και είναι **ανεξάρτητη** από τις αρχικές συγκεντρώσεις των αντιδρώντων.

Σε μία αντίδραση της γενικής μορφής:

$$\alpha A(g) + \beta B(g) \rightleftharpoons \gamma \Gamma(g) + \delta \Delta(g),$$

στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας, ισχύει η σχέση:

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

Η σχέση αυτή που συνδέει τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων σε ένα σύστημα χημικής ισορροπίας αναφέρεται ως **νόμος της χημικής ισορροπίας.**

Η τιμή της σταθεράς χημικής ισορροπίας K_c μιας ισορροπίας σε μία ορισμένη θερμοκρασία αποτελεί μέτρο της απόδοσης της αντίδρασης, καθώς όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της K_c τόσο η απόδοση της αντίδρασης είναι μεγαλύτερη. Ας δούμε μερικά παραδείγματα.

α) $2O_3(g) \rightleftharpoons 3O_2(g)$, $K_c = 10^{55}$. Στην ισορροπία αυτή η πολύ μεγάλη τιμή της K_c δείχνει ότι η αντίδραση είναι πρακτικά πλήρως μετατοπισμένη προς τα δεξιά (πρακτικά μονόδρομη, $\alpha \approx 1$).

β) $2HF \rightleftharpoons H_2 + F_2$, $K_c = 10^{-13}$. Η πολύ μικρή τιμή της K_c δείχνει ότι η αντίδραση ελάχιστα εξελίσσεται προς τα δεξιά, με άλλα λόγια $\alpha \approx 0$.

γ) $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$, $K_c = 10$. Στην ισορροπία, η K_c έχει μία «μέση» τιμή και αυτή συνυπάρχουν σημαντικές ποσότητες και από τα τρία σώματα που απαρτίζουν τη χημική ισορροπία. Η απόδοση παίρνει τιμές μεταξύ 0 και 1, δηλαδή: $0 < \alpha < 1$.

2. Κινητική απόδειξη του νόμου της χημικής ισορροπίας

α) Για απλές αντιδράσεις

Έστω η χημική ισορροπία: $2A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2\Gamma(g)$, για την οποία γνωρίζουμε ότι η αντίδραση προς τα δεξιά και η αντίδραση προς τα αριστερά γίνονται σε ένα στάδιο, είναι δηλαδή απλές αντιδράσεις. Για την ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά (υ_1) και την ταχύτητα προς τα αριστερά (υ_2) θα ισχύουν:

$$\upsilon_1 = k_1\cdot[A]^2\cdot[B],\ \upsilon_2 = k_2\cdot[\Gamma]^2$$

Στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας θα ισχύει: $\upsilon_1 = \upsilon_2$ και επομένως:

$$k_1\cdot[A]^2\cdot[B] = k_2\cdot[\Gamma]^2$$

Τελικά θα ισχύει: $\boxed{\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\Gamma]^2}{[A]^2\cdot[B]} = K_c}$ (νόμος χημικής ισορροπίας)

Πρώτος ο van't Hoff συνέδεσε τις ταχύτητες των δύο αντίστροφης φοράς αντιδράσεων με το νόμο της χημική ισορροπίας. Λίγα χρόνια νωρίτερα πίστευαν ακόμη ότι στην κατάσταση της ισορροπίας οι δύο ταχύτητες μηδενίζονται!

β) Για πολύπλοκες αντιδράσεις

Αν πάρουμε την παραπάνω αντίδραση, $2A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2\Gamma(g)$, με τη θεώρηση όμως τώρα ότι είναι πολύπλοκη, δηλαδή γίνεται σε περισσότερα ενδιάμεσα στάδια. Έστω ότι για την αντίδραση αυτή προτείνεται ο μηχανισμός που ακολουθεί:

Στάδιο 1: $A(g) + B(g) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \Gamma(g) + E(g)$ (k_1 η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης προς τα δεξιά και k_{-1} η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης προς τ' αριστερά)

Στάδιο 2: $A(g) + E(g) \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} \Gamma(g)$ (k_2 η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης προς τα δεξιά και k_{-2} η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης προς τ' αριστερά)

Με βάση το νόμο της χημικής ισορροπίας για κάθε στάδιο, έχουμε:

$$\frac{[\Gamma]\cdot[E]}{[A]\cdot[B]} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K_{c1}\ (1)\ \text{και}\ \frac{[\Gamma]}{[A]\cdot[E]} = \frac{k_2}{k_{-2}} = K_{c2}\ (2)$$

Με πολλαπλασιασμό των (1) και (2) κατά μέλη προκύπτει:

$$\frac{[\Gamma]^2}{[A]^2\cdot[B]} = \frac{k_1}{k_{-1}}\cdot\frac{k_2}{k_{-2}} = K_{c1}\cdot K_{c2} = K_c$$

Επομένως και στην περίπτωση πολύπλοκης αντίδρασης π.χ. της μορφής,

$$2A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2\Gamma(g)$$

ο νόμος της χημικής ισορροπίας θα δίνεται από τη σχέση: $\boxed{\frac{[\Gamma]^2}{[A]^2\cdot[B]} = K_c}$

Ακόμη και αν μηχανισμός της αντίδρασης ήταν διαφορετικός, ο νόμος της χημικής ισορροπίας θα ήταν ο ίδιος!

3. Παραδείγματα του νόμου της χημικής ισορροπίας - Μονάδες της K_c

Ας δούμε μερικά παραδείγματα εκφράσεων του νόμου χημικής ισορροπίας στα οποία όλα τα σώματα, αντιδρώντα και προϊόντα, είναι αέρια:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g),\ K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2]\cdot[H_2]^3} \quad (1)$$

$$CO(g) + 2H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g),\ K_c = \frac{[CH_3OH]}{[H_2]^2\cdot[CO]} \quad (2)$$

$$SO_2(g) + NO_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g) + NO(g),\ K_c = \frac{[SO_3]\cdot[NO]}{[SO_2]\cdot[NO_2]} \quad (3)$$

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g),\ K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2\cdot[O_2]} \quad (4)$$

Η ερώτηση της ημέρας: Ποια η μονάδα της K_c στην εξίσωση (4);

Παρατηρείστε την ισορροπία (3). Η K_c είναι καθαρός αριθμός, δεν έχει μονάδες, καθώς οι μονάδες συγκέντρωσης στον αριθμητή και παρανομαστή απλοποιούνται. Αυτό, όμως, δεν είναι γενικό συμπέρασμα. Από την εξίσωση (2) για παράδειγμα, προκύπτει ότι η K_c έχει μονάδα το M^{-2} ($L^2\cdot mol^{-2}$). Τέλος, από την εξίσωση (1) προκύπτει ότι η μονάδα της K_c της ισορροπίας αυτής είναι M^{-2} ($L^2\cdot mol^{-2}$).

Παρά τη θεωρητική αναφορά στις μονάδες, στα προβλήματα θα χρησιμοποιούμε μόνο την αριθμητική τιμή της K_c. Πάντως, για λόγους που εκφεύγουν από τα πλαίσια του βιβλίου, στη θερμοδυναμική η σταθερά K_c δεν έχει μονάδες, έτσι κι αλλιώς.

Γενικά, λοιπόν, οι μονάδες της K_c είναι μεταβλητές και εξαρτώνται από την κάθε χημική ισορροπία.

Στις περιπτώσεις ισορροπιών που συμμετέχουν στερεά και αέρια, η συγκέντρωση του στερεού παραλείπεται από την έκφραση της K_c, καθώς αυτή είναι ανεξάρτητη από την ποσότητά του. Έτσι, π.χ.:

$$\mathbf{CaCO_3(s)} \rightleftharpoons \mathbf{CaO(s)} + CO_2(g),\ K_c = [CO_2]$$

$$\mathbf{Fe_3O_4(s)} + 4H_2(g) \rightleftharpoons 3\mathbf{Fe(s)} + 4H_2O(g),\ K_c = \frac{[H_2O]^4}{[H_2]^4}$$

Οι συγκεντρώσεις των στερεών ΔΕΝ αλλάζουν κατά τη διάρκεια μιας αντίδρασης, καθώς οι πυκνότητές τους είναι καθορισμένες. Για το λόγο αυτό δεν επηρεάζουν τη θέση της ισορροπίας!

Ανάλογο φαινόμενο παρατηρείται και σε περιπτώσεις στις οποίες συμμετέχουν υγρά και αέρια:

$$\mathbf{PCl_5(\ell)} \rightleftharpoons \mathbf{PCl_3(\ell)} + Cl_2(g),\ K_c = [Cl_2] \qquad 2\mathbf{HgO(s)} \rightleftharpoons 2\mathbf{Hg(\ell)} + O_2(g),\ K_c = [O_2]$$

$$\mathbf{PbO(s)} + CO(g) \rightleftharpoons \mathbf{Pb(\ell)} + CO_2(g),\ K_c = \frac{[CO_2]}{[CO]}$$

Για τις αντιδράσεις σε κλειστό δοχείο στις οποίες συμμετέχουν διαλυμένες ουσίες αλλά και αέρια, τα αέρια συμμετέχουν στην έκφραση της σταθεράς ισορροπίας μέσω της πίεσης. Π.χ. για την ισορροπία, $CO_2(g) + OH^-(aq) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq)$, η έκφραση της σταθεράς ισορροπίας είναι:

$$K = \frac{[HCO_3^-]}{P_{CO_2}\cdot[OH^-]}$$

Με τέτοιες ισορροπίες δεν θα ασχοληθούμε.

Σε περιπτώσεις αντιδράσεων που διεξάγονται σε υδατική φάση, π.χ. οι ιοντισμοί των οξέων, η συγκέντρωση του νερού θεωρείται σταθερή και ενσωματώνεται στην τιμή της σταθεράς K_c, δημιουργώντας μία νέα σταθερά, τη σταθερά ιοντισμού του οξέος (K_a). Π.χ. για την ιοντική ισορροπία:

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

$$K_c = \frac{[CH_3COO^-]\cdot[H_3O^+]}{[CH_3COOH]\cdot[H_2O]},\ K_a = \frac{[CH_3COO^-]\cdot[H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

όπου $K_a = K_c\cdot[H_2O]$

Με τέτοιες «ιοντικές» ισορροπίες θα ασχοληθούμε στο επόμενο κεφάλαιο.

Μία χημική εξίσωση ισορροπίας μπορεί να γραφεί με διάφορους τρόπους. Η τιμή της K_c εξαρτάται από τον τρόπο με τον οποίο γράφεται η εξίσωση αυτή. Ας δούμε την εφαρμογή που ακολουθεί.

Εφαρμογή 1

Αν η σταθερά K_c της ισορροπίας: $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$ έχει τιμή ίση με 4, ποια η τιμή της σταθεράς K_c για τις παρακάτω ισορροπίες, στην ίδια θερμοκρασία:

α) $2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g) + O_2(g)$

β) $SO_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g)$

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g),\ K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2 \cdot [O_2]} = 4 \quad (1)$$

$$2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g) + O_2(g),\ K_c' = \frac{[SO_2]^2 \cdot [O_2]}{[SO_3]^2} \quad (2)$$

Συγκρίνοντας τις K_c και K_c', προκύπτει: $K_c' = \frac{1}{K_c} = \frac{1}{4}$

$$SO_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g),\ K_c'' = \frac{[SO_3]}{[SO_2] \cdot [O_2]^{1/2}} \quad (3)$$

Συγκρίνοντας τις εξισώσεις (1) και (3), προκύπτει: $K_c'' = \sqrt{K_c} = 2$

Αν υποδιπλασιάσουμε τους συντελεστές στην αναγραφή της εξίσωσης μιας χημικής ισορροπίας η τιμή της K_c θα είναι η τετραγωνική ρίζα της παλιάς!
Επίσης, αν διπλασιάσουμε τους συντελεστές στην αναγραφή της εξίσωσης μιας χημικής ισορροπίας η τιμή της K_c θα γίνει το τετράγωνο της προηγούμενης!

4. Επίδραση ενός καταλύτη στη σταθερά (K_c) μιας χημικής ισορροπίας

Η προσθήκη καταλύτη σε μία χημική ισορροπία επιταχύνει την αντίδραση το ίδιο προς τα δεξιά και προς τα αριστερά με αποτέλεσμα οι ποσότητες των αντιδρώντων και των προϊόντων να παραμένουν αμετάβλητες. Απλά, με την προσθήκη καταλύτη η χημική ισορροπία αποκαθίσταται ταχύτερα. Με άλλα λόγια, η προσθήκη καταλύτη δεν μεταβάλλει τη θέση της ισορροπίας ούτε φυσικά τη σταθερά της χημικής ισορροπίας K_c. Αυτό ισχύει τόσο στην ομογενή όσο και στην ετερογενή κατάλυση.

5. Μεθοδολογία: Υπολογισμοί με βάση τη σταθερά ισορροπίας K_c

Με βάση την τιμή της K_c και τις αρχικές ποσότητες των αντιδρώντων στο δοχείο της αντίδρασης, σε κάποια συγκεκριμένη θερμοκρασία, μπορούμε να υπολογίσουμε τις ποσότητες των αντιδρώντων και των προϊόντων σε μία χημική ισορροπία. Ας δούμε μία εφαρμογή.

Εφαρμογή 2

Σε δοχείο όγκου 2 L εισάγουμε 2 mol $H_2(g)$ και 2 mol $I_2(g)$. Θερμαίνουμε το σύστημα στους θ^oC και αποκαθίσταται η χημική ισορροπία: $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$, $K_c(\theta^oC) = 64$. Να υπολογιστούν οι ποσότητες όλων των σωμάτων στην ισορροπία.

mol	$H_2(g)$	+	$I_2(g)$	⇌	$2HI(g)$
Αρχικά	2		2		–
Μεταβολές	–x		–x		2x
Χ.Ι.	2 – x		2 – x		2x

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2]\cdot[I_2]} = 64 = 8^2,\ \frac{\left(\frac{2x}{2}\right)^2}{\left(\frac{2-x}{2}\right)^2},\ \frac{2x}{2-x} = \pm 8$$

Οι ποσότητες είναι πάντα θετικές και επομένως: $\frac{2x}{2-x} = +8$, x = 1,6 mol. Στην ισορροπία, άρα, θα έχουμε: 2 − x = 0,4 mol H_2, 2 − x = 0,4 mol I_2 και 2x = 3,2 mol HI.

6. Μεθοδολογία: Μετατόπιση της θέσης της χημικής ισορροπίας

Αν έχουμε μία χημική ισορροπία και μεταβάλλουμε έναν από τους παράγοντες που την καθορίζουν, θα εκδηλωθεί αντίδραση είτε προς τα δεξιά είτε προς τα αριστερά (αν και υπάρχει περίπτωση η μεταβολή που επιφέραμε να μην επηρεάζει τη θέση της). Ακολουθούμε συνήθως τα εξής βήματα:

- Αποφασίζουμε προς τα πού θα κινηθεί η ισορροπία, με βάση την αρχή Le Chatelier.
- Κατασκευάζουμε ένα νέο πίνακα από την αρχική προς τη νέα ισορροπία, σημειώνοντας τις ποσότητες των σωμάτων που αντιδρούν ή παράγονται καθώς και τις ποσότητες στην νέα χημική ισορροπία.
- Εκτελούμε τους υπολογισμούς με βάση τη σταθερά ισορροπίας (η τιμή της K_c δε μεταβάλλεται, αν αλλάξει η πίεση ή κάποια συγκέντρωση).

Ειδικά η μεταβολή της θερμοκρασίας επηρεάζει την τιμή της K_c. Με βάση τις μεταβολές αυτές μπορούμε να καταλάβουμε αν η ισορροπία προς μία ορισμένη κατεύθυνση είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη. Ας δούμε το παράδειγμα που ακολουθεί.

Εφαρμογή 3

Έστω η ισορροπία, $I_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$, για την οποία γνωρίζουμε τις τιμές της σταθεράς ισορροπίας στους 450°C και στους 600°C, ίσες με 9 και 64, αντίστοιχα. Να προβλέψετε αν η αντίδραση σχηματισμού του HI είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη.

Παρατηρούμε ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας η τιμή της K_c αυξάνεται και επομένως η χημική ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά δηλαδή προς την πλευρά των προϊόντων. Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, όμως, με την αύξηση της θερμοκρασίας η ισορροπία μετατοπίζεται προς την ενδόθερμη κατεύθυνση. Άρα η αντίδραση προς τα δεξιά είναι ενδόθερμη:

$$I_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g),\ \Delta H > 0$$

Γενικά, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τον πίνακα που ακολουθεί (ο πίνακας δεν χρειάζεται απομνημόνευση) καθώς μπορεί να εξαχθεί με βάση την αρχή Le Chatelier):

Αν η θερμοκρασία ⇧ και η K_c ⇧	Η αντίδραση προς τα δεξιά είναι ενδόθερμη, άρα προς τα αριστερά είναι εξώθερμη
Αν η θερμοκρασία ⇧ και η K_c ⇩	Η αντίδραση προς τα δεξιά είναι εξώθερμη, άρα προς τα αριστερά είναι ενδόθερμη
Αν η θερμοκρασία ⇩ και η K_c ⇧	Η αντίδραση προς τα δεξιά είναι εξώθερμη, άρα προς τα αριστερά είναι ενδόθερμη
Αν η θερμοκρασία ⇩ και η K_c ⇩	Η αντίδραση προς τα δεξιά είναι ενδόθερμη, άρα προς τα αριστερά είναι εξώθερμη

7. Προς ποια κατεύθυνση εξελίσσεται αντίδραση; Πηλίκο αντίδρασης

Έστω η ισορροπία, $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$, για την οποία είναι γνωστή η τιμή της σταθεράς K_c στους θ^oC.

1. Σε ένα δοχείο εισάγονται αρχικά α mol H_2 και α mol I_2 στους θ^oC:

mol	**$H_2(g)$**	**+**	**$I_2(g)$**	**⇌**	**$2HI(g)$**
Αρχικά	α		α		—
Μεταβολές	–x		–x		2x
Χ.Ι.	α – x		α – x		2x

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2]\cdot[I_2]} = \left(\frac{2x}{\alpha - x}\right)^2$$ (οι όγκοι απλοποιούνται)

2. Έστω τώρα ότι στο δοχείο αντίδρασης εισάγονται αρχικά μόνο γ mol HI. Προφανώς θα εξελιχθεί αντίδραση προς τα αριστερά:

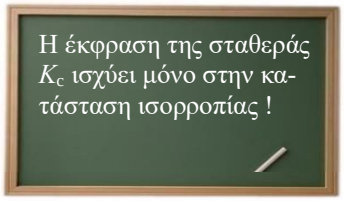
mol	**$H_2(g)$**	**+**	**$I_2(g)$**	**⇌**	**$2HI(g)$**
Αρχικά	—		—		γ
Μεταβολές	x		x		–2x
Χ.Ι.	x		x		γ – 2x

Στην κατάσταση της ισορροπίας θα ισχύει: $K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2]\cdot[I_2]} = \left(\frac{\gamma - 2x}{x}\right)^2$

3. Έστω τώρα ότι αρχικά εισάγονται στο δοχείο ταυτόχρονα α mol H_2 και γ mol HI. Προφανώς θα εξελιχθεί αντίδραση προς τα αριστερά (ώστε να παραχθεί και κάποια ποσότητα I_2, που αρχικά δεν υπήρχε).

mol	**$H_2(g)$**	**+**	**$I_2(g)$**	**⇌**	**$2HI(g)$**
Αρχικά	α		—		γ
Μεταβολές	x		x		–2x
Χ.Ι.	α + x		x		γ – 2x

Στην περίπτωση αυτή θα ισχύει: $K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2]\cdot[I_2]} = \frac{(\gamma - 2x)^2}{x\cdot(\alpha + x)}$



4. Πηλίκο αντίδρασης (Q_c). Έστω τώρα ότι εισάγονται αρχικά στο δοχείο ποσότητες και των τριών αερίων:

mol	$H_2(g)$	+ $I_2(g)$	⇌	$2HI(g)$
Αρχικά	α	β		γ

Είναι το σύστημα σε χημική ισορροπία; Αν όχι, θα εξελιχθεί αντίδραση προς τα δεξιά ή προς τα αριστερά; Πριν συνεχίσουμε λοιπόν με τον πίνακα της αντίδρασης, ελέγχουμε την τιμή του λόγου Q_c (πηλίκο αντίδρασης):

$$Q_c = \frac{[HI]^2}{[H_2]\cdot[I_2]}$$

Προσοχή: Το πηλίκο αντίδρασης Q_c δεν είναι το ίδιο με τη σταθερά K_c. Ισούται με την K_c μόνο αν έχουμε ισορροπία!

Με βάση την υπολογιζόμενη τιμή του λόγου Q_c, υπάρχουν οι εξής 3 περιπτώσεις:

i. Αν $Q_c = K_c$, στην ίδια θερμοκρασία, το σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας (δε θα εξελιχθεί αντίδραση προς καμία κατεύθυνση).

ii. Αν $Q_c < K_c$ τότε η αντίδραση μετατοπίζεται προς τα δεξιά, ώστε η τιμή του Q_c να αυξηθεί (μειώνεται ο παρανομαστής του κλάσματος και αυξάνεται ο αριθμητής). Όταν με τη μετατόπιση της ισορροπίας συμβεί $Q_c = K_c$ αποκαθίσταται νέα χημική ισορροπία:

Ξέρουμε ότι για να εφαρμοστεί η αρχή Le Chatelier θα πρέπει να έχω ήδη μία χημική ισορροπία και στη συνέχεια να «πειράξω» έναν από τους παράγοντες που την καθορίζουν (συγκέντρωση, πίεση, θερμοκρασία).

mol	$H_2(g)$	+ $I_2(g)$	⇌	$2HI(g)$
Αρχικά	α	β		γ
Μεταβολές	–x	–x		+2x
Χ.Ι.	α – x	β – x		γ + 2x

iii. Αν $Q_c > K_c$, τότε η αντίδραση οδεύει προς τα αριστερά, ώστε το σύστημα να φτάσει σε νέα ισορροπία.

mol	$H_2(g)$	+ $I_2(g)$	⇌	$2HI(g)$
Αρχικά	α	β		γ
Μεταβολές	+x	+x		–2x
Χ.Ι.	α + x	β + x		γ – 2x

8. Μεθοδολογία (1): Προβλήματα χημικής ισορροπίας και αρχή Le Chatelier

Τα πιο δύσκολα προβλήματα της χημικής ισορροπίας σχετίζονται και με την αρχή Le Chatelier, δηλαδή με τη μεταβολή στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας, αν αλλάξει ένας από τους παράγοντες που την καθορίζουν.

Στην περίπτωση μεταβολής της **συγκέντρωσης** ενός αντιδρώντος ή ενός προϊόντος, ο πίνακας περιλαμβάνει την αρχική χημική ισορροπία, την μεταβολή που έγινε, καθώς και τις ποσότητες όλων των σωμάτων που αντέδρασαν ή παράχθηκαν μέχρι τη νέα ισορροπία. Για τη μεταβολή της **πίεσης**, ο πίνακας περιλαμβάνει τις αρχικές ποσότητες, τις ποσότητες των σωμάτων που αντέδρασαν ή παράχθηκαν (με βάση την αρχή Le Chatelier) και τις ποσότητες στη νέα χημική ισορροπία. Ανάλογη διαδικασία ακολουθούμε και για τις περιπτώσεις μεταβολής της **θερμοκρασίας**.

Σε πολλές περιπτώσεις, η κατεύθυνση προς την οποία εκδηλώνεται αντίδραση προκύπτει με εφαρμογή της αρχής Le Chatelier, ενώ σε άλλες περιπτώσεις προκύπτει από τα δεδομένα του προβλήματος.

9. Μεθοδολογία (2): Μεταβολή της απόδοσης με την προσθήκη επιπλέον ποσότητας αντιδρώντος

Σε κενό δοχείο εισάγουμε α mol $H_2(g)$ και β mol $I_2(g)$ με $\beta \geq \alpha$ και αποκαθίσταται η ισορροπία, $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$, για την οποία είναι γνωστή η τιμή της σταθεράς K_c στους θ^oC. Κατασκευάζουμε τον πίνακα της ισορροπίας:

mol	**$H_2(g)$ + $I_2(g)$ ⇌ $2HI(g)$**	
Αρχικά	α	β	—
Μεταβολές	–x	–x	2x
Χ.Ι.	α – x	β – x	2x

Επειδή $\beta \geq \alpha$ η απόδοση (α_1) θα υπολογίζεται από τη σχέση: $\alpha_1 = \frac{x}{\alpha}$

Αν στο δοχείο της ισορροπίας προσθέσουμε επιπλέον ποσότητα λ mol $I_2(g)$, η ισορροπία θα κατευθυνθεί προς τα δεξιά με αποτέλεσμα η ποσότητα του HI(g) να αυξηθεί. Καθώς η θεωρητική ποσότητα του HI δεν άλλαξε (το I_2 θα είναι σε περίσσεια), η απόδοση της αντίδρασης θα αυξηθεί. Για τους υπολογισμούς μπορούμε να κατασκευάσουμε ένα πίνακα ισορροπίας εμφανίζοντας την επιπλέον ποσότητα του HI στις **αρχικές** ποσότητες:

mol	**$H_2(g)$ + $I_2(g)$ ⇌ $2HI(g)$**	
Αρχικά	α	β + λ	—
Μεταβολές	–y	–y	2y
Χ.Ι.	α – y	β + λ – y	2y

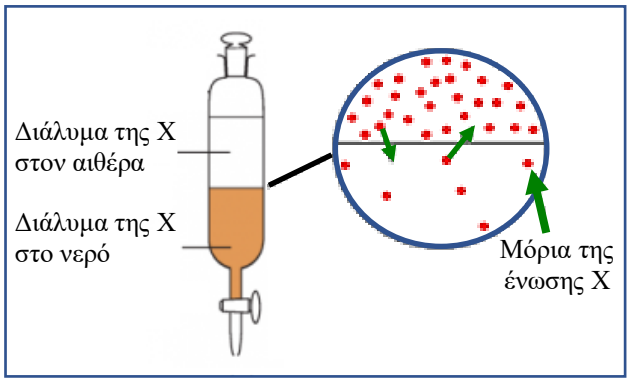
Το $H_2(g)$ θα είναι σε έλλειμμα και άρα η απόδοση (α_2) θα δίνεται από τη σχέση:

$$\alpha_2 = \frac{y}{\alpha}$$

Φυσικά, αν η θερμοκρασία παραμένει σταθερή, δεν αλλάζει η τιμή της σταθεράς K_c.

10. Ειδική περίπτωση: Ισορροπία κατανομής μιας διαλυμένης ουσίας σε μίγμα δύο μη αναμιγνυόμενων διαλυτών

Αν σε ποσότητα νερού προσθέσουμε ποσότητα διαιθυλαιθέρα ($CH_3CH_2OCH_2CH_3$) θα παρατηρήσουμε ότι οι δύο διαλύτες δεν αναμιγνύονται όσο και να ανακινήσουμε το σύστημα και σχηματίζονται δύο στιβάδες από τις οποίες η στιβάδα του αιθέρα είναι απο-πάνω (ο αιθέρας έχει μικρότερη πυκνότητα σε σχέση με το νερό). Στο μίγμα των δύο αυτών διαλυτών προσθέτουμε μία ουσία (Χ) που είναι διαλυτή και στον αιθέρα και στο νερό και ανακινούμε ισχυρά το σύστημα. Μετά το πλήρη διαχωρισμό των δύο στιβάδων θα αποκατασταθεί η δυναμική ισορροπία:



Στην περίπτωση κατά την οποία η ουσία στην υδατική φάση παθαίνει μοριακή μεταβολή (ιοντισμό, πολυμερισμό κτλ.) χρησιμοποιείται η συνολική (αρχική) συγκέντρωση της ουσίας και ο σταθερός λόγος των συγκεντρώσεων αναφέρεται ως λόγος κατανομής.

Χ(υδατικό διάλυμα) ⇌ **Χ**(αιθερικό διάλυμα)

Στην κατάσταση αυτή όσα μόρια της ουσίας Χ περνούν τη διαχωριστική επιφάνεια από το H_2O προς το διάλυμα του αιθέρα τόσα περνούν και από τον αιθέρα προς το υδατικό διάλυμα. Σαν μία οποιαδήποτε (χημική) ισορροπία, το φαινόμενο χαρακτηρίζεται από τη σταθερά της ισορροπίας (K_c) που δίνεται από τη σχέση:

$$K_c = \frac{[\text{Χ(αιθερικό διάλυμα)}]}{[\text{Χ(υδατικό διάλυμα)}]}$$

Στην περίπτωση αυτή η σταθερά ισορροπίας αναφέρεται ως συντελεστής κατανομής και εξαρτάται από τη θερμοκρασία.

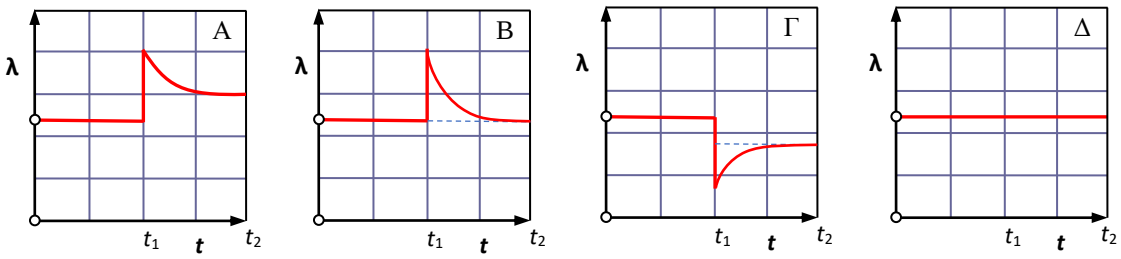
Με άλλα λόγια:

Αν σε ένα σύστημα δύο διαλυτών που δεν αναμιγνύονται προστεθεί μία τρίτη ουσία που αναμιγνύεται και στους δύο διαλύτες αυτή θα κατανεμηθεί στους δύο διαλύτες κατά τέτοιο τρόπο ώστε ο λόγος των συγκεντρώσεών της στις δύο φάσεις να είναι σταθερός στο συγκεκριμένο σύστημα διαλυτών σε δεδομένη θερμοκρασία (T).

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΣΚΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΓΕΝΙΚΩΝ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ

1. Τη χρονική στιγμή $t = 0$ σε δοχείο σταθερού όγκου έχει αποκατασταθεί η ισορροπία: A(g) ⇌ B(g). Τη χρονική στιγμή t_1 στο δοχείο προστίθεται επιπλέον ποσότητα B(g) και από τη χρονική στιγμή t_2 και μετά αποκαθίσταται νέα ισορροπία στην ίδια θερμοκρασία.

α) Ποιο από τα παρακάτω διαγράμματα μπορεί να αντιστοιχεί στη μεταβολή του λόγου λ = [B] / [A] από $t = 0$ μέχρι $t = t_2$;



β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

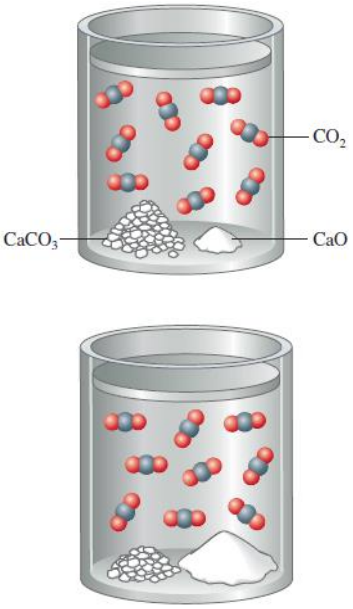
α) Το διάγραμμα Β.

β) Τη χρονική στιγμή $t = 0$ η τιμή του λόγου λ = [B] / [A] είναι ίση με τη σταθερά K_c της ισορροπίας. Τη χρονική στιγμή t_1 η τιμή του λόγου λ αυξάνεται απότομα λόγω της αύξησης της [B]. Στη συνέχεια λόγω της αρχής Le Chatelier η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αριστερά με αποτέλεσμα η [B] να μειώνεται και η [A] αυξάνεται. Έτσι, ο λόγος λ μειώνεται μέχρι να αποκατασταθεί η νέα ισορροπία στην οποία αποκτάται η αρχική τιμή που είναι ίση με τη σταθερά K_c.

2. Σε δοχείο έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία: $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$. Αυξάνουμε τον όγκο του δοχείου και αποκαθίσταται νέα ισορροπία στην ίδια θερμοκρασία.

α) Πως θα μεταβληθούν οι ποσότητες των δύο στερεών της ισορροπίας, ξεχωριστά, με την παραπάνω μεταβολή (αύξηση, μείωση, καμία μεταβολή);

β) Πως θα μεταβληθεί η συγκέντρωση του $CO_2(g)$ με την παραπάνω μεταβολή (αύξηση, μείωση, καμία μεταβολή) και την αποκατάσταση της νέας ισορροπίας; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.



Στην ίδια θερμοκρασία, η $[CO_2]$ δεν μεταβάλλεται με την αλλαγή των ποσοτήτων του $CaCO_3(s)$ και του CaO(s).

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Με την αύξηση του όγκου του δοχείου και σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά με αποτέλεσμα τη μείωση της ποσότητας του $CaCO_3(s)$ και την αύξηση της ποσότητας του CaO(s).

β) Στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας ισχύει: $K_c = [CO_2]$ = σταθερή, καθώς η σταθερά K_c εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία. Επομένως, με τη μεταβολή του όγκου η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά αλλά η συγκέντρωση του CO_2 παραμένει σταθερή.

3. Υδατικό διάλυμα περιέχει την ουσία A(aq) σε αρχική συγκέντρωση c_0. Από τη χρονική στιγμή $t = 0$ και μετά η ουσία A διασπάται σύμφωνα με την εξίσωση:

$$A(aq) \rightleftharpoons B(aq) + Γ(aq)$$

α) Μετά από ένα χρονικό διάστημα αποκαθίσταται χημική ισορροπία και η απόδοση της αντίδρασης βρέθηκε ίση με α. Να αποδείξετε τη σχέση:

$$K_c = \frac{\alpha^2 \cdot c_0}{1-\alpha},$$

όπου K_c η σταθερά της χημικής ισορροπίας στη θερμοκρασία του πειράματος.

β) Να εξηγήσετε πως θα μεταβληθεί η απόδοση της αντίδρασης με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης c_0 του A(aq), χωρίς αλλαγή στη θερμοκρασία.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Κατασκευάζουμε τον πίνακα της ισορροπίας (σε συγκεντρώσεις):

Μ	**A(aq) ⇌ B(aq) + Γ(aq)**		
Αρχικά	c_0	–	–
Μεταβολές	–x	x	x
Χ.Ι.	$c_0 - x$	x	x

Η απόδοση της αντίδρασης είναι: $\alpha = \frac{x \cdot V}{c_0 \cdot V} = \frac{x}{c_0}$, $x = \alpha \cdot c_0$

$$K_c = \frac{[B] \cdot [Γ]}{[A]} = \frac{x \cdot x}{c_0 - x} = \frac{\alpha^2 \cdot c_0^2}{c_0 - \alpha c_0} = \frac{\alpha^2 \cdot c_0}{1-\alpha}$$

β) Θα μειωθεί. Με την αύξηση της συγκέντρωσης (c_0) ο λόγος $\frac{\alpha^2}{1-\alpha}$ θα πρέπει να μειωθεί ώστε η τιμή της K_c να παραμείνει η ίδια. Αυτό επιτυγχάνεται με τη μείωση της τιμής του α (μείωση του αριθμητή με παράλληλη αύξηση του παρονομαστή).

4. Σε δοχείο όγκου $V = 2$ L **περιέχονται σε κατάσταση ισορροπίας** 4 mol SO_3, 4 mol SO_2 **και** 0,5 mol O_2 **στους** 227°C **σύμφωνα με την εξίσωση:**

$$2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g) + O_2(g)$$

Θερμαίνουμε το μίγμα της ισορροπίας στους 427°C**, οπότε μετά την αποκατάσταση νέας ισορροπίας στο δοχείο περιέχονται** 9 mol **αερίων, συνολικά.**

α) Να υπολογίσετε την τιμή της σταθεράς K_c **στους** 227°C.

β) Να υπολογίσετε την τιμή της σταθεράς K_c **στους** 427°C.

γ) Να εξηγήσετε αν η αντίδραση, $2SO_3(g) \rightarrow 2SO_2(g) + O_2(g)$**, είναι εξώθερμη ή ενδόθερμη.**

ΛΥΣΗ

α)

mol	**$2SO_3(g)$**	$\rightleftharpoons$	**$2SO_2(g)$**	**+**	**$O_2(g)$**
Αρχική Χ.Ι. (227°C)	4		4		0,5

Αν η αντίδραση οδεύσει προς τα δεξιά, για κάθε 2 mol SO_3 που διασπώνται, παράγονται 2 mol SO_2 και 1 mol O_2 (συνολικά 3mol). Επομένως, με τη μετατόπιση της ισορροπίας προς τα δεξιά, ο συνολικός αριθμός mol αυξάνεται. Στην αντίθετη περίπτωση θα είχαμε μείωση του συνολικού αριθμού mol.

$$K_c(227^oC) = \frac{[SO_2]^2 \cdot [O_2]}{[SO_3]^2} = \frac{\left(\frac{4}{V}\right)^2 \cdot \frac{0,5}{V}}{\left(\frac{4}{V}\right)^2} = \frac{0,5}{2} = 0,25$$

β) Στην αρχική ισορροπία έχουμε: $n_{ολ} = 4 + 4 + 0,5 = 8,5$ mol. Επειδή με την αύξηση της θερμοκρασίας ο ολικός αριθμός mol αυξήθηκε, η ισορροπία μετατοπίστηκε προς τα δεξιά, όπου ο συνολικός αριθμός mol αυξάνεται.

mol	**$2SO_3(g)$**	$\rightleftharpoons$	**$2SO_2(g)$**	**+**	**$O_2(g)$**
Αρχική Χ.Ι.	4		4		0,5
Μεταβολές	–2x		2x		x
Νέα Χ.Ι.	4 – 2x		4 + 2x		0,5 + x

$n_{ολ} = (4 – 2x) + (4 + 2x) + 0,5 + x = 9$, $x = 0,5$ mol. Επομένως, στην νέα Χ.Ι. στους 427°C θα συνυπάρχουν: $4 – 2x = 3$ mol SO_3, $4 + 2x = 5$ mol SO_2 και $0,5 + x = 1$ mol O_2.

$$K_c(427^oC) = \frac{[SO_2]^2 \cdot [O_2]}{[SO_3]^2} = \frac{\left(\frac{5}{V}\right)^2 \cdot \frac{1}{V}}{\left(\frac{3}{V}\right)^2} = \frac{25}{18}$$

γ) Παρατηρούμε ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας η ισορροπία μετατοπίστηκε προς τα δεξιά. Όμως, με την αύξηση της θερμοκρασίας και σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η ισορροπία μετατοπίζεται προς την ενδόθερμη κατεύθυνση. Επομένως, η αντίδραση προς τα δεξιά είναι ενδόθερμη (εξώθερμη προς τα αριστερά):

$$2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g) + O_2(g), \ \Delta H > 0$$

Η μεταβολή της ενθαλπίας που τυχόν αναγράφεται σε μια χημική ισορροπία αντιστοιχεί πάντα στην αντίδραση προς τα δεξιά.

Σημείωση: Θα μπορούσαμε να οδηγηθούμε στο ίδιο συμπέρασμα ακόμη και αν είχαμε μόνο τις τιμές των K_c στις δύο διαφορετικές θερμοκρασίες. Καθώς ισχύει: $K_c(227^oC) < K_c(427^oC)$, η αύξηση της θερμοκρασίας παράγει περισσότερα προϊόντα εις βάρος των αντιδρώντων (η ισορροπία οδεύει προς τα δεξιά). Επομένως, η αντίδραση προς τα δεξιά είναι ενδόθερμη.

5. Για την ισορροπία: $Br_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2BrCl(g)$**, ισχύει** $K_c = 9$**, σε θερμοκρασία** T**.**
α) Σε κενό δοχείο εισάγουμε 0,5 mol Br_2 **και** 0,5 mol Cl_2 **σε θερμοκρασία** T**. Ποιος αριθμός mol** BrCl **θα έχει σχηματιστεί στην κατάσταση της ισορροπίας;**
β) Σε άλλο δοχείο εισάγονται 2 mol BrCl **στην ίδια θερμοκρασία** T**. Ποιες οι ποσότητες όλων των συστατικών της νέας ισορροπίας;**

ΛΥΣΗ

α)

mol	**$Br_2(g)$**	**+ $Cl_2(g)$**	**$\rightleftharpoons$ 2BrCl(g)**
Αρχικά	0,5	0,5	–
Μεταβολές	–x	–x	2x
Χ.Ι.	0,5 – x	0,5 – x	2x

Από την έκφραση της σταθεράς της ισορροπίας K_c (οι όγκοι απλοποιούνται), έχουμε:

$$K_c = \frac{[BrCl]^2}{[Br_2]\cdot[Cl_2]} = \left(\frac{2x}{0,5-x}\right)^2,\ \left(\frac{2x}{0,5-x}\right)^2 = 9,\ \frac{2x}{0,5-x} = +3$$

Κρατώντας μόνο τη λύση x = +3, προκύπτει: 2x = 1,5 – 3x, 5x = 1,5, x = 0,3 mol. Έτσι, η ποσότητα του BrCl στην ισορροπία θα είναι: 2x = 0,6 mol.

β)

mol	**$Br_2(g)$**	**+ $Cl_2(g)$**	**$\rightleftharpoons$ 2BrCl(g)**
Αρχικά	–	–	2
Μεταβολές	y	y	–2y
Χ.Ι.	y	y	2 – 2y

$$K_c = \frac{[BrCl]^2}{[Br_2]\cdot[Cl_2]} = 9,\ \frac{2-2y}{y} = +3,\ y = 0,4 \text{ mol}$$

Στην ισορροπία θα συνυπάρχουν: 0,4 mol Br_2, 0,4 mol Cl_2 και 2 – 2y = 1,2 mol BrCl.

Παρατηρήστε ότι στο β ερώτημα η αντίδραση γίνεται με φορά προς τα αριστερά, χωρίς όμως να αλλάξει μαθηματική έκφραση η σταθερά K_c που ισούται πάντα με 9, όταν αριθμητής είναι η [BrCl] !

6. Σε δοχείο όγκου 10 L **εισάγονται** 0,5 mol H_2 **και** 0,5 mol I_2**, τα οποία θερμαίνονται στους** 448°C **οπότε αποκαθίσταται η ισορροπία,** $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$**, για την οποία ισχύει:** $K_c = 64$**. Να υπολογίσετε:**
α) Τη σύσταση του μίγματος στους 448°C **μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας.**
β) Την ολική πίεση που ασκείται στο δοχείο στη χημική ισορροπία στους 727°C**.**
R = 0,082 L·atm/mol·K**.**

ΛΥΣΗ

α)

mol	**$H_2(g)$**	**+ $I_2(g)$**	**$\rightleftharpoons$ 2HI(g)**
Αρχικά	0,5	0,5	—
Μεταβολές	–x	–x	2x
Χ.Ι.	0,5 – x	0,5 – x	2x

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2]\cdot[I_2]} = 64,\ \frac{(2x)^2}{(0,5-x)^2} = 8^2,\ \frac{2x}{0,5-x} = +8 \text{ (οι όγκοι απλοποιούνται)}$$

Παρατηρείστε ότι ο συνολικός αριθμός mol δε μεταβάλλεται με την εξέλιξη της αντίδρασης προς τα δεξιά. Έτσι, στην ισορροπία έχουμε συνολικά, (0,5 − x) + (0,5 – x) + 2x = 1 mol, όσο δηλαδή και στην αρχική κατάσταση: 0,5 + 0,5 = 1 mol. Αυτό συμβαίνει όταν το άθροισμα των συντελεστών των αερίων αντιδρώντων είναι ίσο με το άθροισμα των συντελεστών των αερίων προϊόντων, δηλαδή όταν $\Delta n = 0$.

Από τη λύση της εξίσωσης (η λύση με το −8 απορρίπτεται), έχουμε: x = 0,4 mol. Επομένως, στη χημική ισορροπία συνυπάρχουν: 0,5 – x = 0,1 mol H_2, 0,5 – x = 0,1 mol I_2 και 2x = 0,8 mol HI.

β) Με την αύξηση της θερμοκρασίας η θέση της ισορροπίας θα μετατοπιστεί (προς τα δεξιά, αν η αντίδραση προς τα δεξιά είναι ενδόθερμη ή προς τα αριστερά, αν η αντίδραση προς τα δεξιά είναι εξώθερμη). Καθώς δεν γνωρίζουμε την ενθαλπία της αντίδρασης, θα πρέπει να παρατηρήσουμε ότι ανεξάρτητα της κατεύθυνσης μετατόπισης της ισορροπίας ο ολικός αριθμός mol δε μεταβάλλεται και παραμένει ίσος με τον αρχικό (0,5 + 0,5 = 1 mol). Και αυτό γιατί Δn(αερίων) = 0. Επομένως:

$$P_{ολ}\cdot V = n_{ολ}\cdot R\cdot T,\ \ P_{ολ} = \frac{n_{ολ}\cdot R\cdot T}{V} = \frac{1\cdot 0{,}082\cdot 1000}{10}\ \text{atm} = 8{,}2\,\text{atm}$$

7. Σε κλειστό δοχείο εισάγουμε $CO_2(g)$ και $H_2(g)$ με αναλογία mol 1:5**, αντίστοιχα και αποκαθίσταται η ισορροπία:** $CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$**, με** $K_c = 1$ **στους** θ^oC**.**
α) Να υπολογιστεί το ποσοστό (%) του CO_2 που μετασχηματίζεται σε CO (με τη μορφή κλάσματος).
β) Την αναλογία όγκων $CO_2(g)$ και $H_2(g)$ που πρέπει να αναμείξουμε αρχικά, ώστε να αντιδράσει το 90% **της αρχικής ποσότητας του H_2.**
Η θερμοκρασία είναι σταθερή και ίση με θ^oC**.**

ΛΥΣΗ

α)

mol	**$CO_2(g)$**	**+**	**$H_2(g)$**	**⇌**	**$CO(g)$**	**+**	**$H_2O(g)$**
Αρχικά	x		5x		—		—
Μεταβολές	−y		−y		y		y
Χ.Ι.	x – y		5x – y		y		y

Θέτουμε: $\pi = \frac{y}{x}$ (όπου π το κλάσμα των mol του CO_2 που μετασχηματίζεται σε CO).

Επομένως: y = π·x.

$$K_c = 1 = \frac{y^2}{(x-y)\cdot(5x-y)} = \frac{\pi^2}{(1-\pi)\cdot(5-\pi)}$$ (οι όγκοι απλοποιούνται, καθώς $\Delta n = 0$)

Από την προηγούμενη σχέση, προκύπτει π = 5/6 και επομένως το ποσοστό (%) του CO_2 που μετασχηματίζεται σε CO είναι (500/6)%.

β) Έστω ότι η αναλογία mol $CO_2(g)$ και $H_2(g)$ είναι ίση με λ (στα αέρια, η αναλογία mol είναι και αναλογία όγκων).

mol	**$CO_2(g)$**	**+**	**$H_2(g)$**	**⇌**	**$CO(g)$**	**+**	**$H_2O(g)$**
Αρχικά	λx		x		—		—
Μεταβολές	−y		−y		y		y
Χ.Ι.	λx – y		x – y		y		y

Θα ισχύει: $0{,}9 = \frac{y}{x},\ y = 0{,}9x$

$$K_c = 1 = \frac{(0,9x)^2}{(\lambda x - y)\cdot(x - y)} = \frac{0,9^2}{(\lambda - 0,9)\cdot 0,1},\ \lambda = 9.$$

8. Σε κενό δοχείο όγκου 20 L **εισάγονται** 6 mol $CaCO_3$ **και θερμαίνονται στους** 1227°C**, οπότε αποκαθίσταται η χημική ισορροπία:**

$$\mathbf{CaCO_3(s)} \rightleftharpoons \mathbf{CaO(s)} + CO_2(g)$$

Η σταθερά της ισορροπίας έχει τιμή $K_c = 0,2$**, στους** 1227°C**.**

α) Πόσα mol $CaCO_3$ **θα διασπαστούν μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας;**

β) Αν σε άλλο δοχείο όγκου 60 L **εισαχθούν** 6 mol $CaCO_3$ **στους** 1227°C **τι θα συμβεί;**

γ) Ποιος είναι ο ελάχιστος όγκος για ένα δοχείο, ώστε όταν θερμανθούν 6 mol $CaCO_3$ **στους** 1227°C **να διασπαστούν όλα;**

Ο όγκος των στερεών είναι αμελητέος σε σχέση με τον όγκο του δοχείου.



Οι ακτές του Seven Sisters στο ανατολικό Sussex τις Αγγλίας είναι από κιμωλία, δηλαδή συμπιεσμένο ανθρακικό ασβέστιο. Προέκυψαν από άλγη σε παλαιότερες γεωλογικές περιόδους.

ΛΥΣΗ

α)

mol	$\mathbf{CaCO_3(s)}$	$\rightleftharpoons$	$\mathbf{CaO(s)}$	+	$CO_2(g)$
Αρχικά	6		—		—
Μεταβολές	–x		x		x
Χ.Ι.	6 – x		x		x

$$K_c = [CO_2] = 0,2,\ \frac{x}{V} = 0,2,\ x = 0,2\cdot 20 = 4\ \text{mol}$$

Επομένως θα διασπαστούν 4 mol $CaCO_3(s)$ και θα παραμείνουν 6 − 4 = 2 mol $CaCO_3(s)$.

β)

mol	$\mathbf{CaCO_3(s)}$	$\rightleftharpoons$	$\mathbf{CaO(s)}$	+	$CO_2(g)$
Αρχικά	6		—		—
Μεταβολές	–y		y		y
Χ.Ι.	6 – y		y		y

$$K_c = [CO_2] = 0,2,\ \frac{y}{V} = 0,2,\ y = 0,2\cdot 60 = 12\ \text{mol}$$

Επομένως για την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας θα πρέπει να διασπαστούν 12 mol $CaCO_3(s)$. Αφού έγινε εισαγωγή 6 mol $CaCO_3(s)$ θα διασπαστεί όλη η ποσότητα αυτή και θα παραχθούν 6 mol $CaO(s)$ και 6 mol $CO_2(g)$. Η κατάσταση όμως της ισορροπίας δεν θα επιτευχθεί καθώς η $[CO_2]$ είναι ίση με 6/60 = 0,1 < K_c = 0,2.

γ) Έστω V_{min} ο ελάχιστος όγκος του δοχείο, ώστε όταν σε αυτό θερμάνουμε 6 mol $CaCO_3$ στους 1227°C να διασπαστεί όλη η ποσότητα. Η κατάσταση αυτή αντιστοιχεί σε «οριακή» ισορροπία με την έννοια ότι η διάσπαση στην περίπτωση αυτή θα δώσει $[CO_2] = K_c = 0,2$ αλλά δεν έχει απομείνει ποσότητα $CaCO_3(s)$. Ο όγκος αυτός είναι ο ελάχιστος καθώς αν γίνει μικρότερος, τότε $[CO_2] > 0,2$ M και θα πρέπει -για να επιτευχθεί ισορροπία να μετατοπιστεί προς τα αριστερά και άρα θα παραχθεί ποσότητα $CaCO_3(s)$. Επομένως:

$$[CO_2] = 0,2\ \text{M},\ \frac{n_{CO_2}}{V_{min}} = 0,2,\ V_{min} = \frac{6}{0,2} = 30\ \text{L}$$

9. Ποσότητες αερίων SO_2 **και** NO_2 **διοχετεύονται σε δοχείο σταθερού όγκου** $V = 1$ L **και αποκαθίσταται η χημική ισορροπία:**

$$SO_2(g) + NO_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g) + NO(g)$$

Αν στην κατάσταση της ισορροπίας περιέχονται 0,2 mol SO_2**,** 0,6 mol NO_2**,** 0,6 mol SO_3 **και** 0,6 mol NO**, να υπολογίσετε:**

α) i. Τη σταθερά K_c **της χημικής ισορροπίας. ii. Την απόδοση της αντίδρασης.**

γ) Πόσα mol SO_2 **πρέπει να προστεθούν επιπλέον στο αρχικό μίγμα** SO_2 **και** NO_2 **ώστε το** SO_2 **να βρεθεί σε περίσσεια και η απόδοση της αντίδρασης να παραμείνει η ίδια. Καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων η θερμοκρασία δεν μεταβάλλεται.**

[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

ΛΥΣΗ

α) i. Έστω x mol η αρχική ποσότητα του $SO_2(g)$ και y mol η αρχική ποσότητα του $NO_2(g)$.

mol	$SO_2(g)$	$+ NO_2(g) \rightleftharpoons$	$SO_3(g)$	$+ NO(g)$
Αρχικά	x	y	—	—
Μεταβολές	–ω	–ω	ω	ω
Χ.Ι.	x – ω	y – ω	ω	ω

Ισχύουν: ω = 0,6, x – ω = 0,2, x = 0,8 και y – ω = 0,6, y = 1,2.

$$K_c = \frac{[SO_3]\cdot[NO]}{[SO_2]\cdot[NO_2]} = \frac{0,6\cdot 0,6}{0,2\cdot 0,6} = 3$$

ii. Το αντιδρών SO_2 είναι σε έλλειμμα και επομένως:

$$\alpha = \frac{0,6}{0,8} = 0,75\ (75\%).$$

β) Έστω ότι πρέπει να προστεθούν λ mol mol SO_2 επιπλέον στο αρχικό μίγμα.

mol	$SO_2(g)$	$+ NO_2(g) \rightleftharpoons$	$SO_3(g)$	$+ NO(g)$
Αρχικά	0,8 + λ	1,2	—	—
Μεταβολές	–ξ	–ξ	ξ	ξ
Χ.Ι.	0,8 + λ – ξ	1,2 – ξ	ξ	ξ

Για να είναι το SO_2 σε περίσσεια θα πρέπει να ισχύει: λ > 0,4 mol. Θα ισχύει:

$$\alpha = \frac{\xi}{1,2} = 0,75,\ \xi = 0,9\ \text{mol}$$

Στην ισορροπία θα συνυπάρχουν: (λ – 0,1) mol $SO_2(g)$, 0,3 mol $NO_2(g)$, 0,9 mol $SO_3(g)$ και 0,9 mol NO(g). Από την έκφραση της K_c θα έχουμε:

$$K_c = \frac{[SO_3]\cdot[NO]}{[SO_2]\cdot[NO_2]} = \frac{0,9\cdot 0,9}{(\lambda - 0,1)\cdot 0,3} = 3,\ \lambda = 1\ \text{mol}.$$

10. 0,01 **mol** $I_2(s)$ **εισάγεται σε δοχείο όγκου** V **και θερμοκρασίας** θ°C **που περιέχει ισομοριακή ποσότητα** $H_2(g)$**. Στη θερμοκρασία αυτή το** $I_2(s)$ **εξαχνώνεται και αποκαθίσταται η ισορροπία:** $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ **με απόδοση** 50%**. Να υπολογίσετε πόσα επιπλέον mol** I_2 **πρέπει να προστεθούν στο δοχείο, χωρίς μεταβολή της θερμοκρασίας και του όγκου, ώστε η απόδοση της αντίδρασης να γίνει** 80%**.** [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

ΛΥΣΗ

Κατασκευάζουμε τον πίνακα της ισορροπίας:

mol	**$H_2(g)$**	**+**	**$I_2(g)$**	**⇌**	**$2HI(g)$**
Αρχικά	0,01		0,01		—
Μεταβολές	–x		–x		2x
Χ.Ι.	0,01 – x		0,01 – x		2x

Οι αρχικές ποσότητες των δύο αντιδρώντων είναι σε στοιχειομετρική αναλογία και επομένως η απόδοση (α_1) της αντίδρασης υπολογίζεται ως εξής:

$$\alpha_1 = \frac{x}{0,01} = 0,5,\ x = 5\cdot 10^{-3}\ \text{mol}$$

Στην ισορροπία θα συνυπάρχουν: $5\cdot 10^{-3}$ mol $H_2(g)$, $5\cdot 10^{-3}$ mol $I_2(g)$ και 10^{-2} mol HI.

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2]\cdot[I_2]} = \frac{\left(\frac{10^{-2}}{V}\right)^2}{\left(\frac{5\cdot 10^{-3}}{V}\right)^2} = \frac{10^{-4}}{25\cdot 10^{-6}} = \frac{100}{25} = 4$$

Με την προσθήκη της επιπλέον ποσότητας I_2, έστω λ mol, η απόδοση της αντίδρασης θα γίνει 80% ($\alpha_2 = 0,8$). Κατασκευάζουμε το νέο πίνακα της ισορροπίας θεωρώντας την επιπλέον ποσότητα του I_2 στις αρχικές ποσότητες:

mol	**$H_2(g)$**	**+**	**$I_2(g)$**	**⇌**	**$2HI(g)$**
Αρχικά	0,01		0,01 + λ		—
Μεταβολές	–y		–y		2y
Χ.Ι.	0,01 – y		0,01 + λ – y		2y

Καθώς το H_2 είναι σε έλλειμμα, η απόδοση της αντίδρασης εκφράζεται ως εξής:

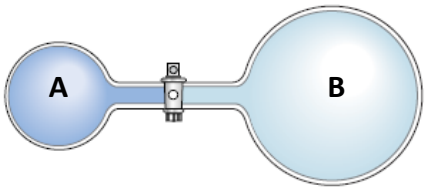
$$\alpha_2 = \frac{y}{0,01} = 0,8,\ y = 8\cdot 10^{-3}\ \text{mol}$$

Άρα, στη χημική ισορροπία θα συνυπάρχουν: $0,01 - y = 2\cdot 10^{-3}$ mol $H_2(g)$, $0,01 + \lambda - y = (2\cdot 10^{-3} + \lambda)$ mol $I_2(g)$ και $16\cdot 10^{-3}$ mol HI. Η σταθερά K_c δεν αλλάζει τιμή, καθώς η θερμοκρασία παραμένει σταθερή και επομένως:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2]\cdot[I_2]} = \frac{\left(\frac{16\cdot 10^{-3}}{V}\right)^2}{\left(\frac{2\cdot 10^{-3}}{V}\right)\cdot\left(\frac{2\cdot 10^{-3}+\lambda}{V}\right)}$$

$$4 = \frac{16^2\cdot 10^{-6}}{2\cdot 10^{-3}\cdot(2\cdot 10^{-3}+\lambda)},\ 2\cdot 10^{-3}+\lambda = 32\cdot 10^{-3},\ \lambda = 3\cdot 10^{-2}\ \text{mol}$$

11. Στο σχήμα που ακολουθεί η φιάλη B **είναι κενή και η στρόφιγγα επικοινωνίας μεταξύ των δύο φιαλών** A **και** B **είναι κλειστή.**



Η φιάλη A **έχει όγκο** $V_A = 2$ L **και σε αυτή έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία (1) που ακολουθεί σε θερμοκρασία** T**.**

$$NH_4HS(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g) \quad (1)$$

Στην κατάσταση της ισορροπίας προσδιορίστηκαν 0,04 mol NH_3 **και** 0,04 mol H_2S**.**

α) Να υπολογίσετε την τιμή της σταθεράς K_c **της ισορροπίας (1) σε θερμοκρασία** T**.**

β) Ανοίγουμε την στρόφιγγα που συνδέει τις δύο φιάλες.

i. Τι θα πάθει η ποσότητα του στερεού NH_4HS **(θα αυξηθεί, θα μειωθεί ή θα μείνει σταθερή) με το άνοιγμα της στρόφιγγας και την αποκατάσταση της νέας ισορροπίας; ii. Πως θα μεταβληθεί η τιμή της σταθεράς** K_c**; Να αιτιολογήσετε τις απαντήσεις σας.**

γ) Πως θα μεταβληθούν (αύξηση, μείωση, καμία μεταβολή) οι συγκεντρώσεις της $NH_3(g)$ **και του** $H_2S(s)$ **με το άνοιγμα της στρόφιγγας και την αποκατάσταση νέας ισορροπίας;**

Η θερμοκρασία παραμένει σταθερή.

ΛΥΣΗ

α) $K_c = [NH_3]\cdot[H_2S] = \frac{0,04}{2}\cdot\frac{0,04}{2} = 4\cdot10^{-4}$.

β) i. Με το άνοιγμα της στρόφιγγας θα αυξηθεί ο όγκος του δοχείου, οπότε σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier η ισορροπία θα μετακινηθεί προς τα δεξιά και επομένως η ποσότητα του $NH_4HS(s)$ θα μειωθεί.

ii. Η τιμή της σταθεράς K_c δεν θα μεταβληθεί γιατί εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία.

γ) Με το άνοιγμα της στρόφιγγας η ισορροπία θα οδεύσει προς τα δεξιά και οι ποσότητες του $H_2O(g)$ και του $CO_2(g)$ θα αυξηθούν αλλά θα παραμείνουν ίσες μεταξύ τους καθώς το γινόμενο των δύο αυτών συγκεντρώσεων είναι σταθερό και ίσο με τη σταθερά K_c.

12. Σε δοχείο όγκου V **που βρίσκεται σε θερμοκρασία** T_1 **εισάγουμε** 1 mol H_2**,** 1 mol I_2 **και** 8 mol HI **σε αέρια κατάσταση και αποκαθίσταται η ισορροπία:**

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g),\ \Delta H < 0,\ K_c(T_1) = 16$$

α) Να εξετάσετε αν το σύστημα βρίσκεται ή όχι σε κατάσταση ισορροπίας.

β) Να υπολογίσετε τις ποσότητες σε mol όλων των σωμάτων στη χημική ισορροπία.

γ) Σε άλλο δοχείο όγκου V **που βρίσκεται σε μικρότερη θερμοκρασία (**$T_2 < T_1$**) εισάγουμε** 3 mol H_2**,** 3 mol I_2 **και** 10 mol HI **σε αέρια κατάσταση. Να προβλέψετε την κατεύθυνση προς την οποία θα εξελιχθεί αντίδραση.**

ΛΥΣΗ

α) Υπολογίζουμε την τιμή του πηλίκου της αντίδρασης:

$$Q_c = \frac{[HI]^2}{[H_2]\cdot[I_2]} = \left(\frac{\frac{8}{V}}{\frac{1}{V}}\right)^2 = 64 > 16 = K_c$$

Άρα θα εξελιχθεί αντίδραση με κατεύθυνση προς αριστερά:

mol	$H_2(g)$ +	$I_2(g)$ ⇌	$2HI(g)$
Αρχικά	1	1	8
Μεταβολές	x	x	−2x
Χ.Ι.	1 + x	1 + x	8 − 2x

β) Στην κατάσταση χημικής ισορροπίας θα ισχύει:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2]\cdot[I_2]} = \left(\frac{\frac{8-2x}{V}}{\frac{1+x}{V}}\right)^2 = 4^2,$$

$$\left(\frac{\frac{8-2x}{V}}{\frac{1+x}{V}}\right) = +4,\ 8-2x = 4+4x,\quad x = \frac{2}{3}\ \text{mol}$$

Επομένως, στη χημική ισορροπία θα συνυπάρχουν: 5/3mol H_2, 5/3mol I_2 και 20/3mol HI.

γ) Η αντίδραση είναι εξώθερμη προς τα δεξιά και επομένως στη νέα θερμοκρασία θα ισχύει: $K_c(T_2) > K_c(T_1) = 16$.

Υπολογίζουμε την τιμή του πηλίκου της αντίδρασης:

$$Q_c = \frac{[HI]^2}{[H_2]\cdot[I_2]} = \left(\frac{\frac{10}{V}}{\frac{3}{V}}\right)^2 = \frac{100}{9} < 16$$

Επομένως το σύστημα δεν βρίσκεται σε ισορροπία και θα εξελιχθεί αντίδραση προς τα δεξιά.

13. Σε δοχείο σταθερού όγκου V = 40 L **εισάγονται** 20 mol $SO_2(g)$ **και** x mol $O_2(g)$ **και με την πάροδο του χρόνου αποκαθίσταται η χημική ισορροπία που ακολουθεί, σε θερμοκρασία** T**:** $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$**,** $K_c = 8$ **(στη θερμοκρασία** T**). Η απόδοση της αντίδρασης είναι** $\alpha = 0{,}5$**. Να υπολογιστεί η τιμή του x.**

ΛΥΣΗ

mol	$2SO_2(g)$ +	$O_2(g)$ ⇌	$2SO_3(g)$
Αρχικά	20	x	—
Μεταβολές	–2y	–y	2y
Χ.Ι.	20 – 2y	x – y	2y

Περίπτωση 1: $x \geq 10$ (το SO_2 είναι σε έλλειμμα ή σε στοιχειομετρική αναλογία με το O_2). Στην περίπτωση αυτή η απόδοση θα είναι:

$$\alpha = \frac{2y}{20} = 0,5,\ y = 5\ \text{mol}$$

Επομένως, στη χημική ισορροπία θα έχουμε: 10 mol SO_2, $(x - 5)$ mol O_2 και 10 mol SO_3. Από την έκφραση της K_c έχουμε:

$$K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2 \cdot [O_2]} = \frac{\left(\frac{10}{40}\right)^2}{\left(\frac{10}{40}\right)^2 \cdot \frac{x-5}{40}},\ x = 10\ \text{mol}\ \text{(δεκτή λύση).}$$

Περίπτωση 2: $x \leq 10$ (το O_2 είναι σε έλλειμμα ή σε στοιχειομετρική αναλογία με το SO_2). Στην περίπτωση αυτή η απόδοση θα είναι:

$$\alpha = \frac{y}{x},\ y = 0,5x$$

Επομένως, στη χημική ισορροπία θα έχουμε: $(20 - x)$ mol SO_2, $x/2$ mol O_2 και x mol SO_3. Από την έκφραση της K_c έχουμε:

$$K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2 \cdot [O_2]} = 8,\ \frac{\left(\frac{x}{40}\right)^2}{\left(\frac{20-x}{40}\right)^2 \cdot \frac{x}{2 \cdot 40}} = 8$$

Από την παραπάνω εξίσωση και μετά από πράξεις, προκύπτει: $x^2 - 50x + 400 = 0$. Από τη επίλυση της εξίσωσης ($\Delta = 900$) προκύπτουν δύο λύσεις: $x_1 = 40$ και $x_2 = 10$. Η πρώτη λύση δεν είναι αποδεκτή (δίνει αρνητική ποσότητα SO_2) και επομένως η μοναδική δεκτή λύση είναι $x = 10$ (κοινή λύση με την περίπτωση 1). Με άλλα λόγια η απόδοση θα είναι $\alpha = 0,5$ όταν τα δύο αντιδρώντα είναι σε στοιχειομετρική αναλογία.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

15.1. Τι από τα παρακάτω ισχύει για τη χημική ισορροπία:

$$2NOCl(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + Cl_2(g)$$

Α) $K_c = [NO]\cdot[Cl_2] / [NOCl]$
Β) Η σταθερά K_c έχει μονάδες $mol^2\cdot L^{-2}$
Γ) Η σταθερά K_c είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας
Δ) Η ισορροπία είναι ομογενής

15.2. Ποια είναι η έκφραση της σταθεράς ισορροπίας:

$$\mathbf{NH_4CO_2NH_2(s)} \rightleftharpoons 2NH_3(g) + CO_2(g)$$

Α) $K_c = [NH_3]\cdot[CO_2]$
Β) $K_c = [NH_3]^2\cdot[CO_2]$
Γ) $K_c = [NH_3]\cdot[CO_2] / [NH_4CO_2NH_2]$
Δ) $K_c = [NH_3]^2\cdot[CO_2] / [NH_4CO_2NH_2]$

15.3. Ποια η μονάδα της σταθεράς K_c της ισορροπίας:

$$2NO(g) \rightleftharpoons N_2(g) + O_2(g)$$

Α) Δεν έχει μονάδες, είναι καθαρός αριθμός
Β) M Γ) M^{-2} Δ) M^{-1}

15.4. Η έκφραση της σταθεράς K_c σε μία <u>ομογενή</u> χημική ισορροπία είναι η εξής:

$$K_c = \frac{[A]^2\cdot[B]}{[\Gamma]^3\cdot[\Delta]}$$

Ποια είναι η εξίσωση της χημικής ισορροπίας;
Α) $2A(aq) + B(aq) \rightleftharpoons 3\Gamma(aq) + \Delta(g)$
Β) $3\Gamma(g) + \Delta(g) \rightleftharpoons 2A(g) + B(g)$
Γ) $3\Gamma(aq) + \Delta(aq) \rightleftharpoons 2A(aq) + \mathbf{B(s)}$
Δ) $3\Gamma(aq) + \mathbf{\Delta(s)} \rightleftharpoons 2A(aq) + \mathbf{B(s)}$

15.5. Ποια από τις παρακάτω τιμές της σταθεράς ισορροπίας K_c δείχνει ότι η αντίδραση, $A(g) + B(g) \rightleftharpoons \Gamma(g)$, είναι πρακτικά μονόδρομη προς τα δεξιά;
Α) 10^{14} Β) 10^{-14} Γ) 1 Δ) 0

15.6. Μετά την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας, που αποδίδεται με την εξίσωση: $\mathbf{CaO(s)} + CO_2(g) \rightleftharpoons \mathbf{CaCO_3(s)}$, σε δοχείο όγκου V, συνυπάρχουν α mol CaO, β mol CO_2, και γ mol $CaCO_3$. Η σταθερά K_c της ισορροπίας δίνεται από τη σχέση:

Α) $K_c = \frac{\gamma\cdot V}{\alpha\cdot\beta}$ Β) $K_c = \frac{\gamma}{\alpha\cdot\beta}$ Γ) $K_c = \frac{V}{\beta}$ Δ) $K_c = \frac{\beta}{V}$

15.7. Στους θ^oC η σταθερά K_c της ισορροπίας:

$$2NH_3(g) \rightleftharpoons 3H_2(g) + N_2(g),$$

έχει τιμή ίση με 5. Για τη σταθερά K_c' της ισορροπίας:

$$3H_2(g) + N_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

στους θ^oC θα ισχύει:
Α) $K_c' = 5$ Β) $K_c' > 5$ Γ) $K_c' = 0,5$ Δ) $K' = 0,2$

15.8. Σε κενό δοχείο σταθερού όγκου 1 L εισάγεται ποσότητα $NO_2(g)$ σε θερμοκρασία T και αποκαθίσταται η ισορροπία:

$$2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$$

Οι συγκεντρώσεις των $NO_2(g)$ και $N_2O_4(g)$ στην ισορροπία είναι, αντίστοιχα A $mol\cdot L^{-1}$ και B $mol\cdot L^{-1}$.
i. Ποια είναι η έκφραση της σταθεράς K_c της ισορροπίας;
Α) $(B/A)^2$ Β) B/A^2 Γ) $B/2A$ Δ) A/B
ii. Ποιος ο αριθμός mol $NO_2(g)$ που είχε εισαχθεί αρχικά στο δοχείο;
Α) A + B Β) 2A + B Γ) A + 2B Δ) A + (B/2)

15.9. Σε κλειστό δοχείο υπό σταθερή θερμοκρασία T έχει αποκατασταθεί η ισορροπία: $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$, στην οποία οι συγκεντρώσεις είναι οι εξής: $[N_2]$ = 0,1 M, $[O_2]$ = 0,2 M, [NO] = 0,4 M. Ποια η τιμή της σταθεράς ισορροπίας K_c στη θερμοκρασία T;
Α) 0,05 Β) 0,13 Γ) 8 Δ) 20

15.10. Για τη χημική ισορροπία που ακολουθεί, ισχύει: $K_c = 2,5\cdot10^3$ στους 2000°C.

$$2NO(g) \rightleftharpoons N_2(g) + O_2(g)$$

i. Ποια η τιμή της σταθεράς K_c της ισορροπίας,

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g),$$

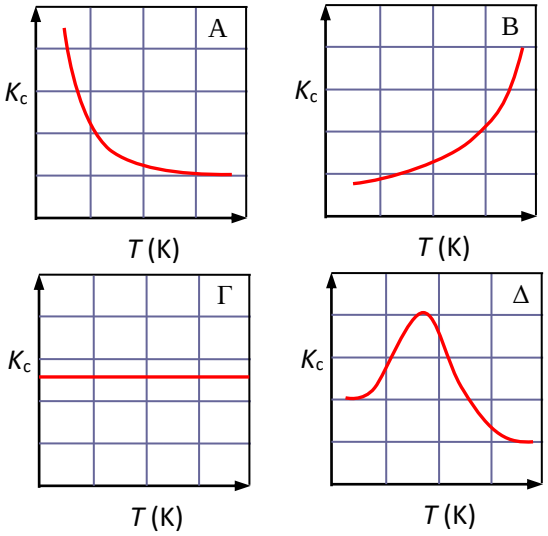
στους 2000°C;
ii. Στους 2000°C η ισορροπία ευνοεί το σχηματισμό του NO ή όχι;
Α) i. $2,5\cdot10^3$, ii. ναι Β) i. $4\cdot10^{-4}$, ii. ναι
Γ) i. $4\cdot10^{-4}$, ii. όχι Δ) i. $2,5\cdot10^3$, ii. όχι

15.11. Η σταθερά K_c της χημικής ισορροπίας που αποδίδεται με τη χημική εξίσωση,

$$2NO(g) \rightleftharpoons N_2(g) + O_2(g),\ \Delta H = -40\ kcal,$$

έχει τιμή K_1 στους 300 K και τιμή K_2 στους 600 K. Μεταξύ των σταθερών K_1 και K_2 θα ισχύει:
Α) $K_2 = K_1$ Β) $K_2 > K_1$ Γ) $K_2 < K_1$ Δ) $K_2 = 2K_1$

15.12. Δίνεται η ισορροπία: $\mathbf{A(s)} + B(g) \rightleftharpoons \Gamma(g)$, $\Delta H > 0$. Για την ισορροπία αυτή, ποιο από τα διαγράμματα που ακολουθούν αποδίδει τη σχέση μεταξύ της σταθεράς K_c και της θερμοκρασίας (T);



15.13. Για τις παρακάτω χημικές ισορροπίες να γραφεί η έκφραση για τη σταθερά K_c καθώς και η μονάδα της.
α) $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$
β) $2H_2S(g) \rightleftharpoons 2H_2(g) + S_2(g)$
γ) $3Cl_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons \mathbf{2ICl_3(s)}$
δ) $\mathbf{C(s)} + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$
ε) $\mathbf{Cr(s)} + 3Ag^+(aq) \rightleftharpoons \mathbf{3Ag(s)} + Cr^{3+}(aq)$
στ) $\mathbf{CaF_2(s)} \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2F^-(aq)$
ζ) $\mathbf{SnO_2(s)} + 2CO(g) \rightleftharpoons \mathbf{Sn(s)} + 2CO_2(g)$
η) $Fe^{3+}(aq) + SCN^-(aq) \rightleftharpoons [Fe(SCN)]^{2+}(aq)$
θ) $\mathbf{FeO(s)} + CO(g) \rightleftharpoons Fe(\ell) + CO_2(g)$
ι) $CH_3COOH(\ell) + CH_3OH(\ell) \rightleftharpoons CH_3COOCH_3(\ell) + H_2O(\ell)$
κ) $\mathbf{PbO(s)} + CO(g) \rightleftharpoons Pb(\ell) + CO_2(g)$

15.14. Σε δοχείο έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία: $\mathbf{CaCO_3(s)} \rightleftharpoons \mathbf{CaO(s)} + CO_2(g)$, $\Delta H > 0$. Αυξάνουμε τον όγκο του δοχείου και αποκαθίσταται νέα ισορροπία στην ίδια θερμοκρασία. Στην κατάσταση της νέας ισορροπίας:
Α) η συγκέντρωση του $CO_2(g)$ δεν έχει μεταβληθεί
Β) η τιμή της σταθεράς K_c έχει αυξηθεί
Γ) η πίεση στο δοχείο έχει αυξηθεί
Δ) η ποσότητα του $CaCO_3(s)$ δεν έχει μεταβληθεί
Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

15.15. Να χαρακτηρίσετε τις προτάσεις που ακολουθούν ως σωστές (Σ) ή λανθασμένες (Λ):
α) Αν μία αμφίδρομη αντίδραση έχει υψηλή τιμή της σταθεράς ισορροπίας K_c τότε διεξάγεται με μεγάλη ταχύτητα.
β) Για την ισορροπία: $\mathbf{C(s)} + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$, η σταθερά K_c ελαττώνεται με την ελάττωση της πίεσης.
γ) Για την ισορροπία: $2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$, η μονάδα μέτρησης της σταθεράς K_c είναι το 1 L/mol.
δ) Για την ισορροπία που ακολουθεί η μονάδα της σταθεράς K_c είναι το mol/L.

$$\mathbf{Fe_2O_3(s)} + 3CO(g) \rightleftharpoons 2\mathbf{Fe(s)} + 3CO_2(g)$$

ε) Η απόδοση της αντίδρασης: $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$, σε καθορισμένη θερμοκρασία, παραμένει σταθερή όταν το αρχικό μίγμα H_2 και I_2 είναι ισομοριακό.

15.16. α) Για την ισορροπία, $2A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2\Gamma(g)$, οι αντιδράσεις προς τα δεξιά και προς τα αριστερά είναι απλές αντιδράσεις. Να αποδείξετε το νόμο της χημικής ισορροπίας.
β) Στη χημική ισορροπία, $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$, οι δύο αντίθετης φοράς αντιδράσεις (υ_1 προς τα δεξιά και υ_2 προς τα αριστερά) είναι απλές. Σε θερμοκρασία 100°C η σταθερά ταχύτητας προς τα δεξιά (k_1) είναι μικρότερη από τη σταθερά ταχύτητας προς τα αριστερά (k_2).
Για την τιμή της σταθεράς ισορροπίας (K_c) στους 100°C τι από τα παρακάτω θα ισχύει;
1. $K_c = 1$ 2. $K_c > 1$ 3. $K_c < 1$
Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

15.17. α) Δίνονται οι ισορροπίες που ακολουθούν.

$$(1/2)N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons NO_2(g),\ K_{c1}$$
$$2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g),\ K_{c2}$$

Να βρεθεί η σχέση της σταθεράς K_c της ισορροπίας:

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 2O_2(g),$$

με τις σταθερές K_{c1} και K_{c2}.
β) Γνωρίζοντας τις σταθερές K_{c1} και K_{c2} των αντιδράσεων (1) και (2), να υπολογίσετε τη σταθερά K_{c3}.

$$\mathbf{C(s)} + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g),\ K_{c1} = 2{,}2\ (1)$$
$$CO_2(g) + 2H_2(g) \rightleftharpoons 2H_2O(g) + \mathbf{C(s)},\ K_{c2} = 0{,}25\ (2)$$
$$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g),\ K_{c3} = ;$$

Όλες οι σταθερές αντιστοιχούν στην ίδια θερμοκρασία.

15.18. Να προβλέψετε πως μεταβάλλεται η τιμή της σταθεράς (K_c) της ισορροπίας, $2POCl_3(g) \rightleftharpoons 2PCl_3(g) + O_2(g)$, με την αύξηση της θερμοκρασίας.
Δίνονται οι θερμοχημικές εξισώσεις:

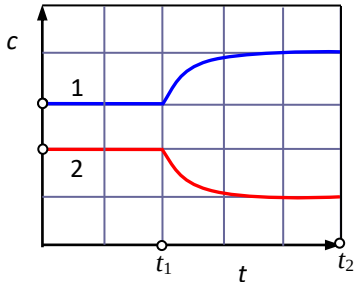
$$\mathbf{2P(s)} + O_2(g) + 3Cl_2(g) \longrightarrow 2POCl_3(g),\ \Delta H^o = -1080\ kJ$$
$$\mathbf{2P(s)} + 3Cl_2(g) \longrightarrow 2PCl_3(g),\ \Delta H^o = -580\ kJ$$

15.19. Σε διάλυμα που έχει αποκατασταθεί η ισορροπία (1),

$$A(aq) + B(aq) \rightleftharpoons \Gamma(aq),\ \Delta H > 0 \quad (1)$$

πραγματοποιούμε τις μεταβολές i και ii που ακολουθούν.
i. Αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος, χωρίς άλλη μεταβολή.
ii. Διάλυση επιπλέον ποσότητας Α(aq), χωρίς άλλη μεταβολή.
α) Να σημειώσετε το είδος της μεταβολής που θα παρατηρηθεί στο λόγο των συγκεντρώσεων λ = [Γ] / [Α] σε κάθε μία περίπτωση i και ii (αύξηση, μείωση, καμία μεταβολή).
β) Να αιτιολογήσετε τις επιλογές σας.

15.20. Σε δοχείο σταθερού όγκου (V) εισάγουμε ποσότητες των αερίων Α(g) και Β(g) και αποκαθίσταται η ισορροπία: $A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons 3\Gamma(g) + \Delta(g)$, $\Delta H > 0$. Τη στιγμή t_1 αυξάνουμε τη θερμοκρασία, υπό σταθερό όγκο και από τη στιγμή t_2 και μετά αποκαθίσταται νέα ισορροπία. Οι μεταβολές των συγκεντρώσεων για δύο από τα 4 σώματα της ισορροπίας εμφανίζονται στο διπλανό διάγραμμα.



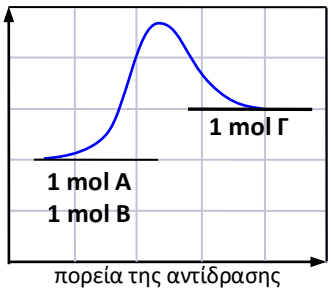
α) Σε ποια από τα σώματα αντιστοιχούν οι καμπύλες (1) και (2); Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.
β) Να εξηγήσετε πως θα μεταβληθεί η σταθερά K_c με την αύξηση της θερμοκρασίας.
γ) Για το χρονικό διάστημα t_1 - t_2, ποια η τιμή του λόγου του ρυθμού παραγωγής του Γ (υ_Γ) προς το ρυθμό κατανάλωσης του Β (υ_B); Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

15.21. Σε δοχείο έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία:

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

Μειώνουμε τον όγκο του δοχείου διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία και αποκαθίσταται νέα χημική ισορροπία. Να εξετάσετε πως μεταβάλλονται (αύξηση, μείωση, καμία μεταβολή) οι συγκεντρώσεις $[N_2O_4]$ και $[NO_2]$ από την αρχική στην τελική χημική ισορροπία.

15.22. Θεωρούμε την ισορροπία: $A(g) + B(g) \rightleftharpoons \Gamma(g)$. Για την ισορροπία αυτή δίνεται το ενεργειακό διάγραμμα που ακολουθεί. Στην ισορροπία προξενούμε ξεχωριστά τις μεταβολές I, II και III.



Μεταβολή I. Προσθήκη καταλύτη, χωρίς άλλη μεταβολή.
Μεταβολή II. Αύξηση της θερμοκρασίας, υπό σταθερό όγκο.
Μεταβολή III. Αύξηση της πίεσης, χωρίς μεταβολή στη θερμοκρασία.
Να εξηγήσετε τις επιπτώσεις που θα έχει καθεμία από τις μεταβολές αυτές στα μεγέθη:
α) Χρόνος για την αποκατάσταση της ισορροπίας.
β) Ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης, $A(g) + B(g) \rightarrow \Gamma(g)$ και της αντίστροφης αντίδρασης, $\Gamma(g) \rightarrow A(g) + B(g)$.
γ) Σταθερά χημικής ισορροπίας (K_c).
δ) Συγκέντρωση του Γ(g) στην ισορροπία.

15.23. Σε κενό δοχείο σταθερού όγκου εισάγεται ποσότητα φωσγενίου, που διασπάται σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:

$$COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$$

Στην κατάσταση της ισορροπίας η απόδοση είναι α_1%. Υπό σταθερή θερμοκρασία εισάγεται επιπλέον ποσότητα $COCl_2(g)$ και αποκαθίσταται νέα χημική ισορροπία με συνολική απόδοση α_2%. Η σχέση που συνδέει τις αποδόσεις α_1% και α_2% είναι:
i. $\alpha_1\% > \alpha_2\%$ ii. $\alpha_1\% = \alpha_2\%$ iii. $\alpha_1\% < \alpha_2\%$
α) Να επιλέξετε τη σωστή απάντηση.
β) Να δικαιολογήσετε την επιλογή σας. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

15.24. Η αιμοσφαιρίνη (Hb) ανήκει σε μια οικογένεια πρωτεϊνών που μεταφέρουν οξυγόνο από τους πνεύμονες στους ιστούς δεσμεύοντάς το σε ομάδες αίμης, σύμφωνα με την ισορροπία (1): $Hb + O_2 \rightleftharpoons HbO_2$, $K_{c1} = 2{,}9$ (1)
Ένα γνωστό δηλητήριο είναι το CO(g), το οποίο δεσμεύεται από την αιμοσφαιρίνη, σύμφωνα με την ισορροπία (2):

$$Hb + CO \rightleftharpoons HbCO,\ K_{c2} = 630 \quad (2)$$

Με βάση τις ανωτέρω ισορροπίες να εξηγήσετε τη βλαβερή δράση του CO στον άνθρωπο. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

15.25. Σε κλειστό και κενό δοχείο όγκου $V = 10$ L εισάγονται λ mol αερίου N_2 και μ mol αερίου H_2 οπότε σε κατάλληλη θερμοκρασία αποκαθίσταται η ισορροπία:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g),\ K_c = 2$$

Στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας οι συγκεντρώσεις του $H_2(g)$ και της $NH_3(g)$ είναι $[H_2] = 1$ M και $[NH_3] = 1$ M. Να υπολογίσετε:
α) Τις αρχικές ποσότητες λ και μ.
β) Την απόδοση της αντίδρασης.

15.26. Σε δοχείο σταθερού όγκου 20 L εισάγονται α mol CO_2 και β mol CO, οπότε αποκαθίσταται η ισορροπία (1) που ακολουθεί, σε θερμοκρασία T:

$$CO_2(g) + C(s) \rightleftharpoons 2CO(g) \quad (1)$$

Στην κατάσταση ισορροπίας συνυπάρχουν 1 mol $CO_2(g)$, 0,5 mol C(s) και 2 mol CO(g). Να υπολογιστούν:
α) Οι αρχικές ποσότητες α mol και β mol.
β) Η σταθερά K_c της ισορροπίας (1) στη θερμοκρασία T.

15.27. Η αντίδραση ισομερείωσης της 6-φωσφορικής γλυκόζης (G6P) σε 6-φωσφορική φρουκτόζη (F6P) είναι ένα σημαντικό βήμα του μεταβολισμού της γλυκόζης στους ζωντανούς οργανισμούς και περιγράφεται από την αμφίδρομη αντίδραση: $G6P(aq) \rightleftharpoons F6P(aq)$.
Η σταθερά K_c της ισορροπίας έχει τιμή ίση με 0,5 (σε θερμοκρασία T).
α) Αν ξεκινήσουμε με υδατικό διάλυμα G6P, ποιο ποσοστό (%) της G6P θα έχει μετατραπεί σε F6P στην ισορροπία;
β) Το αρχικό διάλυμα της G6P είχε συγκέντρωση $6 \cdot 10^{-3}$ M. Ποιες οι συγκεντρώσεις των συστατικών στην ισορροπία;
Η θερμοκρασία των διαλυμάτων είναι ίση με T.

15.28. Ποσότητα $N_2O_4(g)$ μάζας 46 g εισάγεται σε δοχείο Δ_1 όγκου 2 L στους θ°C και διασπάται κατά 20% προς NO_2.
α) Να υπολογιστεί η σταθερά K_c της ισορροπίας:

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

β) Ποιος πρέπει να είναι ο όγκος άλλου δοχείου Δ_2, στο οποίο αν εισαχθούν 46 g N_2O_4 θα διασπαστούν κατά 50%;
Σε όλες τις περιπτώσεις η θερμοκρασία είναι η ίδια.

15.29. Σε υδατικό διάλυμα έχει αποκατασταθεί η ισορροπία:

$$Li_2CO_3(s) \rightleftharpoons 2Li^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

Στην κατάσταση της ισορροπίας προσδιορίστηκαν 0,01 mol $Li_2CO_3(s)$ καθώς και οι συγκεντρώσεις, $[Li^+] = 0{,}2$ M και $[CO_3^{2-}] = 0{,}1$ M. Να υπολογιστεί η τιμή της σταθεράς ισορροπίας (K_c) στη θερμοκρασία του πειράματος.

15.30. Το CH_4 είναι το κύριο συστατικό του φυσικού αερίου και έχει πολλές χρήσεις. Ένας τρόπος σύνθεσής του περιγράφεται με την αντίδραση:

$$C(s) + 2H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g)$$

Σε κλειστό δοχείο όγκου $V = 10$ L εισάγονται ισομοριακές ποσότητες C(s) και $H_2(g)$, οπότε σε θερμοκρασία T αποκαθίσταται η παραπάνω ισορροπία με σταθερά $K_c = 0{,}1$. Η απόδοση της αντίδρασης είναι 50%. Να υπολογίσετε τα αρχικά mol των αντιδρώντων που εισήχθησαν στο δοχείο.
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

15.31. Σε δοχείο σταθερού όγκου $V = 2$ L εισάγονται 1 mol A(s) και 0,6 mol B(g), σε θερμοκρασία 127°C και αποκαθίσταται η ισορροπία: $A(s) + B(g) \rightleftharpoons \Gamma(g) + \Delta(g)$. Αν το αέριο μίγμα ισορροπίας ασκεί πίεση ίση με 16,4 atm στους 127° C, να υπολογιστούν:
α) Η απόδοση της αντίδρασης (με τη μορφή κλάσματος).
β) Η τιμή της σταθεράς ισορροπίας K_c στους 127°C.
γ) Η % v/v περιεκτικότητα του αερίου μίγματος ισορροπίας.
$R = 0{,}082$ L·atm/(mol·K).

15.32. Σε δοχείο όγκου V = 10 L εισάγουμε 1 mol CH_3OH στους 500 K και αποκαθίσταται η χημική ισορροπία,

$$CH_3OH(g) \rightleftharpoons CO(g) + 2H_2(g),$$

στην οποία προσδιορίζονται 1,5 mol H_2.
α) Πόσα mol CH_3OH υπάρχουν στην ισορροπία; Ποια είναι η απόδοση της αντίδρασης;
β) Ποια η τιμή της K_c της ισορροπίας στους 500 K;
γ) Σε άλλο δοχείο όγκου 1 L εισάγουμε 1 mol CH_3OH και 6,75 mol CO, στους 500 K. Πόσα mol H_2 πρέπει να εισάγουμε ταυτόχρονα στο δοχείο, ώστε το σύστημα να είναι σε ισορροπία, δηλαδή να μην εξελιχθεί αντίδραση;

15.33. Σε δοχείο εισάγονται 0,3 mol CO_2 και 0,3 mol H_2 και αποκαθίσταται η χημική ισορροπία,

$$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$$

στην οποία προσδιορίστηκαν 0,1 mol $H_2O(g)$.
α) Να υπολογιστεί η τιμή της σταθεράς ισορροπίας K_c.
β) Σε ένα άλλο δοχείο εισάγονται 0,6 mol CO και 0,6 mol $H_2O(g)$. Πόσα mol από κάθε συστατικό θα υπάρχουν όταν αποκατασταθεί η ισορροπία;
γ) Σε τρίτο δοχείο συνυπάρχουν 0,1 mol $CO_2(g)$, 0,1 mol $H_2(g)$, 0,2 mol $CO(g)$ και 0,2 mol $H_2O(g)$. Να εξηγήσετε αν το σύστημα αυτό είναι ή όχι σε χημική ισορροπία.
Σε όλα τα πειράματα η θερμοκρασία είναι η ίδια.

15.34. Σε δοχείο σταθερού όγκου (V) εισάγονται x mol αερίου σώματος Α και με την πάροδο του χρόνου αποκαθίσταται η χημική ισορροπία: $A(g) \rightleftharpoons 2B(g) + \mathbf{\Gamma(s)}$. Η απόδοση της αντίδρασης είναι ίση με 0,5. Σε άλλο δοχείο ίσου όγκου εισάγονται y mol A(g) και αποκαθίσταται η παραπάνω ισορροπία στην ίδια θερμοκρασία. Η απόδοση της αντίδρασης είναι ίση με 0,6. Να υπολογίσετε το λόγο x/y.

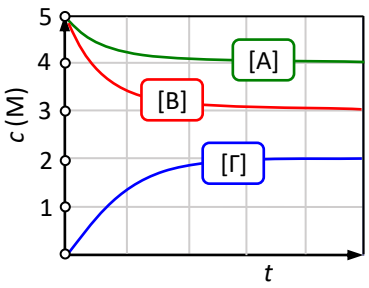
15.35. Σε δοχείο σταθερού όγκου εισάγονται 0,9 mol Cl_2 και 0,5 mol I_2. Τα δύο σώματα αντιδρούν σε κατάλληλη θερμοκρασία και προκύπτει ένωση του τύπου ICl_x, σύμφωνα με την ισορροπία: $xCl_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2ICl_x(g)$. Στην κατάσταση της ισορροπίας στο δοχείο βρέθηκαν 0,6 mol $Cl_2(g)$ και 0,2 mol $I_2(g)$. Να υπολογιστούν:
α) Η ποσότητα του σώματος ICl_x στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας καθώς και η τιμή του x.
β) Η απόδοση της αντίδρασης.
γ) Η τιμή της σταθεράς K_c στη θερμοκρασία του πειράματος.

15.36. Το χλωροφόρμιο ($CHCl_3$) και το νερό είναι υγροί διαλύτες που δεν αναμιγνύονται και όταν έρθουν σε επαφή σχηματίζουν δύο στιβάδες (φάσεις). Η καφεΐνη είναι διεγερτική ουσία που απαντάται στον καφέ και όταν διαλυθεί στο σύστημα $CHCl_3/H_2O$ αποκαθίσταται η ισορροπία:

καφεΐνη (υδατικό διάλυμα) $\rightleftharpoons$ καφεΐνη (διάλυμα $CHCl_3$)

Για την ισορροπία αυτή ισχύει: K_c = 4 (σε θερμοκρασία T). Σε υδατικό διάλυμα καφεΐνης όγκου 40 mL που περιέχει 0,5 g καφεΐνης προσθέτουμε 10 mL χλωροφορμίου. Ανακινούμε το σύστημα έντονα και στη συνέχεια το αφήνουμε να ηρεμήσει. Να υπολογιστεί η μάζα της καφεΐνης που διαλύθηκε στη στιβάδα του χλωροφορμίου. Η θερμοκρασία των διαλυμάτων είναι ίση με T.

15.37. Σε δοχείο 2 L και υπό σταθερή θερμοκρασία έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία που περιγράφεται από τη γενική εξίσωση: $\alpha A(g) + \beta B(g) \rightleftharpoons \gamma\Gamma(g)$, όπου α, β και γ οι συντελεστές των αντίστοιχων σωμάτων (μικρότεροι δυνατοί ακέραιοι). Οι συγκεντρώσεις των αερίων σε σχέση με το χρόνο, από την έναρξη της αντίδρασης μέχρι την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας, απεικονίζονται στο διπλανό διάγραμμα.



α) i. Ποιες ενώσεις είχαν εισαχθεί αρχικά στο δοχείο και πόσα mol από την κάθε μία;
ii. Να προσδιορίσετε τους συντελεστές α, β και γ των τριών σωμάτων της παραπάνω ισορροπίας.
β) Να υπολογίσετε την απόδοση της αντίδρασης που πραγματοποιήθηκε καθώς και την τιμή της σταθεράς K_c.

15.38. Σε τρεις διαφορετικές φιάλες 1, 2 και 3 έχει αποκατασταθεί η ίδια ισορροπία: $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$, $\Delta H > 0$. Στον πίνακα που ακολουθεί εμφανίζονται οι συγκεντρώσεις των συστατικών της ισορροπίας στις τρεις φιάλες.

Φιάλη	$[H_2]$ (M)	$[I_2]$ (M)	[HI] (M)
1	0,2	0,1	0,8
2	0,05	0,1	0,5
3	0,25	0,5	2

α) Να υπολογίσετε τις τιμές της σταθεράς K_c της ισορροπίας στις τρεις φιάλες.
β) Σε ποια φιάλη η ισορροπία έχει αποκατασταθεί σε διαφορετική θερμοκρασία; Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.
γ) Να συγκρίνετε την θερμοκρασία στις 3 φιάλες.

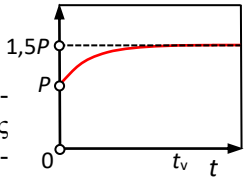
15.39. Σε δοχείο όγκου 5 L εισάγονται 50 g $CaCO_3$, τα οποία θερμαίνονται στους 727°C και αρχίζουν να διασπώνται προς CaO και CO_2. Μετά την αποκατάσταση της ετερογενούς ισορροπίας: $\mathbf{CaCO_3(s)} \rightleftharpoons \mathbf{CaO(s)} + CO_2(g)$, η πίεση στο δοχείο σταθεροποιήθηκε στις 3,28 atm.
α) Να υπολογίσετε τη σταθερά K_c της ισορροπίας καθώς και το ποσοστό διάσπασης του $CaCO_3$.
β) Σε δοχείο όγκου 20 L εισάγονται 50 g $CaCO_3(s)$ στους 727°C. Να αποδείξετε ότι στην περίπτωση αυτή δεν είναι δυνατό να αποκατασταθεί χημική ισορροπία.
R = 0,082 (L·atm)/(mol·K).

15.40. Σε δοχείο σταθερού όγκου έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία που ακολουθεί.

$$\mathbf{A(s)} + B(g) \rightleftharpoons \Gamma(g),$$

Στην κατάσταση της ισορροπίας συνυπάρχουν 0,5 mol A(s), 1 mol B(g) και 1 mol Γ(g). Από το δοχείο της ισορροπίας απομακρύνονται κατάλληλα 0,5 mol Γ(g) και αποκαθίσταται νέα χημική ισορροπία στην ίδια θερμοκρασία. Να υπολογιστούν οι ποσότητες (σε mol) όλων των σωμάτων στη νέα ισορροπία.

15.41. Σε δοχείο σταθερού όγκου εισάγεται ποσότητα ένωσης Α(g), η οποία διασπάται υπό σταθερή θερμοκρασία σύμφωνα με την εξίσωση: $A(g) \rightleftharpoons 2B(g)$. Η αρχική συγκέντρωση της ένωσης Α(g) είναι ίση με c_0 και η αρχική πίεση είναι ίση με P. Η μεταβολή της πίεσης στο δοχείο από την έναρξη της αντίδρασης ($t = 0$) μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας ($t = t_v$) εμφανίζονται στο διπλανό γράφημα.



α) Να υπολογιστεί η απόδοση της αντίδρασης.
β) Να αποδείξετε ότι για τη σταθερά K_c της ισορροπίας ισχύει: $K_c = 2c_0$.

15.42. Δίνεται η αντίδραση:

$$CS_2(g) + 3Cl_2(g) \rightleftharpoons S_2Cl_2(g) + CCl_4(g),\ \Delta H = -238\ kJ$$

λ mol $CS_2(g)$ και μ mol $Cl_2(g)$ εισάγονται σε δοχείο όγκου $V = 1{,}2$ L σε θερμοκρασία T. Μετά την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας στο δοχείο προσδιορίστηκαν 4 mol $CS_2(g)$, 0,6 mol $Cl_2(g)$, 0,6 mol $S_2Cl_2(g)$ και 0,6 mol $CCl_4(g)$.
α) Να υπολογίσετε τις τιμές των λ και μ.
β) Να υπολογίσετε τη σταθερά K_c της ισορροπίας στη θερμοκρασία T καθώς και την απόδοση της αντίδρασης.
γ) Να εξηγήσετε πως θα μεταβληθεί η θέση της χημικής ισορροπίας και η τιμή της K_c αν στο δοχείο της ισορροπίας πραγματοποιηθεί μία από τις παρακάτω μεταβολές:
i. Αύξηση της θερμοκρασίας, χωρίς μεταβολή στους άλλους συντελεστές της ισορροπίας.
ii. Προσθήκη επιπλέον ποσότητας $Cl_2(g)$, χωρίς μεταβολή του όγκου και της θερμοκρασίας.

15.43. Η αμμωνία (NH_3) είναι ένα σπουδαίο βιομηχανικό αέριο με πολλές χρήσεις. Ισομοριακό αέριο μίγμα N_2 και H_2 εισάγεται σε θερμαινόμενο σωλήνα θερμοκρασίας θ^oC παρουσία καταλύτη, οπότε συντίθεται η αμμωνία NH_3, σύμφωνα με την παρακάτω χημική εξίσωση:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

Το εξερχόμενο αέριο μίγμα εισάγεται σε δοχείο όγκου V και η σύστασή του παραμένει σταθερή.
α) Αν το μίγμα περιέχει 20%v/v NH_3, να βρείτε την απόδοση της αντίδρασης που πραγματοποιήθηκε.
β) Τα συνολικά mol των αερίων στο δοχείο είναι 10 και η πιο πάνω αντίδραση έχει $K_c = 20/27$ στους θ^oC. Να υπολογίσετε τον όγκο V του δοχείου. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

15.44. Σε κλειστό δοχείο βρίσκονται σε κατάσταση ισορροπίας 1 mol CO_2, 1 mol H_2, 2 mol CO και 2 mol υδρατμών στους θ^oC, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$$

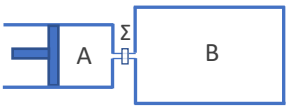
α) Να υπολογίσετε την τιμή της σταθεράς K_c στους θ^oC.
β) Υπό σταθερή θερμοκρασία, προσθέτουμε επιπλέον στο δοχείο της ισορροπίας 3 mol CO_2 και 3 mol H_2. Να υπολογίσετε τη σύσταση του μίγματος στη νέα ισορροπία.

15.45. Σε δοχείο όγκου V_1 εισάγεται ποσότητα $N_2O_4(g)$ που διασπάται σύμφωνα με την εξίσωση:

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

Στη χημική ισορροπία έχει διασπαστεί το 50% της αρχικής ποσότητας του $N_2O_4(g)$. Μεταβάλλουμε τον όγκο του δοχείου υπό σταθερή θερμοκρασία και στη νέα ισορροπία έχει διασπαστεί το 60% της αρχικής ποσότητας του $N_2O_4(g)$.
α) Να εξηγήσετε αν ο όγκος του δοχείου αυξήθηκε ή μειώθηκε.
β) Να υπολογίσετε το λόγο (V_2/V_1), όπου V_2 ο όγκος του δοχείου στη νέα χημική ισορροπία.

15.46. Στη διάταξη του σχήματος η στρόφιγγα (Σ) είναι αρχικά κλειστή και το δοχείο Β κενό. Το δοχείο Α έχει όγκο $V_A = 1$ L και σε αυτό συνυπάρχουν σε κατάσταση χημικής ισορροπίας 4 mol Α(g), 4 mol Β(g) και 8 mol Γ(g), σύμφωνα με την εξίσωση: $A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons 2\Gamma(g)$.



Ανοίγουμε τη στρόφιγγα (Σ) και συμπιέζοντας το έμβολο μεταφέρουμε όλο το αέριο μίγμα της χημικής ισορροπίας από το δοχείο Α στο δοχείο Β. Αποκαθίσταται νέα χημική ισορροπία στην οποία προσδιορίζονται 6 mol Γ(g). Να προσδιοριστεί ο όγκος του δοχείου Β. Η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή.

15.47. Η σταθερά της ισορροπίας που ακολουθεί έχει τιμή $K_c = 0{,}01$ στους 227°C.

$$\mathbf{Ag_2CO_3(s)} \rightleftharpoons \mathbf{Ag_2O(s)} + CO_2(g),$$

α) Σε κλειστό δοχείο εισάγονται 2 mol $Ag_2CO_3(s)$ αμελητέου όγκου στους 227°C. Ποιος πρέπει να είναι ο όγκος του δοχείου ώστε να διασπαστεί το πολύ 1% της αρχικής ποσότητας του $Ag_2CO_3(s)$;
β) Να υπολογιστεί η ελάχιστη μάζα $CO_2(g)$ που πρέπει να εισαχθεί σε άλλο δοχείο 10 L, που περιέχει ποσότητα $Ag_2CO_3(s)$ αμελητέου όγκου στους 227°C, ώστε να μην γίνει καθόλου διάσπαση του $Ag_2CO_3(s)$;

15.48. Σε δύο φιάλες Α και Β έχουν αποκατασταθεί οι χημικές ισορροπίες που περιγράφονται από την εξίσωση:

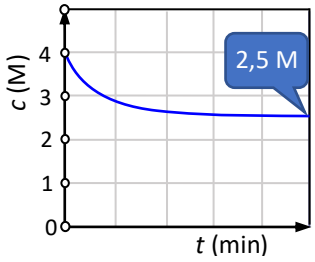
$$\mathbf{Fe(OH)_3(s)} \rightleftharpoons Fe^{3+}(aq) + 3OH^-(aq)$$

Για τη συγκέντρωση των ιόντων OH^- στις δύο φιάλες ισχύει: $[OH^-]_A = 2\cdot[OH^-]_B$. Να προσδιοριστεί ο λόγος των συγκεντρώσεων των ιόντων $Fe^{3+}(aq)$ στις δύο φιάλες. Η θερμοκρασία είναι η ίδια και στις δύο φιάλες.

15.49. Σε δοχείο σταθερού όγκου σε θερμοκρασία θ°C εισάγονται ισομοριακές ποσότητες από τα αέρια Α(g) και Β(g) και αποκαθίσταται η ισορροπία: $A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2\Gamma(g)$, στην οποία έχει παραμείνει το 50% της αρχικής ποσότητας του Α.
α) Ποια η τιμή της σταθεράς K_c της ισορροπίας στους θ^oC;
β) Αν αναμιγνύαμε αρχικά τα σώματα Α και Β με αναλογία mol 4:1, αντίστοιχα, ποια θα ήταν η απόδοση της αντίδρασης στην ίδια θερμοκρασία;
γ) Με ποια αναλογία mol πρέπει να αναμίξουμε τα Α και Β, ώστε η απόδοση της αντίδρασης να είναι 75% στην ίδια θερμοκρασία;

15.50. Σε δοχείο σταθερού όγκου $V = 2$ L εισάγονται 8 mol $C_2H_4(g)$ και 5 mol $Br_2(g)$ και αποκαθίσταται η ισορροπία (σε θερμοκρασία T): $C_2H_4(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons C_2H_4Br_2(g)$.

Το διάγραμμα της μεταβολής της $[C_2H_4(g)]$ με το χρόνο δίνεται στο διπλανό σχήμα.



α) Να υπολογίσετε τη $[Br_2]$ και τη $[C_2H_4Br_2]$ στην ισορροπία.

β) Να υπολογίσετε τη σταθερά (K_c) της ισορροπίας στη θερμοκρασία (T).

γ) Πόσα mol $C_2H_4Br_2(g)$ πρέπει να αφαιρεθούν από την παραπάνω ισορροπία ώστε στη νέα ισορροπία να υπάρχουν 1 mol $Br_2(g)$; Η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή.

δ) Αυξάνουμε τη θερμοκρασία στο δοχείο της αρχικής χημικής ισορροπίας και στη νέα χημική ισορροπία παρατηρείται μεγαλύτερος συνολικός αριθμός mol σε σχέση με την αρχική χημική ισορροπία. Να εξηγήσετε αν η αντίδραση προσθήκης είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη.

15.51. 0,1 mol SO_2, 0,1 mol Cl_2 και 0,64 mol SO_2Cl_2 συνυπάρχουν σε ισορροπία, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$SO_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons SO_2Cl_2(g),\ K_c = 64 \text{ (στους } \theta^oC)$$

α) Ποιος ο όγκος του δοχείου;

β) Πόσα mol SO_2Cl_2 πρέπει να προσθέσουμε στην παραπάνω ισορροπία, υπό σταθερό όγκο και υπό σταθερή θερμοκρασία, ώστε στη νέα ισορροπία να υπάρχουν 0,2 mol SO_2;

γ) Μεταβάλλουμε τον όγκο της αρχικής ισορροπίας υπό σταθερή θερμοκρασία και ταυτόχρονα εισάγουμε 0,1 mol $SO_2(g)$. Παρατηρούμε ότι η ποσότητα του $SO_2Cl_2(g)$ παραμένει σταθερή με την πάροδο του χρόνου και ίση με 0,64 mol. Ποιος ο όγκος του δοχείου στην περίπτωση αυτή;

15.52. Σε δοχείο όγκου $V = 2$ L εισάγονται 0,8 mol $SO_2(g)$ και 1,2 mol $O_2(g)$ και αποκαθίσταται η χημική ισορροπία:

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g),$$

με απόδοση 50%. Να υπολογίσετε πόσα επιπλέον mol O_2 πρέπει να προστεθούν στο δοχείο, χωρίς μεταβολή της θερμοκρασίας και του όγκου, ώστε η απόδοση της αντίδρασης να γίνει 75%.

15.53. Από ένα κοίτασμα γαιανθράκων λαμβάνεται ποσότητα 20 kg, η οποία καίγεται και παράγεται SO_2 σύμφωνα με την αντίδραση που ακολουθεί.

$$4\mathbf{FeS_2(s)} + 11O_2(g) \rightarrow 2\mathbf{Fe_2O_3(s)} + 8SO_2(g)$$

Το SO_2 που παράγεται διοχετεύεται σε δοχείο σταθερού όγκου 48 L μαζί με ισομοριακή ποσότητα O_2 και αποκαθίσταται ισορροπία με απόδοση 50% σύμφωνα με την αντίδραση: $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$. Για τη σταθερά της ισορροπίας ισχύει $K_c = 4$. Να υπολογίσετε:

α) Την ποσότητα (σε mol) κάθε αερίου στη θέση ισορροπίας.

β) Την περιεκτικότητα % w/w σε FeS_2 του κοιτάσματος γαιάνθρακα. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

15.54. Σε δοχείο 10 L εισάγονται 6 mol SO_3 και 3 mol NO σε θερμοκρασία T, οπότε με την πάροδο του χρόνου αποκαθίσταται η ισορροπία που ακολουθεί σε θερμοκρασία T.

$$SO_3(g) + NO(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + NO_2(g)$$

Στην κατάσταση της ισορροπίας βρέθηκε ότι $[NO_2] = 0,2$ M.

α) Να υπολογίσετε: i. την απόδοση της αντίδρασης (με τη μορφή κλάσματος) και ii. την τιμή της σταθεράς ισορροπίας K_c στη θερμοκρασία T.

β) Πόσα mol NO πρέπει να προσθέσουμε επιπλέον στο μίγμα της ισορροπίας, υπό σταθερή θερμοκρασία T, ώστε στη νέα ισορροπία να ισχύει: $[NO_2] = 0,3$ M;

γ) Στην αρχική χημική ισορροπία, υποδιπλασιάζουμε τον όγκο του δοχείου, υπό σταθερή θερμοκρασία (T). Ποιες θα είναι οι νέες συγκεντρώσεις των τεσσάρων συστατικών της ισορροπίας; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

15.55. Σε δοχείο σταθερού όγκου εισάγονται 1,5 mol H_2 και 3 mol I_2 και αποκαθίσταται η χημική ισορροπία:

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g),$$

στην οποία προσδιορίζονται 2 mol HI(g).

α) Να προσδιοριστεί η απόδοση της αντίδρασης.

β) Στο μίγμα της ισορροπίας προστίθενται 1,5 mol $H_2(g)$ επιπλέον και αποκαθίσταται νέα ισορροπία στην ίδια θερμοκρασία. Ποια η νέα απόδοση της αντίδρασης;

15.56. Σε δοχείο με έμβολο συνυπάρχουν σε κατάσταση ισορροπίας 4 mol $N_2O_4(g)$ και 4 mol $NO_2(g)$, σύμφωνα με την εξίσωση: $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$. Η πίεση στο δοχείο είναι P_1 και η θερμοκρασία T_1. Τριπλασιάζουμε τον όγκο του δοχείου υπό σταθερή θερμοκρασία και σταδιακά αποκαθίσταται νέα ισορροπία στην οποία η πίεση είναι ίση με P_2.

α) Να υπολογιστούν οι ποσότητες σε mol των δύο αερίων στη νέα χημική ισορροπία.

β) Να υπολογιστούν ο λόγος των ολικών πιέσεων P_1/P_2.

γ) Το δοχείο της νέας χημικής ισορροπίας (πίεση P_2) ψύχεται σε θερμοκρασία $T_2 < T_1$, υπό σταθερό όγκο, και το σύστημα καταλήγει σε τελική ισορροπία, στην οποία η ποσότητα του N_2O_4 είναι ίση με 5 mol. Να εκτιμήσετε αν η αντίδραση διάσπασης του N_2O_4 σε NO_2 είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη και να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

δ) Να υπολογίσετε το λόγο των σταθερών ισορροπίας στη θερμοκρασία T_1 και στη θερμοκρασία T_2.

15.57. Σε δοχείο (Δ1) όγκου 2 L εισάγουμε 1 mol N_2 και 2,5 mol H_2 στους θ^oC και αποκαθίσταται η ισορροπία:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

Η απόδοση της αντίδρασης είναι ίση με 60%.

α) Ποια η τιμή της σταθεράς K_c στους θ^oC;

β) Σε δοχείο (Δ2) όγκου 1 L στους θ^oC, εισάγουμε α mol N_2 και β mol H_2. Τη στιγμή t_1 στο δοχείο βρέθηκαν 2 mol N_2, 5 mol H_2 και 6 mol NH_3. Να υπολογίσετε τις αρχικές ποσότητες α και β mol.

γ) Να αποδείξετε ότι τη χρονική στιγμή t_1 δεν έχουμε χημική ισορροπία. Να εξηγήσετε αν τη χρονική στιγμή t_1, η ταχύτητα σχηματισμού της NH_3 (υ_1) είναι μεγαλύτερη μικρότερη ή ίση με την ταχύτητα διάσπασης της NH_3 (υ_2);

δ) Σε κάποια επόμενη στιγμή t_2 στο δοχείο βρέθηκαν 1 mol N_2, 2 mol H_2 και 8 mol NH_3. Να αποδείξετε ότι τη χρονική στιγμή t_2 έχει αποκατασταθεί χημική ισορροπία.
ε) Στην κατάσταση ισορροπίας στο δοχείο Δ2 αυξάνουμε τη θερμοκρασία και αποκαθίσταται νέα ισορροπία στην οποία προσδιορίστηκαν 1,2 mol N_2. Να χαρακτηρίσετε την αντίδραση σύνθεσης της NH_3 ως εξώθερμη ή ενδόθερμη.

15.58. Σε κατάλληλο διαλύτη διαλύονται 18 g CH_3COOH και 13,8 g C_2H_5OH και αποκαθίσταται η ομογενής ισορροπία: $CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$, $K_c = 4$
α) Να υπολογιστεί η απόδοση της αντίδρασης.
β) Πόσα g CH_3COOH πρέπει να προστεθούν επιπλέον στην φιάλη της ισορροπίας, ώστε στη νέα ισορροπία να υπάρχουν 0,25 mol εστέρα;
γ) 0,2 mol CH_3COOH και x mol CH_3CH_2OH φέρονται προς αντίδραση σε άλλη φιάλη και αποκαθίσταται η παραπάνω ισορροπία στην οποία σχηματίζεται εστέρας με απόδοση 80%. Ποια η τιμή του x;
Η θερμοκρασία είναι η ίδια σε όλες τις περιπτώσεις.

15.59. Σε διάλυμα όγκου 1 L έχει αποκατασταθεί η ισορροπία, στους 25°C: $Ag^+(aq) + Fe^{2+}(aq) \rightleftharpoons \mathbf{Ag(s)} + Fe^{3+}(aq)$, στην οποία ισχύει: $[Ag^+] = 0,2$ M, $[Fe^{2+}] = 0,5$ M και $[Fe^{3+}] = 0,3$ M.
α) Να υπολογίσετε τη σταθερά K_c της ισορροπίας.
β) Πόσα mol Fe^{3+} πρέπει να προστεθούν στο παραπάνω διάλυμα, χωρίς μεταβολή όγκου και στην ίδια θερμοκρασία, ώστε η ποσότητα του Ag(s) να μειωθεί κατά 0,1 mol;

ΠΗΛΙΚΟ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ: Ασκήσεις 15.60 – 15.75

15.60. Το πηλίκο αντίδρασης (Q_c):
Α) συσχετίζει τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων μιας αντίδρασης στην κατάσταση της ισορροπίας
Β) ισούται με την σταθερά K_c της ισορροπίας ακόμη και αν το σύστημα δεν είναι σε κατάσταση της ισορροπίας
Γ) δεν μπορεί ποτέ να είναι ίσο με τη σταθερά K_c της ισορροπίας
Δ) μπορεί να είναι ίσο, μεγαλύτερο ή και μικρότερο από τη σταθερά K_c της ισορροπίας

15.61. Αν σε μία αμφίδρομη αντίδραση ισχύει $Q_c > K_c$:
Α) εκδηλώνεται αντίδραση προς τα δεξιά
Β) εκδηλώνεται αντίδραση προς τα αριστερά
Γ) δεν εκδηλώνεται αντίδραση καθώς το σύστημα είναι ήδη σε κατάσταση χημικής ισορροπίας
Δ) δεν μπορούμε να προβλέψουμε τι θα συμβεί, καθώς εξαρτάται από την εξίσωση της αντίδρασης

15.62. Σε δοχείο έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία:
$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$
Στο δοχείο εισάγουμε επιπλέον x mol $O_2(g)$ και x mol $SO_3(g)$ χωρίς μεταβολή στον όγκο και στη θερμοκρασία. Με την εισαγωγή αυτή η χημική ισορροπία:
Α) θα μετατοπιστεί προς τα δεξιά
Β) θα μετατοπιστεί προς τα αριστερά
Γ) δεν θα μετατοπιστεί
Δ) δεν μπορούμε να προβλέψουμε αν θα μετατοπιστεί και προς ποια κατεύθυνση

15.63. Σε δοχείο σταθερού όγκου έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία: $\mathbf{A(s)} + 2B(g) \rightleftharpoons 2Γ(g)$. Στο δοχείο προσθέτουμε επιπλέον ποσότητας B(g) χωρίς μεταβολή της θερμοκρασίας. Με την προσθήκη αυτή το πηλίκο αντίδρασης (Q_c):
Α) αυξάνεται και εκδηλώνεται αντίδραση προς τα δεξιά
Β) αυξάνεται και εκδηλώνεται αντίδραση προς τα αριστερά
Γ) μειώνεται και εκδηλώνεται αντίδραση προς τα δεξιά
Δ) μειώνεται και εκδηλώνεται αντίδραση προς τα αριστερά

15.64. Σε δοχείο σταθερού όγκου στο οποίο έχει αποκατασταθεί η ισορροπία: $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$, $\Delta H < 0$, αυξάνουμε τη θερμοκρασία. Με τη μεταβολή αυτή:
Α) Το πηλίκο αντίδρασης Q_c γίνεται μεγαλύτερο από τη σταθερά K_c αλλά δεν εκδηλώνεται αντίδραση
Β) Το πηλίκο αντίδρασης Q_c γίνεται μεγαλύτερο από τη σταθερά K_c και εκδηλώνεται αντίδραση προς τα αριστερά
Γ) Το πηλίκο αντίδρασης Q_c γίνεται μικρότερο από τη σταθερά K_c και δεν μεταβάλλεται η θέση της ισορροπίας
Δ) Το πηλίκο αντίδρασης Q_c παραμένει ίσο με τη σταθερά K_c και εκδηλώνεται αντίδραση

15.65. Σε δοχείο σταθερού όγκου που βρίσκεται σε περιβάλλον σταθερής θερμοκρασίας συνυπάρχουν σε χημική ισορροπία 1 mol C(s), 1 mol $CO_2(g)$ και 2 mol CO(g), σύμφωνα με την εξίσωση: $\mathbf{C(s)} + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$.
α) Στο δοχείο της ισορροπίας προσθέτουμε x mol $CO_2(g)$ και x mol CO(g). Με τις προσθήκες αυτές θα ισχύει:
Α) $Q_c > K_c$ και επομένως η ισορροπία θα πάει αριστερά
Β) $Q_c = K_c$ και επομένως η ισορροπία δεν θα μετατοπιστεί
Γ) $Q_c < K_c$ και επομένως η ισορροπία θα πάει προς τα δεξιά
Δ) Δεν μπορούμε να συγκρίνουμε το πηλίκο αντίδρασης με τη σταθερά K_c και επομένως δεν μπορούμε να προβλέψουμε προς ποια κατεύθυνση θα μετατοπιστεί η ισορροπία
β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

15.66. Για τη χημική ισορροπία που ακολουθεί, ισχύει: $K_c =$ x σε θερμοκρασία T.
$$\mathbf{CaCO_3(s)} \rightleftharpoons \mathbf{CaO(s)} + CO_2(g)$$
Σε κενό δοχείο σταθερού όγκου εισάγεται ποσότητα $CaCO_3(s)$ καθώς και ποσότητα $CO_2(g)$ και ισχύει: $[CO_2(g)] >$ x. Να εξηγήσετε αν στο δοχείο αυτό μπορεί ή όχι να αποκατασταθεί χημική ισορροπία στη θερμοκρασία T.

15.67. Σε δοχείο περιέχονται α mol PCl_5, β mol PCl_3 και γ mol Cl_2 σε κατάσταση χημικής ισορροπίας, η οποία περιγράφεται από την εξίσωση:
$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$
Στο δοχείο εισάγονται επιπλέον α mol PCl_5, β mol PCl_3 και γ mol Cl_2 υπό σταθερή θερμοκρασία και υπό σταθερό όγκο.
α) Να εξετάσετε αν με την εισαγωγή αυτή το μίγμα βρίσκεται ή όχι σε κατάσταση χημικής ισορροπίας.
β) Να προσδιορίσετε την κατεύθυνση που θα εκδηλωθεί αντίδραση.

15.68. Σε υδατικό διάλυμα έχει αποκατασταθεί η ισορροπία:

$2A(aq) + \mathbf{B(s)} \rightleftharpoons \Gamma(aq) + 2\Delta(aq)$, $\Delta H < 0$

α) Να εξηγήσετε πως θα μεταβληθεί η ποσότητα του B(s) (αύξηση, μείωση, καμία μεταβολή) με την αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος, χωρίς άλλη μεταβολή.

β) Στο σύστημα της αρχικής ισορροπίας προσθέτουμε επιπλέον ποσότητα νερού, υπό σταθερή θερμοκρασία. Να εξηγήσετε πως θα μεταβληθεί η θέση της χημικής ισορροπίας (προς τα δεξιά, προς τα αριστερά, καμία μεταβολή).

15.69. Δίνεται η χημική ισορροπία:

$2O_3(g) \rightleftharpoons 3O_2(g)$, $K_c = 75$ (σε θερμοκρασία T)

0,3 mol $O_3(g)$ και 1.5 mol of $O_2(g)$ εισάγονται σε κλειστό δοχείο στη θερμοκρασία T. Ποιος πρέπει να είναι ο όγκος (V) του δοχείου ώστε:

α) Να μην πραγματοποιηθεί αντίδραση.

β) Να αυξηθεί η ποσότητα του $O_2(g)$.

γ) Να αυξηθεί η ποσότητα του $O_3(g)$.

15.70. Δίνονται οι δύο ισορροπίες που ακολουθούν καθώς και οι σταθερές τους (K_c) σε υψηλή θερμοκρασία T.

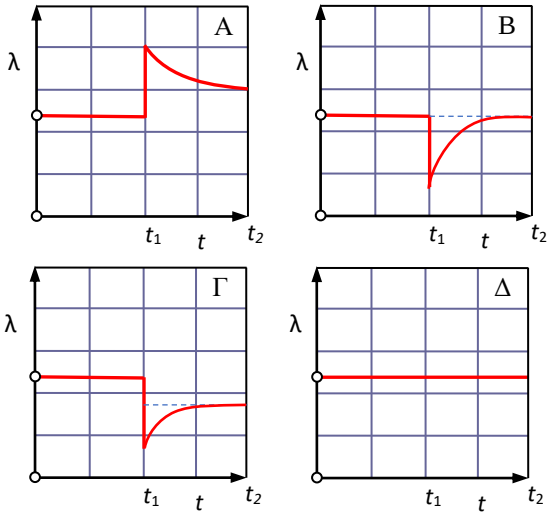
$\mathbf{2HgO(s)} \rightleftharpoons 2Hg(g) + O_2(g)$, $K_{c1} = 13^3$ [1]

$\mathbf{Hg(\ell)} \rightleftharpoons Hg(g)$, $K_{c2} = 26$ [2]

Σε κενό δοχείο εισάγεται ποσότητα HgO(s) σε θερμοκρασία T. Να δείξετε ότι δεν μπορεί να υπάρχει στο δοχείο υδράργυρος σε υγρή μορφή, Hg(ℓ).

15.71. Τη χρονική στιγμή $t = 0$ σε δοχείο σταθερού όγκου έχει αποκατασταθεί η ισορροπία: $A(g) \rightleftharpoons B(g)$. Τη στιγμή t_1 στο δοχείο προστίθεται επιπλέον ποσότητα A(g) και από τη στιγμή t_2 και μετά αποκαθίσταται νέα ισορροπία στην ίδια θερμοκρασία.

α) Ποιο από τα παρακάτω διαγράμματα αποδίδει τη μεταβολή του λόγου $\lambda = [B] / [A]$ από $t = 0$ μέχρι $t = t_2$;

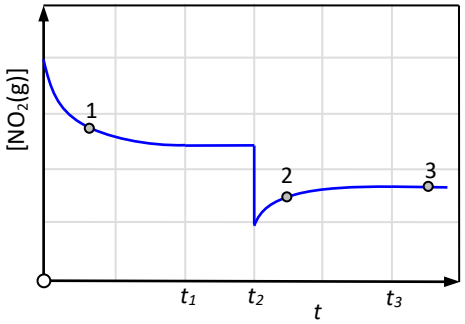


β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

15.72. Σε δοχείο εισάγεται ποσότητα $NO_2(g)$ και από τη στιγμή t_1 και μετά αποκαθίσταται η χημική ισορροπία:

$2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$

Τη στιγμή $t_2 > t_1$ απομακρύνεται ποσότητα $NO_2(g)$, υπό σταθερή θερμοκρασία και αποκαθίσταται νέα ισορροπία από τη στιγμή t_3 και μετά. Η $[NO_2]$ σε σχέση με το χρόνο εμφανίζεται στο σχήμα που ακολουθεί.



α) Να γράψετε την έκφραση για το πηλίκο αντίδρασης (Q_c).

β) Να συγκρίνετε το πηλίκο αντίδρασης με τη σταθερά ισορροπίας (K_c) στις καταστάσεις 1, 2 και 3 του σχήματος.

15.73. Κυλινδρικό δοχείο όγκου 30 L βρίσκεται σε περιβάλλον θερμοκρασίας T και χωρίζεται σε δύο διαμερίσματα με ακλόνητο διάφραγμα. Στο 1ο διαμέρισμα όγκου V_1 βρίσκονται σε ισορροπία 1 mol $NO_2(g)$ και 1 mol $N_2O_4(g)$ σύμφωνα με την εξίσωση (1): $2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$. Στο 2ο διαμέρισμα όγκου V_2 βρίσκονται επίσης σε ισορροπία 2 mol $NO_2(g)$ και 2 mol $N_2O_4(g)$ σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση (1).

α) Να υπολογιστούν οι όγκοι V_1 και V_2.

β) Αποσύρουμε το διάφραγμα που χωρίζει τα δύο διαμερίσματα. Να εξετάσετε αν το ενιαίο σύστημα των δύο αερίων είναι ή όχι σε ισορροπία.

Η θερμοκρασία είναι σταθερή και ίση με T.

15.74. Για την ισορροπία που ακολουθεί η σταθερά K_c έχει τιμή ίση με 0,01 στους 900°C.

$\mathbf{CaCO_3(s)} \rightleftharpoons \mathbf{CaO(s)} + CO_2(g)$

Δύο δοχεία Α και Β έχουν όγκο 10 L και 20 L, αντίστοιχα. Στο δοχείο Α εισάγονται 0,1 mol $CaCO_3(s)$, 0,05 mol CaO(s) και 0,05 mol $CO_2(g)$ και το σύστημα θερμαίνεται στους 900°C και αποκαθίσταται χημική ισορροπία. Επίσης, στο δοχείο Β εισάγονται 0,15 mol $CaCO_3(s)$, 0,1 mol CaO(s) και 0,1 mol $CO_2(g)$ και το σύστημα θερμαίνεται στους 900°C και αποκαθίσταται επίσης χημική ισορροπία. Να συγκρίνετε τις τελικές ποσότητες $CaCO_3(s)$ στα δύο δοχεία (μεγαλύτερη ποσότητα στο δοχείο Α, μεγαλύτερη ποσότητα στο δοχείο Β, ίσες ποσότητες). Να αιτιολογήσετε τις απαντήσεις σας.

[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

15.75. Δίνεται η ισορροπία: $\mathbf{C(s)} + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$ για την οποία $K_c = 10$ σε θερμοκρασία T. Σε δοχείο σταθερού όγκου $V = 10$ L συνυπάρχουν σε κάποια χρονική στιγμή (t) 2 mol C(s), 4 mol $CO_2(g)$ και 2 mol CO(g) σε θερμοκρασία T.

α) Να προβλέψετε προς ποια κατεύθυνση εκδηλώνεται αντίδραση τη στιγμή t.

β) Να εξετάσετε αν μπορεί να αποκατασταθεί χημική ισορροπία σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση.

15.76. Σε δοχείο σταθερού όγκου έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία: $A(g) + \mathbf{B(s)} \rightleftharpoons \mathbf{\Gamma(s)}$ στην οποία συνυπάρχουν 0,1 mol A(g), 0,1 mol B(s) και 0,1 mol Γ(s). Πόσα mol A(g) πρέπει να εισαχθούν στο δοχείο της ισορροπίας χωρίς αλλαγή στον όγκο και στη θερμοκρασία ώστε η πίεση στο δοχείο να σταθεροποιηθεί σε διπλάσια τιμή;

ΣΥΝΔΥΑΣΤΙΚΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

15.77. Η μεθανόλη (CH_3OH) είναι η απλούστερη κορεσμένη αλκοόλη με βιομηχανικό ενδιαφέρον. Η σύγχρονη βιομηχανική παραγωγή μεθανόλης έχει ως πρώτη ύλη το φυσικό αέριο. Η τελική αντίδραση της παραγωγής της δίνεται από την χημική εξίσωση (1):

$$CO(g) + 2H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g),\ \Delta H = -130\ kJ \quad (1)$$

Σε δοχείο σταθερού όγκου 3 L εισάγονται 5 mol CO και 2 mol H_2 και το σύστημα καταλήγει σε ισορροπία σύμφωνα με την αντίδραση (1).

α) Αν η απόδοση της αντίδρασης (1) στους θ °C ισούται με $a = 0,5$, να υπολογίσετε τη σταθερά K_c της ισορροπίας (1).

β) Ένας μαθητής ισχυρίζεται ότι η ενέργεια που εκλύθηκε από το σύστημα μέχρι να φτάσει σε ισορροπία στο ερώτημα (α) είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια που εκλύεται από την καύση 11,2 L (σε STP) ισομοριακού μίγματος CO και H_2 προς CO_2 και H_2O. Δίνονται ενθαλπίες των αντιδράσεων:

$$CH_3OH(g) + \frac{3}{2}O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g),\ \Delta H = -750\ kJ \quad (2)$$

$$CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO_2(g),\ \Delta H = -280\ kJ \quad (3)$$

Να εξηγήσετε αν ο ισχυρισμός του μαθητή είναι σωστός. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

15.78. Για τη χημική ισορροπία, $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$, $\Delta H > 0$, θεωρούμε τις δύο αντίθετης φοράς αντιδράσεις ως στοιχειώδεις (απλές). Σε δοχείο (Α) όγκου $V = 5$ L εισάγονται 0,1 mol $PCl_5(g)$. Η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά είναι $\upsilon_{01} = 5 \cdot 10^{-2}\ M \cdot s^{-1}$. Σε άλλο δοχείο (Β) ίσου όγκου εισάγονται 0,1 mol $PCl_3(g)$ και 0,1 mol $Cl_2(g)$ και η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης είναι $\upsilon_{02} = 10^{-4}\ M \cdot s^{-1}$.

α) Να υπολογίσετε τη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης προς τα δεξιά (k_1) και τη σταθερά ταχύτητας προς τα αριστερά (k_2). Να σημειώσετε και τις μονάδες των σταθερών k_1 και k_2. Η θερμοκρασία είναι η ίδια και ίση με T.

β) Να δείξετε ότι η σταθερά χημικής ισορροπίας (K_c) της (1) έχει τιμή ίση με 10 στη θερμοκρασία T.

γ) Στο δοχείο Α σε κάποια στιγμή t η συγκέντρωση του Cl_2 βρέθηκε ίση με 0,01 M. Να εξετάσετε αν τη στιγμή t έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία στο δοχείο Α.

δ) Μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας στο δοχείο Α προσθέτουμε επιπλέον x mol $PCl_5(g)$ χωρίς άλλη μεταβολή και στη νέα ισορροπία προσδιορίστηκε 1 mol $Cl_2(g)$. Να υπολογιστεί η τιμή του x. Δεν απαιτείται ο προσδιορισμός των ποσοτήτων των σωμάτων στην αρχική ισορροπία.

ε) Μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας στο δοχείο Β μεταβάλλουμε τη θερμοκρασία σε T' και με την πάροδο του χρόνου αποκαθίσταται νέα ισορροπία στην οποία η ποσότητα του Cl_2 βρέθηκε ίση με 0,09 mol. Να εξετάσετε το είδος της μεταβολής (αύξηση, μείωση, καμία μεταβολή):

i. Στην τιμή του λόγου k_1/k_2 στη νέα θερμοκρασία (T') σε σχέση με την αρχική θερμοκρασία (T). Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

ii. Στην τιμή της T' σε σχέση με την T.

Δεν απαιτείται ο προσδιορισμός των ποσοτήτων των σωμάτων στην αρχική χημική ισορροπία στο δοχείο Β.

15.79. Σε δοχείο σταθερού όγκου βρίσκεται σε χημική ισορροπία αέριο μίγμα που αποτελείται από 1 mol SO_2, 1,5 mol NO_2, 8 mol SO_3 και 3 mol NO, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$SO_2(g) + NO_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g) + NO(g)$$

α) Να υπολογίσετε τη σταθερά K_c της ισορροπίας.

Στο μίγμα της ισορροπίας προσθέτουμε 0,5 mol SO_2 και 5 mol NO και αποκαθίσταται νέα ισορροπία μέχρι την αποκατάσταση της οποίας απορροφώνται 10 kJ.

β) Να υπολογίσετε:

i. Τη σύσταση σε mol του νέου μίγματος ισορροπίας.

ii. Την ενθαλπία (ΔH) της αντίδρασης. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

Δύο ισορροπίες μαζί!

15.80. Σε δοχείο 1 L εισάγονται 0,2 mol PCl_5 και 0,2 mol $COCl_2$. Με θέρμανση του μίγματος στους θ°C, αποκαθίστανται οι ισορροπίες (1) και (2) που ακολουθούν.

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)\ (1),\ K_{c1} = 0,15 \text{ στους } \theta^oC$$

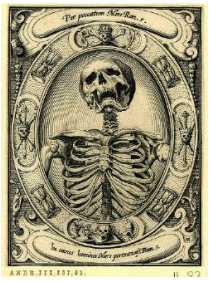
$$COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)\ (2)$$

Αν μετά την αποκατάσταση και των δύο ισορροπιών η συγκέντρωση του Cl_2 είναι ίση με 0,15 M, να υπολογίσετε:

α) Το ποσοστό διάσπασης του $COCl_2$.

β) Τη σταθερά K_{c2} της ισορροπίας (2) στους θ^oC.

Χημεία και… τέρατα: *«Χημική ισορροπία; Μακριά από μας!»*



Η χημική ισορροπία είναι μία κατάσταση που ο καθένας θέλει να αποφύγει για όσο το δυνατό μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Οι χιλιάδες χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στους ζωντανούς οργανισμούς μετατοπίζονται συνέχεια προς την κατάσταση της χημικής ισορροπίας αλλά δεν μπορούν να την αποκτήσουν λόγω της συνεχούς εισόδου αντιδρώντων και της συνεχούς απομάκρυνσης των προϊόντων. Έτσι, αντί για την κατάσταση της ισορροπίας, οι ζώντες οργανισμοί προσπαθούν να διατηρήσουν μία μόνιμη κατάσταση (steady state) που αποκαλείται ομοιόσταση και που αντιστοιχεί σε σταθερό εσωτερικό περιβάλλον.

Αν δεν το καταφέρουν επέρχεται ισορροπία που σημαίνει… θάνατος!

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 15

Στις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής 1-5, να σημειώσετε απλά τη σωστή απάντηση.

1. Δίνεται η ισορροπία: $CO_2(g) + \mathbf{C(s)} \rightleftharpoons 2CO(g)$. Η σωστή έκφραση για τη σταθερά ισορροπίας (K_c) είναι:
Α) $K_c = [CO] / [CO_2]$
Β) $K_c = [CO]^2 / [CO_2]\cdot[C]$
Γ) $K_c = [CO_2]\cdot[C] / [CO]^2$
Δ) $K_c = [CO]^2 / [CO_2]$ [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

2. Δίνονται οι ισορροπίες:

$$\frac{1}{2} N_2O_4(g) \rightleftharpoons NO_2(g) \qquad K_{c1} = x$$

$$\frac{1}{2} N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons NO_2(g) \qquad K_{c2} = y$$

Για την ισορροπία, $N_2(g) + 2O_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$, η τιμή της σταθεράς ισορροπίας της (K_c) δίνεται από την έκφραση:
Α) $K_c = y/x$ Β) $K_c = y^2/x^2$
Γ) $K_c = x^2/y^2$ Δ) $K_c = x/y^2$

3. Για τη χημική ισορροπία, $xA(g) + \mathbf{B(s)} \rightleftharpoons Γ(g) + Δ(g)$, η σταθερά ισορροπίας έχει τιμή $K_c = 4\ M^{-1}$ στους θ°C. Ποια η τιμή του x;
Α) 4 Β) 3 Γ) 2 Δ) 1
[Π.Μ.Δ.Χ]

4. Δείγμα 60 g $CaCO_3(s)$ εισάγεται σε κενό δοχείο όγκου 1 L, θερμαίνεται σε θερμοκρασία $T =$ 950 K και αποκαθίσταται η χημική ισορροπία:

$$\mathbf{CaCO_3(s)} \rightleftharpoons \mathbf{CaO(s)} + CO_2(g)$$

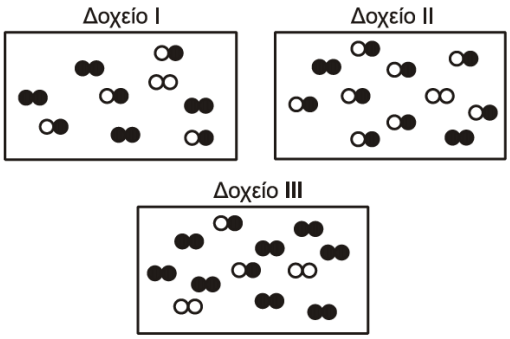
Μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας η πίεση στο δοχείο είναι ίση με 0,04 atm. Αν στο ίδιο δοχείο είχαν εισαχθεί αρχικά 120 g $CaCO_3$, ποια θα ήταν η πίεση στο δοχείο, στην ίδια θερμοκρασία;
Α) 0,02 atm ≤ P < 0,04 atm Β) P = 0,04 atm
Γ) 0,04 atm < P < 0,08 atm Δ) P = 0,08 atm

Να υποθέσετε ότι τα στερεά σώματα καταλαμβάνουν αμελητέο όγκο σε σχέση με τον όγκο του δοχείου.

5. Σε δοχείο στο οποίο έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία: $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$, $\Delta H < 0$, αυξάνουμε την πίεση με μείωση του όγκου υπό σταθερή θερμοκρασία. Με τη μεταβολή αυτή:
Α) Το πηλίκο αντίδρασης Q_c γίνεται μεγαλύτερο από τη σταθερά K_c αλλά δεν εκδηλώνεται αντίδραση
Β) Το πηλίκο αντίδρασης Q_c γίνεται μικρότερο από τη σταθερά K_c και εκδηλώνεται αντίδραση προς τα δεξιά
Γ) Το πηλίκο αντίδρασης Q_c γίνεται μικρότερο από τη σταθερά K_c αλλά δεν μεταβάλλεται η θέση της ισορροπίας
Δ) Το πηλίκο αντίδρασης Q_c παραμένει ίσο με τη σταθερά K_c και δεν εκδηλώνεται αντίδραση

6. Δίνεται η αντίδραση: $A_2(g) + B_2(g) \rightleftharpoons 2AB(g)$ με σταθερά χημικής ισορροπίας $K_c = 4$. Να αιτιολογήσετε σε ποιο από τα πιο κάτω δοχεία υπάρχει σύστημα σε κατάσταση χημικής ισορροπίας. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

A_2 ○○ B_2 ●● AB ○●



---

7. Σε δοχείο θερμοκρασίας θ°C έχει αποκατασταθεί η ισορροπία: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$, $\Delta H < 0$. Τι θα συμβεί στην ποσότητα της NH_3 και στην K_c της ισορροπίας:
α) Όταν αυξηθεί η θερμοκρασία στο δοχείο.
β) Όταν αυξηθεί ο όγκος του δοχείου, υπό σταθερή θερμοκρασία.
Να αιτιολογήσετε τις απαντήσεις σας. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

.....

.....

.....

.....

.....

.....

8. Δίνεται η ισορροπία: **PbO(s)** + CO(g) ⇌ **Pb(ℓ)** + CO_2(g) (1).
α) Σε ένα δοχείο σταθερού όγκου εισάγονται 1 mol PbO(s) και 1 mol CO(g). Σε ένα δεύτερο δοχείο ίδιου όγκου εισάγονται 1 mol Pb(ℓ) και 1 mol CO_2(g).Τα δύο δοχεία θερμαίνονται σε κατάλληλη θερμοκρασία θ και αποκαθίσταται η ισορροπία (1).
Να συγκριθούν οι ποσότητες του CO(g) στα δύο δοχεία. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.
β) Ένα ισότοπο του $_8$O είναι το ^{18}O. Το ισότοπο ^{18}O μπορεί να συμβολιστεί ως *O. Στο εργαστήριο είναι εφικτό να γνωρίζουμε αν ένα μόριο φέρει το ισότοπο αυτό. Σε ένα από τα παραπάνω δοχεία, στο οποίο έχει αποκατασταθεί η ισορροπία (1) εισάγεται μικρή ποσότητα Pb*O(s).
Μετά την πάροδο κάποιου χρονικού διαστήματος σε ποια/ποιες ουσίες του μίγματος της ισορροπίας θα ανιχνευτεί το ισότοπο *O; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

……

……

……

……

……

……

……

9. Έστω η παρακάτω αμφίδρομη αντίδραση, η οποία λαμβάνει χώρα σε ένα στάδιο και προς τις δύο κατευθύνσεις, είναι δηλαδή απλή αντίδραση και προς τις δύο κατευθύνσεις:

$$2A(g) + B(g) \underset{k_2,\, E_{a2}}{\overset{k_1,\, E_{a1}}{\rightleftharpoons}} A_2B(g),\ \Delta H_1{}^0 > 0$$

α) Εάν η προς τα δεξιά κατεύθυνση υποδεικνύεται με τον δείκτη 1 και η προς τα αριστερά κατεύθυνση υποδεικνύεται με τον δείκτη 2, να χαρακτηρίσετε τις προτάσεις που ακολουθούν, γράφοντας, δίπλα στην ένδειξη που αντιστοιχεί σε κάθε πρόταση, τη λέξη Σωστό, αν η πρόταση είναι σωστή, ή τη λέξη Λάθος, αν η πρόταση είναι λανθασμένη.
i. $\Delta H_1{}^0 = -\Delta H_2{}^0$, όπου $\Delta H_1{}^0$, $\Delta H_2{}^0$ οι αντίστοιχες ενθαλπίες των αντιδράσεων.
ii. $E_{a2} = E_{a1} + \Delta H_1{}^0$, όπου E_{a1}, E_{a2} οι αντίστοιχες ενέργειες ενεργοποίησης των αντιδράσεων.
iii. $K_c = k_1 \cdot k_2$, όπου K_c η σταθερά της χημικής ισορροπίας και k_1, k_2 οι σταθερές ταχύτητας των αντιδράσεων.
β) Να αιτιολογήσετε τις απαντήσεις σας. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2023]

……

……

……

……

……

……

……

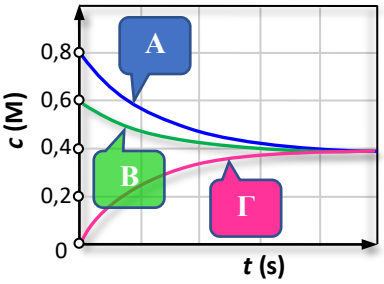
……

……

……

10. Σε δοχείο όγκου V = 10 L που βρίσκεται σε σταθερή θερμοκρασία T_1, εισάγονται ποσότητες από τα αέρια Α και Β που αντιδρούν μεταξύ τους παράγοντας το αέριο προϊόν Γ και το στερεό προϊόν Δ, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\alpha A(g) + B(g) \rightleftharpoons \gamma\Gamma(g) + \mathbf{\Delta(s)}$$



Στο διπλανό γράφημα εμφανίζονται οι μεταβολές των συγκεντρώσεων με την πάροδο του χρόνου και για τα τρία αέρια συστατικά της αντίδρασης.

α) Με βάση το παραπάνω γράφημα να εξηγήσετε γιατί η αντίδραση είναι αμφίδρομη και να προσδιορίσετε τους συντελεστές α και γ των σωμάτων Α και Γ, αντίστοιχα.

β) Να υπολογίσετε: i. την τιμή της σταθεράς ισορροπίας K_c στη θερμοκρασία του πειράματος και ii. την απόδοση (α) της αντίδρασης.

γ) Μειώνουμε τη θερμοκρασία της χημικής ισορροπίας σε $T_2 < T_1$, υπό σταθερό όγκο και στη νέα χημική ισορροπία η συγκέντρωση του Γ βρέθηκε ίση με 0,6 Μ.

i. Να εξηγήσετε αν η αντίδραση προς τα δεξιά είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη.

ii. Να υπολογίσετε την τιμή της σταθεράς K_c στη θερμοκρασία T_2.

δ) Στην κατάσταση της αρχικής χημικής ισορροπίας, όπου [Α] = [Β] = [Γ] = 0,4 Μ, μεταβάλλουμε τον όγκο του δοχείου, υπό σταθερή θερμοκρασία T_1 και αποκαθίσταται νέα ισορροπία στην οποία προσδιορίζονται 3 mol Γ(g).

i. Πως θα μεταβληθεί η ποσότητα του Δ(s) στη νέα ισορροπία (αύξηση, μείωση, καμία μεταβολή); Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

ii. Να υπολογιστεί ο νέος όγκος του δοχείου.

11. Κάποτε στο Διάστημα! Στη δεκαετία του '80 στο ρωσικό διαστημικό σταθμό Salyout το CO_2 των εκπνοών των αστροναυτών μετατρεπόταν στο απαραίτητο για τη αναπνοή O_2 με την αντίδραση του σουπεροξειδίου του καλίου, KO_2, με το CO_2:

$$4\mathbf{KO_2(s)} + 2CO_2(g) \rightleftharpoons 2\mathbf{K_2CO_3(s)} + 3O_2(g)$$



Σε δοχείο όγκου V = 100 mL εισάγονται ποσότητες $KO_2(s)$ και $CO_2(g)$ και αποκαθίσταται η παραπάνω ισορροπία στους 298 K. Στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας προσδιορίστηκαν 0,04 mol $KO_2(s)$, 0,12 mol $CO_2(g)$, 0,08 mol $K_2CO_3(s)$ και 0,12 mol $O_2(g)$.

α) Να προσδιοριστούν:

i. Οι ποσότητες (σε mol) του $KO_2(s)$ και του $CO_2(g)$ που είχαν εισαχθεί αρχικά στο δοχείο.

ii. Η απόδοση της αντίδρασης.

iii. Η σταθερά K_c της ισορροπίας στους 298 K.

β) Αν αυξήσουμε τον όγκο του δοχείου διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία αποκαθίσταται με την πάροδο του χρόνου νέα ισορροπία. Να εξηγήσετε πως θα μεταβληθούν (αύξηση, μείωση, καμία μεταβολή) στην τελική ισορροπία σε σχέση με την αρχική:

i. Ο λόγος των συγκεντρώσεων $[CO_2]/[O_2]$.

ii. Ο λόγος της μάζας του $K_2CO_3(s)$ προς τη μάζα του $KO_2(s)$.

γ) Αυξάνουμε τον όγκο του δοχείου της αρχικής χημικής ισορροπίας από 100 mL σε 1 L υπό σταθερή θερμοκρασία. Να εξετάσετε αν μπορεί ή όχι να αποκατασταθεί χημική ισορροπία στην περίπτωση αυτή.

12. Η σύγχρονη μέθοδος βιομηχανικής παρασκευής του νιτρικού οξέος στηρίζεται στην μετατροπή της αμμωνίας σε νιτρικό οξύ και περιλαμβάνει τρία στάδια. Το δεύτερο στάδιο της μεθόδου είναι η οξείδωση του NO προς NO_2 σύμφωνα με την αντίδραση:

$$2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g),\ \Delta H = -113{,}6\ \text{kJ}$$

α) Να εξηγήσετε γιατί το μείγμα των αερίων αντιδρώντων ψύχεται πριν ξεκινήσει η αντίδραση.
β) Σε δοχείο όγκου 10 L βρίσκεται σε ισορροπία μείγμα 10 mol NO, 10 mol O_2 και 20 mol NO_2. Να υπολογιστεί η σταθερά ισορροπίας K_c της αντίδρασης.
γ) Ο όγκος του δοχείου μεταβάλλεται υπό σταθερή θερμοκρασία και μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας η ποσότητα του NO_2 έχει αυξηθεί κατά 25%. Να υπολογίσετε τη μεταβολή του όγκου σε L.
δ) Το τρίτο στάδιο της μεθόδου είναι το ακόλουθο:

$$3NO_2(g) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons 2HNO_3(\ell) + NO(g)$$

Να εξηγήσετε αν η αντίδραση παρασκευής του νιτρικού οξέος ευνοείται σε υψηλή ή χαμηλή πίεση. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

13. Σε δοχείο όγκου V και σε θερμοκρασία θ °C πραγματοποιείται η αντίδραση που περιγράφεται από τη χημική εξίσωση:

$$FeO(s) + CO(g) \rightarrow Fe(s) + CO_2(g)$$

Στη θέση της χημικής ισορροπίας υπάρχουν 0,25 mol CO, 1,25 mol 2CO, 0,25 mol FeO και 1,25 mol Fe. Να υπολογίσετε την ποσότητα του CO_2 σε mol, που πρέπει να απομακρυνθεί από το δοχείο της αντίδρασης στην ίδια θερμοκρασία, ώστε η ποσότητα του CO στη νέα θέση ισορροπίας να είναι το 1/5 της ποσότητας του CO στην αρχική θέση της χημικής ισορροπίας.

[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2023]

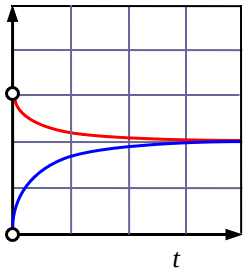


ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑ (7)
ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Θέμα Α

Για τις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής Α1-Α5 να γράψετε απλά το γράμμα που αντιστοιχεί στη σωστή απάντηση.

Α1. Σε κενό δοχείο εισάγεται ποσότητα ένωσης Α(g). Το δοχείο θερμαίνεται σε κατάλληλη θερμοκρασία, οπότε η Α(g) διασπάται προς το προϊόν Β(g). Το διπλανό διάγραμμα παριστάνει τις καμπύλες αντίδρασης των ενώσεων Α και Β σε συνάρτηση με το χρόνο. Η χημική εξίσωση της αντίδρασης που πραγματοποιήθηκε είναι:



Α) $A \rightarrow B$ Β) $A \rightleftharpoons 2B$ Γ) $2A \rightleftharpoons B$ Δ) $B \rightleftharpoons 2A$

Α2. Να θεωρήσετε τις χημικές ισορροπίες που ακολουθούν με τις σταθερές ισορροπίας τους (K_c) στην ίδια θερμοκρασία.

$SO_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g)$, $K_{c1} = x$ $\qquad$ $2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g) + O_2(g)$, $K_{c2} = y$

Ποια η σχέση μεταξύ των τιμών x και y;

Α) $y = x$ Β) $y \cdot x^2 = 1$ Γ) $y^2 = x$ Δ) $x^2 = y$

Α3. Σε δοχείο που βρίσκεται υπό σταθερή θερμοκρασία εισάγονται ποσότητες CO(g) και H_2(g) και με την πάροδο του χρόνου αποκαθίσταται η χημική ισορροπία:

$$CO(g) + 2H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$$

Πριν από την αποκατάσταση της ισορροπίας, ο λόγος $\frac{[CH_3OH]}{[CO]\cdot[H_2]^2}$ είναι:

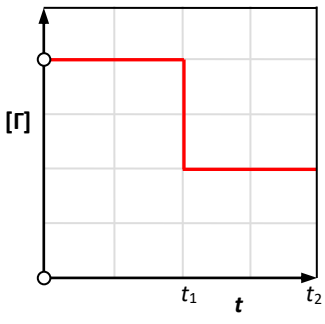
Α) μεγαλύτερος από τη σταθερά K_c Β) μικρότερος από τη σταθερά K_c

Γ) ίσος με τη σταθερά K_c Δ) εξαρτάται από τις αρχικές ποσότητες CO(g) και H_2(g)

Α4. Σε δοχείο έχει αποκατασταθεί η ισορροπία:

$$A(g) + B(g) \rightleftharpoons \lambda\Gamma(g),$$

όπου λ ακέραιος συντελεστής. Τη στιγμή t_1 ο όγκος του δοχείου υποδιπλασιάζεται υπό σταθερή θερμοκρασία και με την πάροδο του χρόνου αποκαθίσταται νέα χημική ισορροπία. Η συγκέντρωση του Γ(g) ως συνάρτηση του χρόνου εμφανίζεται στο διάγραμμα που ακολουθεί.



Ποια μπορεί να είναι τιμή του συντελεστή λ;

Α) $\lambda = 1$ Β) $\lambda = 2$ Γ) $\lambda = 3$

Δ) Οποιαδήποτε τιμή

Α5. Σε δοχείο έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία:

$$4HCl(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2H_2O(g) + 2Cl_2(g),\ \Delta H < 0$$

Η θερμοκρασία του συστήματος αυξάνεται και αποκαθίσταται νέα χημική ισορροπία. Πως θα μεταβληθούν η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά (υ_1) και η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα αριστερά (υ_2) στη νέα ισορροπία σε σχέση με την αρχική ισορροπία;

Α) Αυξάνονται και οι δύο Β) Μειώνονται και οι δύο

Γ) Η υ_1 αυξάνεται και η υ_2 μειώνεται Δ) Η υ_2 αυξάνεται και η υ_1 μειώνεται

Θέμα Β

Β1. *Να χαρακτηρίσετε τις προτάσεις που ακολουθούν ως σωστές (Σ) ή λανθασμένες (Λ). Δεν απαιτείται αιτιολόγηση.*

α) Αν σε ένα δοχείο στο οποίο έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία:

$$3\mathbf{Fe(s)} + 4H_2O(g) \rightleftharpoons \mathbf{Fe_3O_4(s)} + 4H_2(g),$$

αυξήσουμε τον όγκο του δοχείου, η συγκέντρωση του H_2 θα μειωθεί.

β) Η ισορροπία, $\mathbf{Fe_3O_4(s)} + 4H_2(g) \rightleftharpoons 3\mathbf{Fe(s)} + 4H_2O(g)$, είναι ετερογενής.

γ) Αν σε ένα κλειστό δοχείο σταθερού όγκου που έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία, $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$, εισάγουμε μία ποσότητα ευγενούς αερίου υπό σταθερή θερμοκρασία, η χημική ισορροπία δε μεταβάλλεται ενώ η ολική πίεση των αερίων αυξάνεται.

δ) Αν σε μία αμφίδρομη αντίδραση, η αντίδραση προς τα δεξιά είναι εξώθερμη, τότε προς τα αριστερά θα είναι ενδόθερμη (στις ίδιες συνθήκες).

Β2. Σε δοχείο έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία: $\mathbf{CaCO_3(s)} \rightleftharpoons \mathbf{CaO(s)} + CO_2(g)$. Αυξάνουμε τον όγκο του δοχείου και αποκαθίσταται νέα χημική ισορροπία στην ίδια θερμοκρασία.

α) Πως θα μεταβληθούν οι ποσότητες των δύο στερεών της ισορροπίας, ξεχωριστά, με την παραπάνω μεταβολή (αύξηση, μείωση, καμία μεταβολή); Δεν απαιτείται αιτιολόγηση της απάντησης.

β) Πως θα μεταβληθεί η συγκέντρωση του $CO_2(g)$ με την παραπάνω μεταβολή (αύξηση, μείωση, καμία μεταβολή) και την αποκατάσταση της νέας ισορροπίας; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

Β3. Σε δοχείο εισάγονται ποσότητες $SO_2(g)$ και $O_2(g)$ και αποκαθίσταται η χημική ισορροπία:

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

Παρατηρήθηκε ότι μέχρι την κατάσταση ισορροπίας έχει αντιδράσει το 80% της ποσότητας του $SO_2(g)$ και το 20% της ποσότητας του $O_2(g)$.

α) Ποια θα είναι η απόδοση της αντίδρασης;

Α) $\alpha = 0,8$ Β) $\alpha = 0,2$ Γ) $\alpha = 0,5$ Δ) $\alpha < 0,2$

β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

Β4. Σε υδατικό διάλυμα όγκου 500 mL έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία:

$$2Ag^+(aq) + \mathbf{Cu(s)} \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + 2\mathbf{Ag(s)}$$

Στην κατάσταση της ισορροπίας βρέθηκε ότι: $[Cu^{2+}(aq)] = x$. Στο διάλυμα αυτό προσθέτουμε 500 mL νερό και αποκαθίσταται νέα χημική ισορροπία στην ίδια θερμοκρασία.

α) Στη νέα αυτή ισορροπία η $[Cu^{2+}(aq)]$ θα είναι:

1 ίση με x/2 2. ίση με 2x 3. μεταξύ x και x/2 4. μικρότερη από x/2

β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

Θέμα Γ

Γ1. Σε δοχείο σταθερού όγκου που βρίσκεται σε περιβάλλον σταθερής θερμοκρασίας (T) εισάγεται ποσότητα αέριας ουσίας A(g) καθώς και περίσσεια στερεού B(s) και με την πάροδο του χρόνου αποκαθίσταται η χημική ισορροπία:

$$2A(g) + \mathbf{B(s)} \rightleftharpoons 2\Gamma(g) + \Delta(g)$$

Αν από την έναρξη της αντίδρασης μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας σημειώνεται αύξηση της πίεσης στο δοχείο κατά 20%, να προσδιοριστεί η απόδοση της αντίδρασης.

Γ2. Σε κλειστό δοχείο όγκου $V = 5$ L εισάγεται ισομοριακό μίγμα NO και O_2 συνολικής μάζας 124 g και αποκαθίσταται η ισορροπία: $2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$, $\Delta H = -28$ kcal. Από την έναρξη της αντίδρασης μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας εκλύεται συνολικά ποσό θερμότητας ίσο με 21 kcal.

α) Να υπολογιστεί η απόδοση της αντίδρασης καθώς και οι ποσότητες όλων των σωμάτων στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας.

β) Να υπολογιστεί η σταθερά K_c της ισορροπίας στη θερμοκρασία του πειράματος.

Γ3. Για την αντίδραση: $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ στους 450°C η σταθερά χημικής ισορροπίας έχει τιμή $K_c = 49$.

α) Σε κάποιο δοχείο όγκου V_1 εισάγουμε 0,1 mol H_2, 0,1 mol I_2 και 0,7 mol HI στους 450°C. Να δείξετε ότι δεν θα πραγματοποιηθεί καμία αντίδραση.

β) Σε κάποιο άλλο δοχείο όγκου V_2 περιέχονται 0,2 mol H_2, 0,2 mol I_2 και 0,5 mol HI στους 450°C.

i. Να δείξετε ότι το σύστημα δε βρίσκεται σε κατάσταση χημικής ισορροπίας.

ii. Εάν το σύστημα αφεθεί να ισορροπήσει, πόσα mol HI θα υπάρχουν στην ισορροπία;

Θέμα Δ

Δ1. 18 g CH_3COOH και 13,8 g CH_3CH_2OH φέρονται προς αντίδραση, σύμφωνα με την εξίσωση: $CH_3COOH(\ell) + CH_3CH_2OH(\ell) \rightleftharpoons CH_3COOCH_2CH_3(\ell) + H_2O(\ell)$, $K_c = 4$

α) Να υπολογιστεί η απόδοση της αντίδρασης.

β) Πόσα mol CH_3COOH πρέπει να προστεθούν επιπλέον στο δοχείο της παραπάνω ισορροπίας, ώστε να σχηματιστούν συνολικά 0,25 mol εστέρα;

γ) Σε άλλο δοχείο φέρονται προς αντίδραση 0,2 mol CH_3COOH και x mol CH_3CH_2OH και αποκαθίσταται χημική ισορροπία στην οποία σχηματίζεται εστέρας με απόδοση 80%. Ποια η τιμή του x;

Σχετικές ατομικές μάζες, C:12, H:1, O:16.

Δ2. Σε δοχείο σταθερού όγκου εισάγονται 0,4 mol SO_2 και 0,25 mol NO_2 και αποκαθίσταται η ισορροπία, $SO_2(g) + NO_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g) + NO(g)$, στην οποία προσδιορίζονται 0,2 mol NO(g).

α) Να προσδιοριστεί η απόδοση της αντίδρασης.

β) Στο μίγμα της ισορροπίας προστίθενται 0,15 mol $NO_2(g)$ επιπλέον και αποκαθίσταται νέα ισορροπία στην ίδια θερμοκρασία. Ποια η απόδοση της αντίδρασης στην περίπτωση αυτή;

γ) Με βάση τον ορισμό της απόδοσης της αντίδρασης, να εξηγήσετε γιατί με την προσθήκη της επιπλέον ποσότητας $NO_2(g)$ η ισορροπία κατευθύνθηκε προς τα δεξιά, αλλά η απόδοση της αντίδρασης μειώθηκε. Δεν απαιτούνται υπολογισμοί.

Δ3. 0,1 mol ενός σακχάρου Α διαλύεται σε νερό σχηματίζοντας διάλυμα (Δ) όγκου 500 mL. Με τη θέρμανση του διαλύματος το σάκχαρο Α διασπάται σε ποσοστό 50% σε δύο απλούστερα σάκχαρα Β και Γ σύμφωνα με την αντίδραση:

$$A(aq) \rightleftharpoons B(aq) + \Gamma(aq)$$

α) Να αποδείξετε ότι με την προσθήκη επιπλέον ποσότητας νερού στο διάλυμα (Δ) υπό σταθερή θερμοκρασία το ποσοστό διάσπασης του σακχάρου Α αυξάνεται.

β) Ποιος όγκος νερού πρέπει να προστεθεί στο διάλυμα (Δ), υπό σταθερή θερμοκρασία, ώστε το σάκχαρο Α να διασπαστεί σε ποσοστό 60%;

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....



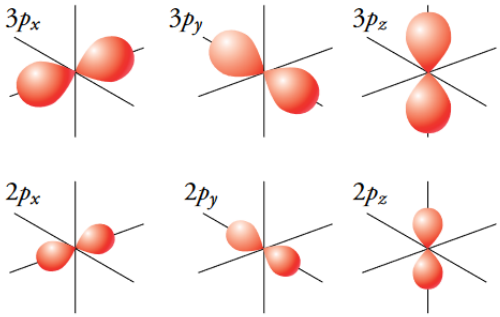
ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑ (8)

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΑΤΟΜΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ – ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ, ΩΣΜΩΣΗ – ΘΕΡΜΟΧΗΜΕΙΑ – ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ – ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Θέμα Α

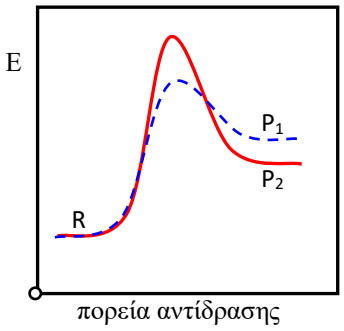
Για τις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής Α1-Α5 να γράψετε απλά το γράμμα που αντιστοιχεί στη σωστή απάντηση.

Α1. Στο σχήμα που ακολουθεί εμφανίζονται κάποια ατομικά τροχιακά με το συμβολισμό τους. Πόσα από τα τροχιακά αυτά έχουν $m_\ell = 1$;



Α) 1 Β) 2 Γ) 3 Δ) Όλα

Α2. Η ουσία R μπορεί να σχηματίσει δύο προϊόντα, το P_1 και το P_2, σύμφωνα με τις απλές αντιδράσεις, $R \rightarrow P_1$ και $R \rightarrow P_2$, αντίστοιχα. Τα ενεργειακά διαγράμματα των δύο αντιδράσεων φαίνονται στο διπλανό σχήμα. Για τις δύο αυτές αντιδράσεις, ποια από τις προτάσεις που ακολουθούν είναι σωστή;



Α) Η αντίδραση $R \rightarrow P_1$ είναι λιγότερο εξώθερμη από την αντίδραση $R \rightarrow P_2$

Β) Αν ΔH_1 η ενθαλπία της αντίδρασης $R \rightarrow P_1$ και ΔH_2 η ενθαλπία της αντίδρασης $R \rightarrow P_2$ θα ισχύει: $\Delta H_1 < \Delta H_2$

Γ) Η αντίδραση $R \rightarrow P_1$ έχει μεγαλύτερη ενέργεια ενεργοποίησης από την αντίδραση $R \rightarrow P_2$

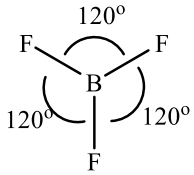
Δ) Η αντίδραση $R \rightarrow P_1$ έχει μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης από την αντίδραση $R \rightarrow P_2$

Α3. Το φθοριούχο βόριο (BF_3) παρουσιάζει διπολική ροπή $\mu = 0$. Το δεδομένο αυτό εξηγείται ως εξής:

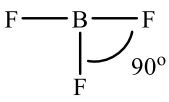
Α) Στο μόριο παρουσιάζονται 3 μη πολικοί δεσμοί B – F

Β) Η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ B και F είναι μηδέν

Γ) Το σχήμα του μορίου είναι:



Δ) Το σχήμα του μορίου είναι:



Α4. Αγοράσατε ένα ζωηρό χρυσόψαρο ωκεανού σε ένα πλαστικό σακουλάκι με κατάλληλο διάλυμα για το καινούργιο ενυδρείο σας. Λίγες ώρες μετά βρίσκετε στο ενυδρείο το χρυσόψαρο νεκρό και φουσκωμένο. Τι είναι πιθανό να συνέβη στο άτυχο ψαράκι; Ρωτώντας έναν ειδικό καταλάβατε ότι το ψάρι βρέθηκε από ένα:

Α) υποτονικό διάλυμα σε ένα υπερτονικό Β) ισοτονικό διάλυμα σε ένα υποτονικό

Γ) υπερτονικό διάλυμα σε ένα ισοτονικό Δ) υποτονικό διάλυμα σε ένα ισοτονικό

Α5. Το $O_2(g)$ της ατμόσφαιρας διαλύεται στο θαλασσινό νερό και αποκαθίσταται η ισορροπία:

$$O_2(g) \rightleftharpoons O_2(aq),\ \Delta H = -12{,}6\ \text{kJ}$$

Σε σχέση με την ισορροπία αυτή, τι από τα παρακάτω ισχύει;

Α) Η $[O_2(aq)]$ στο θαλασσινό νερό είναι μεγαλύτερη όταν η ατμοσφαιρική πίεση είναι μικρότερη

Β) Η $[O_2(aq)]$ στο θαλασσινό νερό είναι ανεξάρτητη από την ατμοσφαιρική πίεση

Γ) Η $[O_2(aq)]$ στο θαλασσινό νερό είναι μικρότερη το καλοκαίρι σε σχέση με το χειμώνα

Δ) Η $[O_2(aq)]$ στο θαλασσινό νερό είναι ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία του νερού

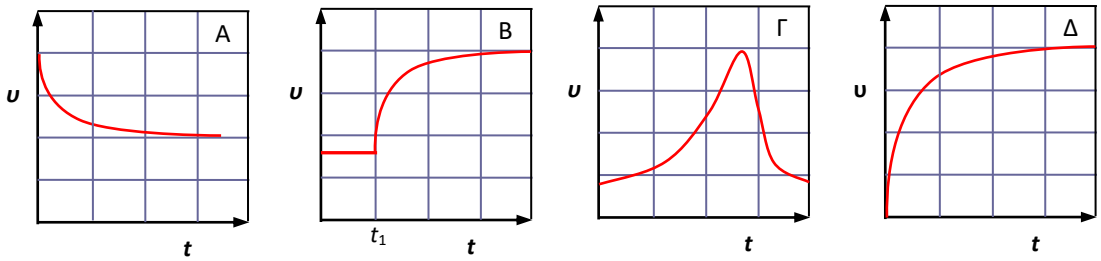
Θέμα Β

Β1. Το οξαλικό οξύ, $(COOH)_2$, αντιδρά με το υπερμαγγανικό κάλιο, παρουσία H_2SO_4, σύμφωνα με την αντίδραση:

$$5(COOH)_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 10CO_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

α) Στην παραπάνω αντίδραση εμφανίζεται το φαινόμενο της αυτοκατάλυσης. Να εξηγήσετε τι είναι το φαινόμενο αυτό.

β) i. Ποια από τις παρακάτω καμπύλες Α, Β, Γ ή Δ αποδίδει την ταχύτητα της αντίδρασης με την πάροδο του χρόνου στην περίπτωση της αυτοκατάλυσης; **ii.** Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

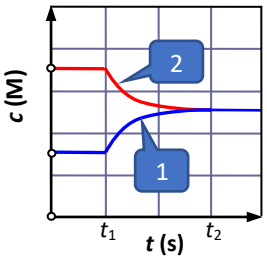


γ) Να υποδείξετε έναν τρόπο με τον οποίο να επιβεβαιώσουμε ότι στην αντίδραση αυτή έχουμε το φαινόμενο της αυτοκατάλυσης.

Β2. Σε κλειστό δοχείο έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία:

$$A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons 3\Gamma(g) + \Delta(g),\ \Delta H > 0$$

Τη χρονική στιγμή t_1 αυξάνουμε τη θερμοκρασία, υπό σταθερό όγκο και αποκαθίσταται νέα χημική ισορροπία, από τη χρονική στιγμή t_2 και μετά. Οι μεταβολές των συγκεντρώσεων για δύο από τα 4 σώματα της ισορροπίας εμφανίζονται στο διπλανό διάγραμμα.



α) Σε ποια από τα σώματα της ισορροπίας αντιστοιχούν οι καμπύλες (1) και (2); Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

β) i. Να εξηγήσετε αν και πως θα μεταβληθεί (αύξηση, μείωση, καμία μεταβολή) η σταθερά K_c της παραπάνω ισορροπίας με την αύξηση της θερμοκρασίας. **ii.** Να εξηγήσετε πως θα μεταβληθούν (αύξηση, μείωση, καμία μεταβολή) οι ταχύτητες των αντιδράσεων προς τα αριστερά και προς τα δεξιά με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Β3. Η φωτοδιάσπαση του νερού σύμφωνα με την εξίσωση που ακολουθεί αποτελεί τη βάση για την παραγωγή του καυσίμου του μέλλοντος, δηλαδή του H_2.

$$2H_2O(\ell) \rightarrow 2H_2(g) + O_2(g)$$

Η παραπάνω αντίδραση απαιτεί απορρόφηση ενέργειας E_o ανά mol H_2O μέσω ακτινοβολίας (ένα φωτόνιο ανά μόριο νερού). Έτσι, για να πραγματοποιηθεί η παραπάνω αντίδραση απαιτείται ακτινοβολία με μήκος κύματος (λ):

Α) $\lambda \le \frac{E_o}{h \cdot c \cdot N_A}$ Β) $\lambda \ge \frac{E_o}{h \cdot c \cdot N_A}$ Γ) $\lambda \le \frac{h \cdot c \cdot N_A}{E_o}$ Δ) $\lambda \le \frac{h \cdot c \cdot N_A}{E_o}$

Όπου: h η σταθερά του Planck, c η ταχύτητα του φωτός στο κενό και N_A ο αριθμός (σταθερά) του Avogadro.

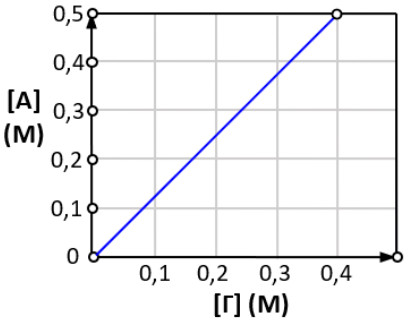
Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

Β4. Να υπολογιστεί ο πρότυπη ενθαλπία (ΔH^o) της αντίδρασης:

$$TiCl_4(g) + 2H_2O(\ell) \rightarrow TiO_2(s) + 4HCl(g)$$

Οι ενθαλπίες σχηματισμού, του $TiCl_4(g)$, του $H_2O(\ell)$, του $TiO_2(s)$ και του $HCl(g)$ είναι, αντίστοιχα, ίσες με $-763\ kJ \cdot mol^{-1}$, $-286\ kJ \cdot mol^{-1}$, $-945\ kJ \cdot mol^{-1}$ και $-92\ kJ \cdot mol^{-1}$.

Θέμα Γ



Γ1. Σε διάφορα δοχεία έχει αποκατασταθεί η παρακάτω ισορροπία, στην ίδια θερμοκρασία (Τ): $A(g) + \mathbf{B(s)} \rightleftharpoons \Gamma(g)$. Σε κάθε δοχείο σημειώνουμε τις τιμές των συγκεντρώσεων [Α] και [Γ] στη χημική ισορροπία και με βάση τις τιμές αυτές κατασκευάζουμε το διπλανό διάγραμμα.

α) Να εξηγήσετε γιατί το διάγραμμα είναι ευθεία γραμμή.

β) Να υπολογίσετε την τιμή της σταθεράς K_c της παραπάνω ισορροπίας στη θερμοκρασία T.

Γ2. 5 mol A(g) και 5 mol B(g) εισάγονται σε δοχείο όγκου $V = 2$ L και πραγματοποιείται η αντίδραση: $2A(g) + B(g) \rightarrow 3\Gamma(g)$. Μετά από χρόνο $t = 10$ s από την έναρξη της αντίδρασης στο δοχείο προσδιορίστηκαν 3 mol B(g).

α) Ποιες οι ποσότητες των σωμάτων A(g) και Γ(g) τη χρονική στιγμή $t = 10$ s;

β) Να υπολογίσετε την ταχύτητα της αντίδρασης για το χρονικό διάστημα από 0 - 10 s.

γ) Η πειραματική μελέτη έδειξε ότι ο νόμος ταχύτητας της αντίδρασης είναι $\upsilon = k \cdot [A] \cdot [B]$. Να σημειώσετε την τάξη της αντίδρασης και να εξηγήσετε αν η αντίδραση είναι απλή ή γίνεται σε στάδια.

δ) Σε άλλο δοχείο σε κάποια στιγμή που οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων είναι [A] = [B] = 0,01 M, η ταχύτητα της αντίδρασης, $2A(g) + B(g) \rightarrow 3\Gamma(g)$, βρέθηκε ίση με $2 \cdot 10^{-5}\ M \cdot s^{-1}$. Να υπολογιστεί η τιμή και οι μονάδες της σταθεράς k της αντίδρασης στη θερμοκρασία του πειράματος.

Γ3. Υδατικό διάλυμα σακχαρόζης ($C_{12}H_{22}O_{11}$) έχει θερμοκρασία T και παρουσιάζει ωσμωτική πίεση ίση με $\Pi = 10$ atm. Το διάλυμα διασπάται παρουσία καταλύτη στις ισομερείς ενώσεις γλυκόζη και φρουκτόζη σύμφωνα με την αντίδραση:

$$C_{12}H_{22}O_{11}(aq) + H_2O \rightarrow \underset{\text{(γλυκόζη)}}{C_6H_{12}O_6(aq)} + \underset{\text{(φρουκτόζη)}}{C_6H_{12}O_6(aq)}$$

Η αντίδραση διεξάγεται υπό σταθερή θερμοκρασία (T) και ο όγκος του διαλύματος δεν μεταβάλλεται. Κάποια χρονική στιγμή t η ωσμωτική πίεση του διαλύματος της αντίδρασης γίνεται ίση με 15 atm.

α) Να υπολογιστεί το % ποσοστό της σακχαρόζης που διασπάστηκε σε γλυκόζη και φρουκτόζη μέχρι τη χρονική στιγμή t.

β) Να υπολογίσετε την ωσμωτική πίεση του διαλύματος μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης.

Δίνεται: $R = 0{,}082$ (L·atm)/(mol·L).

Θέμα Δ

Δ1. Σε δοχείο όγκου 500 mL μικρή ποσότητα στερεού $PCl_5(s)$ διασπάται σε κατάλληλη θερμοκρασία, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\mathbf{PCl_5(s)} \rightleftharpoons \mathbf{PCl_3(\ell)} + Cl_2(g)$$

Στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας προσδιορίστηκαν 0,4 mol $PCl_5(s)$, 0,6 mol $PCl_3(\ell)$ και 0,6 mol of $Cl_2(g)$. Να προσδιοριστεί η τιμή της σταθεράς K_c της χημικής ισορροπίας.

Δ2. Στους θ°C η σταθερά K_c της ισορροπίας,

$$A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons 2\Gamma(g),$$

είναι ίση με 2.

Σε δοχείο σταθερού όγκου 2 L εισάγουμε στους θ°C ποσότητες των Α και Β με αναλογία mol 1:2, αντίστοιχα. Όταν αποκατασταθεί η χημική ισορροπία βρέθηκε ότι οι αριθμοί mol των σωμάτων Β και Γ είναι ίσοι μεταξύ τους.

α) Να υπολογιστούν: **i.** οι αρχικές ποσότητες (σε mol) των Α και Β που είχαν αρχικά εισαχθεί στο δοχείο και **ii.** η απόδοση της αντίδρασης.

β) Πόσα mol Α θα πρέπει να προσθέσουμε επιπλέον στο δοχείο της παραπάνω ισορροπίας, υπό σταθερή θερμοκρασία, ώστε στη νέα ισορροπία που θα αποκατασταθεί η συγκέντρωση του Γ να είναι ίση με 1,5 M;

γ) Προς ποια κατεύθυνση θα εκδηλωθεί αντίδραση αν στο δοχείο της αρχικής ισορροπίας εισάγουμε επιπλέον 1 mol Α και 1 mol Γ στους θ°C;

Δ3. Μία βιομηχανία θέλει να παρασκευάσει το προϊόν Γ(g) με βάση την αντίδραση (1) που ακολουθεί.

$$2A(g) + \mathbf{B(s)} \rightarrow 3\Gamma(g),\ \Delta H = -150\ \text{kJ} \quad (1)$$

Ο αντιδραστήρας στον οποίο γίνεται η αντίδραση τροφοδοτείται συνεχώς με αντιδρώντα και παραλαμβάνεται συνεχώς το προϊόν Γ με σταθερό ρυθμό. Για να μην αυξηθεί η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα στον οποίο διεξάγεται η αντίδραση, ο υπεύθυνος χημικός μηχανικός αποφασίζει μέσα στον αντιδραστήρα να βάλει έναν άλλο μικρότερο στον οποίο παράγεται ένα άλλο χρήσιμο για τη βιομηχανία προϊόν, το σώμα Z(g), με βάση την αντίδραση (2):

$$\Delta(g) + 2E(g) \rightarrow 2Z(g),\ \Delta H = +120\ \text{kJ} \quad (2)$$

Αν το σώμα Γ στο μεγάλο αντιδραστήρα παράγεται με σταθερό ρυθμό 0,6 $\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$:

α) Με ποιο σταθερό ρυθμό (σε $\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$) πρέπει να εισάγονται στο μεγάλο αντιδραστήρα τα σώματα Α(g) και Β(s);

β) Με ποιο σταθερό ρυθμό (σε $\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$) πρέπει να παράγεται το σώμα Z(g) ώστε να απορροφάται το 80% του ποσού θερμότητας που παράγεται από την αντίδραση (1);

γ) Να προτείνετε ένα τρόπο με τον οποίο μπορεί να γίνει απομάκρυνση του υπόλοιπου ποσού θερμότητας που παράγεται στο μεγάλο αντιδραστήρα ώστε να μην κινδυνεύει να ανέβει η θερμοκρασία του συστήματος παραγωγής.



ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑ (9)

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΑΤΟΜΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ – ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ, ΩΣΜΩΣΗ – ΘΕΡΜΟΧΗΜΕΙΑ – ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ – ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Θέμα Α

Για τις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής Α1-Α5 να γράψετε απλά το γράμμα που αντιστοιχεί στη σωστή απάντηση.

Α1. Ποιο το είδος των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων στο $N_2(\ell)$;

Α) Δυνάμεις διασποράς ή London Β) Δυνάμεις διπόλου - διπόλου

Γ) Ομοιοπολικός δεσμός Δ) Δεσμός υδρογόνου

Α2. Η φασματική γραμμή που αντιστοιχεί στη μετάπτωση του ηλεκτρονίου ενός ατόμου υδρογόνου από τροχιακό 2p σε τροχιακό 1s αναφέρεται ως γραμμή Lyman-α. Ποια σχέση δίνει τη συχνότητα (ν) του παραγόμενου φωτονίου κατά τη μετάπτωση αυτή; h = σταθερά του Planck.

Α) $\nu = -\dfrac{2{,}18\cdot 10^{-18}}{4\cdot h}$ Β) $\nu = \dfrac{4\cdot 2{,}18\cdot 10^{-18}}{3\cdot h}$ Γ) $\nu = \dfrac{2{,}18\cdot 10^{-18}}{4\cdot h}$ Δ) $\nu = \dfrac{3\cdot 2{,}18\cdot 10^{-18}}{4\cdot h}$

Α3. Φοιτητής μελετά την ταχύτητα της αντίδρασης μεταξύ θραυσμάτων μαρμάρου και περίσσειας διαλύματος HCl 1 M, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\mathbf{CaCO_3(s)} + 2HCl(aq) \rightarrow CaCl_2(aq) + H_2O(\ell) + CO_2(g)$$

Ποιος από τους παράγοντες που ακολουθούν **δεν** επηρεάζει την ταχύτητα της αντίδρασης;

Α) Η αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος

Β) Η μείωση του μεγέθους των θραυσμάτων

Γ) Η μείωση της συγκέντρωσης του διαλύματος HCl

Δ) Η χρήση μεγαλύτερου όγκου του διαλύματος HCl 1 M

Α4. Δίνεται η θερμοχημική εξίσωση: $2SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2SO_3(g)$, $\Delta H^o = -200$ kJ. Με βάση την εξίσωση αυτή, ποια από τις προτάσεις που ακολουθούν είναι η σωστή;

Α) Η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού του $SO_3(g)$ είναι ίση με −200 kJ

Β) Η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού του $SO_3(g)$ είναι ίση με $-100\ kJ\cdot mol^{-1}$

Γ) Αν η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού του $SO_2(g)$ είναι ίση με $-295\ kJ\cdot mol^{-1}$, τότε η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού του $SO_3(g)$ θα είναι ίση με $-395\ kJ\cdot mol^{-1}$

Δ) Η ΔH^o της αντίδρασης, $SO_3(g) \rightarrow SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$, έχει τιμή ίση με 200 kJ

Α5. Η διάσπαση του H_2O_2 παρουσία καταλύτη διεξάγεται στα εξής στάδια 1 και 2 που ακολουθούν. Στάδιο 1: $H_2O_2 + I^- \rightarrow H_2O + IO^-$ Στάδιο 2: $H_2O_2 + IO^- \rightarrow H_2O + O_2 + I^-$

Ποιος είναι ο καταλύτης της αντίδρασης και ποια θεωρία εξηγεί την καταλυτική δράση;

Α) Τα ιόντα I^-, θεωρία ενδιαμέσων προϊόντων

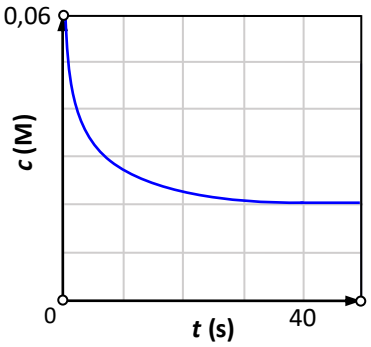
Β) Το H_2O, θεωρία ενδιαμέσων προϊόντων

Γ) Τα ιόντα IO^-, θεωρία μεταβατικής κατάστασης

Δ) Τα ιόντα IO^-, θεωρία προσρόφησης

Θέμα Β

Β1. Σε δοχείο σταθερού όγκου εισάγονται ισομοριακές ποσότητες των αερίων Α(g) και Β(g) και αποκαθίσταται η χημική ισορροπία: $2A(g) + 3B(g) \rightleftharpoons \mathbf{\Gamma(s)} + 2\Delta(g)$ υπό σταθερή θερμοκρασία (Τ). Στο διάγραμμα που ακολουθεί εμφανίζεται η συγκέντρωση ενός συστατικού της ισορροπίας σαν συνάρτηση του χρόνου.



α) Σε ποιο συστατικό της ισορροπίας μπορεί να αντιστοιχεί το διάγραμμα αυτό;
Α) Στο Α(g) Β) Στο Β(g) Γ) Στο Γ(s) Δ) Στο Δ(g)
β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

Β2. Σε κάθε μία από τις προτάσεις I-V να διαλέξετε τη σωστή απάντηση α, β ή γ.

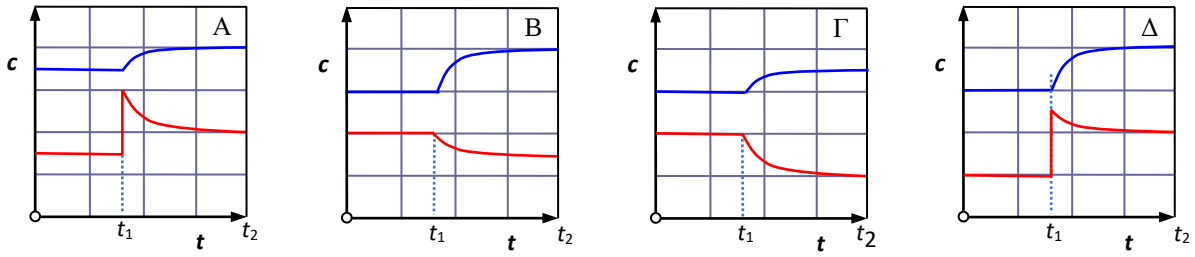
		α.	β.	γ.
I.	Άτομο με τη μεγαλύτερη E_{i1}	$_{6}C$	$_{7}N$	$_{8}O$
II.	Άτομο ή ιόν με το μεγαλύτερο μέγεθος	$_{17}Cl^-$	$_{18}Ar$	$_{19}K^+$
III.	Άτομο με τη μικρότερη ακτίνα	$_{14}Si$	$_{15}P$	$_{33}As$
IV.	Άτομο με τη μεγαλύτερη E_{i2}	$_{11}Na$	$_{12}Mg$	$_{13}Al$

Να αιτιολογήσετε τις απαντήσεις σας σε κάθε περίπτωση.

Β3. Σε υδατικό διάλυμα έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία:

$$2CrO_4^{2-}(aq) + 2H_3O^+(aq) \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-}(aq) + 3H_2O(\ell)$$

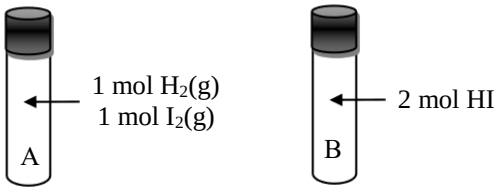
α) Στο διάλυμα της παραπάνω χημικής ισορροπίας προσθέτουμε τη χρονική στιγμή t_1 μικρή ποσότητα $K_2CrO_4(s)$, που διίσταται στα ιόντα $K^+(aq)$ και $CrO_4^{2-}(aq)$, χωρίς μεταβολή του όγκου του διαλύματος και της θερμοκρασίας. Ποιο από τα διαγράμματα που ακολουθούν παριστάνει μαζί τις μεταβολές στις συγκεντρώσεις των ιόντων CrO_4^{2-} και $Cr_2O_7^{2-}$ από την αρχική χημική ισορροπία μέχρι την αποκατάσταση της νέας ισορροπίας; Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.



β) Να συγκρίνετε την ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά (υ_1) στην αρχική χημική ισορροπία και στην τελική χημική ισορροπία (μεγαλύτερη, μικρότερη ή ίση). Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας. Η $[H_3O^+]$ δεν μεταβάλλεται σημαντικά από τη μία ισορροπία σε άλλη.

Β4. Δύο ίδια κλειστά δοχεία Α και Β περιέχουν αρχικά τα αέρια που φαίνονται στο σχήμα που ακολουθεί. Τα δοχεία θερμαίνονται στους 500°C και αποκαθίσταται η ισορροπία που ακολουθεί.

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$



α) Ποια από τις προτάσεις που ακολουθούν είναι η σωστή στην ισορροπία;
1. Το δοχείο Β θα περιέχει 1 mol $I_2(g)$
2. Το δοχείο Α μεγαλύτερη ποσότητα $I_2(g)$ σε σχέση το δοχείο Β
3. Τα δοχεία Α και Β θα περιέχουν την ίδια ποσότητα HI(g)
4. Το δοχείο Β θα περιέχει μεγαλύτερη ποσότητα HI(g) σε σχέση με το δοχείο Α

β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

Θέμα Γ

Γ1. Υδατικό διάλυμα έχει όγκο 250 mL και περιέχει την ένωση Α σε συγκέντρωση 0,08 M. Το διάλυμα αυτό αναμιγνύεται με άλλο υδατικό διάλυμα όγκου 250 mL που περιέχει την ένωση Β σε συγκέντρωση 0,06 M και αμέσως μετά την ανάμιξη ($t = 0$) αρχίζει η αντίδραση:

$$2A(aq) + B(aq) \rightarrow 2\Gamma(aq) + 2\Delta(g),\ \Delta H = -400\ kJ$$

Παρατηρήθηκε ότι μέχρι τη χρονική στιγμή $t = 50$ s έχει ελευθερωθεί συνολικά ποσό θερμότητας ίσο με 2 kJ.

α) Να υπολογίσετε την μέση ταχύτητα της αντίδρασης για το χρονικό διάστημα 0-50 s.

β) Να εξηγήσετε αν η μέση ταχύτητα της αντίδρασης για το χρονικό διάστημα 0-50 s είναι μεγαλύτερη, μικρότερη ή ίση με τη στιγμιαία ταχύτητα της αντίδρασης τη χρονική στιγμή $t = 50$ s.

Γ2. Για την αντίδραση, $2HgCl_2(aq) + C_2O_4^{2-}(aq) \rightarrow 2Cl^-(aq) + 2CO_2(g) + Hg_2Cl_2(s)$, έχουμε τα δεδομένα από μία σειρά 4 πειραμάτων που διεξάγονται στην ίδια θερμοκρασία θ_1°C και τα οποία παρουσιάζονται συνοπτικά στον πίνακα που ακολουθεί:

	$[HgCl_2]_0$ (M)	$[C_2O_4^{2-}]_0$ (M)	Αρχική ταχύτητα (M·min^{-1})
1	0,10	0,15	$1{,}8\cdot10^{-5}$
2	0,10	0,30	$7{,}2\cdot10^{-5}$
3	0,05	0,30	$3{,}6\cdot10^{-5}$
4	0,10	0,20	υ_{o4} = ;

α) i. Ποιος ο νόμος ταχύτητας και η τάξη της αντίδρασης; **ii.** Ποια η τιμή της σταθεράς ταχύτητας στη θερμοκρασία των πειραμάτων; **iii.** Να εξηγήσετε αν η αντίδραση είναι απλή ή όχι.

β) Να υπολογιστεί η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης στο πείραμα 4. Ποια η ταχύτητα της αντίδρασης στο πείραμα 4, όταν $[C_2O_4^{2-}] = 0{,}15$ M;

γ) Σε ένα άλλο πείραμα που διεξάγεται σε θερμοκρασία θ_2°C σε κάποια χρονική στιγμή κατά την οποία οι συγκεντρώσεις των δύο αντιδρώντων είναι $[HgCl_2] = 0{,}01$ M και $[C_2O_4^{2-}] = 0{,}01$ M η ταχύτητα της αντίδρασης βρέθηκε ίση με 10^{-8} M·min^{-1}. Να συγκρίνετε τη θερμοκρασία θ_1 με τη θ_2.

Γ3. Σε ποσότητα νερού διαλύουμε 0,28 mol KI και προκύπτει διάλυμα όγκου 2 L. Στο διάλυμα αυτό προσθέτουμε 0,08 mol $PbSO_4$, χωρίς μεταβολή όγκου και αποκαθίσταται η χημική ισορροπία: $2KI(aq) + \mathbf{PbSO_4(s)} \rightleftharpoons \mathbf{PbI_2(s)} + K_2SO_4(aq)$. Αν στην ισορροπία η ποσότητα του $PbI_2(s)$ είναι ίση με 0,04 mol, ποια η τιμή της σταθεράς K_c της παραπάνω ισορροπίας στη θερμοκρασία του πειράματος;

Γ4. Δείγμα πολυαιθυλενίου (PE) μάζας 2,2 g διαλύεται σε τολουόλιο και προκύπτει διάλυμα όγκου 100 mL. Το διάλυμα αυτό παρουσιάζει ωσμωτική πίεση 0,011 atm στους 300 K. Ποια είναι η (μέση) σχετική μοριακή μάζα του πολυαιθυλενίου;

$R = 0{,}082$ L·atm·mol^{-1}.K^{-1}.

Θέμα Δ

Δ1. Σχετικά με την αμφίδρομη αντίδραση, $A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons 2\Gamma(g)$, πραγματοποιούνται τα πειράματα 1-4 που ακολουθούν.

Πείραμα 1: Σε δοχείο όγκου $V = 2$ L εισάγονται α mol A(g) και β mol B(g) και αποκαθίσταται η χημική ισορροπία στους θ°C. Οι συγκεντρώσεις των τριών σωμάτων στην ισορροπία είναι: [A] = [B] = 1 M και [Γ] = 2 M.

α) Να προσδιοριστούν: i. Οι αρχικές ποσότητες α mol και β mol, ii. η τιμή της σταθεράς K_c της ισορροπίας στους θ°C και iii. η απόδοση της αντίδρασης (με τη μορφή κλασματικού αριθμού).

Πείραμα 2: Σε ένα άλλο κενό δοχείο 2 L εισάγονται γ mol Γ(g) και αποκαθίσταται η παραπάνω ισορροπία, στους θ°C, στην οποία προσδιορίστηκαν 2 mol A(g).

β) Να υπολογιστεί η τιμή του γ.

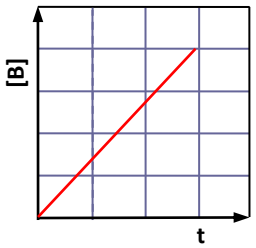
Πείραμα 3: Στη χημική ισορροπία του πειράματος 2 μεταβάλλουμε τον όγκο του δοχείου, υπό σταθερή θερμοκρασία θ°C και στη νέα χημική ισορροπία προσδιορίστηκαν 3 mol A(g).

γ) Να υπολογιστεί ο νέος όγκος του δοχείου.

Πείραμα 4: Στην ισορροπία του πειράματος 2 αυξάνουμε τη θερμοκρασία, υπό σταθερό όγκο $V = 2$ L και στη νέα χημική ισορροπία προσδιορίστηκε ότι: [Γ] = 3 M.

δ) i. Να εξηγήσετε αν η αντίδραση προς τα δεξιά είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη. **ii.** Να υπολογίσετε την τιμή της σταθεράς K_c της ισορροπίας στη νέα θερμοκρασία (με τη μορφή κλασματικού αριθμού).

Δ2. Δίνεται αντίδραση: $\mathbf{A(s)} \rightarrow B(g) + \Gamma(g)$. Η μεταβολή της [B] σε σχέση με το χρόνο δίνεται στο διπλανό διάγραμμα. Η ταχύτητα της αντίδρασης αυτής είναι:



Α) μέγιστη για $t = 0$

Β) ελάχιστη για $t = 0$

Γ) ίση με το μηδέν για $t = 0$

Δ) σταθερή για όλο το διάστημα διεξαγωγής της αντίδρασης

Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

Απαντήσεις - Λύσεις

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΑΤΟΜΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ

1. ΚΒΑΝΤΙΚΟΙ ΑΡΙΘΜΟΙ ΚΑΙ ΤΡΟΧΙΑΚΑ

1.1. Β. Σύμφωνα με την οπτική συνθήκη η διαφορά ενέργειας $\Delta E = E_i - E_f$ αντιστοιχεί στην ενέργεια του παραγόμενου φωτονίου, δηλαδή ισχύει: $E_i - E_f = h\cdot\nu$.

1.2. Β. Στο ιόν $_3Li^+$ το οποίο διαθέτει δύο ηλεκτρόνια και επομένως δεν είναι υδρογονοειδές.

1.3. Α.

1.4. Α. Η μικρότερη διαφορά ενέργειας αντιστοιχεί στη μετάπτωση 3→2 και παράγει φωτόνιο μικρότερης συχνότητας και άρα μεγαλύτερου μήκους κύματος. Η γραμμή Β αντιστοιχεί στη μετάπτωση 4→2, η γραμμή Γ στη μετάπτωση 5→2 και επομένως η γραμμή Δ στη μετάπτωση 6→2.

1.5. Γ. Το μεγαλύτερο μήκος κύματος αντιστοιχεί σε μικρότερη συχνότητα και άρα σε μικρότερη ενεργειακή διαφορά.

1.6. Α. Ισχύει $\Delta E_1 = \Delta E_2 + \Delta E_3$, επομένως $h\cdot\nu_1 = h\cdot\nu_2 + h\cdot\nu_3$ και άρα $\nu_1 = \nu_2 + \nu_3$.

1.7. Β.

1.8. Β.

1.9. Α. Από τη σχέση de Broglie για το σωματίδιο α και το πρωτόνιο και διαίρεση των δύο σχέσεων κατά μέλη.

1.10. Δ.

1.11. Γ. Στη θεμελιώδη κατάσταση θα έχει ενέργεια $E_1 = -2{,}18\cdot10^{-18}$. Ε = 0 σημαίνει ότι το ηλεκτρόνιο δεν ανήκει στο άτομο (έχει διαφύγει από την έλξη του πυρήνα).

1.12. Λανθασμένες είναι οι προτάσεις α, β, δ και στ.

α) Ο τύπος $E = h\cdot\nu$ δίνει την ενέργεια ενός φωτονίου και όχι την ενέργεια όλης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

β) Το αντίθετο, μειώνεται με την αύξηση της ταχύτητάς του.

δ) Η ενέργεια της στιβάδας L είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια της στιβάδας K (λιγότερο αρνητική).

στ) Εμφανίζουν την ίδια ορμή και όχι την ίδια ταχύτητα (διαφέρουν στη μάζα).

1.13. α) Λ. Αποτελεί τη 2η διεγερμένη κατάσταση του ατόμου του υδρογόνου.

β) Λ. Το αντίθετο. Το ηλεκτρόνιο στη στάθμη με $n = 3$ έχει λιγότερο αρνητική ενέργεια οπότε απαιτείται λιγότερη ενέργεια για να αποκτήσει $E = 0$ που συνεπάγεται τον ιοντισμό του ατόμου.

γ) Σ.

δ) Σ.

ε) Λ. Η διαφορά ενέργειας $\Delta E = E_3 - E_2$ είναι μικρότερη από τη διαφορά ενέργειας $\Delta E' = E_3 - E_1$. Καθώς $\Delta E = h\cdot\nu$ και $\Delta E' = h\cdot\nu'$ θα ισχύει: $\nu' > \nu$.

1.14. Διατάσουμε τις μεταπτώσεις κατά σειρά αυξανόμενης ΔE. Ίδια θα είναι και η σειρά συχνοτήτων ενώ τα μήκη κύματος θα έχουν αντίστροφη σειρά.

α) β-γ-δ-α-ε.

β) z-φ-ω-ψ-χ.

1.15. α) Από την L στην K (μεγαλύτερη ενεργειακή διαφορά), β) $\lambda_1 = (27/5)\,\lambda_2$.

1.16. α) Πρέπει να αποκτήσει ενέργεια ίση με το μηδέν και επομένως πρέπει να προσφερθεί ενέργεια ίση με $2{,}18\cdot10^{-18}$ J.

β) Πολλαπλασιάζουμε την προηγούμενη τιμή με τον αριθμό Avogadro και προκύπτει ενέργεια ίση με $1{,}31\cdot10^{6}$ J.

γ) Η ενέργεια της στιβάδας L είναι ίση με $-5{,}45\cdot10^{-19}$ J και επομένως πρέπει να προσφερθεί ενέργεια ίση με $5{,}45\cdot10^{-19}$ J.

1.17. α) $\lambda_e = \sqrt{1836}\cdot\lambda_p$

β) Το ηλεκτρόνιο (σχέση de Broglie).

1.18. α) Σύμφωνα με την κβαντική θεωρία η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία αποτελείται από φωτόνια, καθένα από τα οποία έχει ενέργεια: $E = h\cdot\nu$, όπου h η σταθερά του Planck και ν η συχνότητα της ακτινοβολίας. Με άλλα λόγια, η ενέργεια του φωτονίου εξαρτάται μόνο από τη συχνότητα της ακτινοβολίας και είναι ανάλογη με αυτή. Έτσι, η συχνότητα της ακτινοβολίας αποτελεί το μέτρο του ενεργειακού περιεχομένου των φωτονίων της.

β) Στο ατομικό πρότυπο του Bohr, τα ηλεκτρόνια εκτελούν καθορισμένες κυκλικές κινήσεις κατά τις οποίες είναι επακριβώς γνωστές η ακτίνες της τροχιάς (θέση) και η ταχύτητα και άρα και η ορμή του ηλεκτρονίου. Σύμφωνα, όμως, με την αρχή της απροσδιοριστίας ή αβεβαιότητας του Heisenberg «είναι αδύνατο να προσδιορίσουμε με ακρίβεια συγχρόνως τη θέση και την ορμή ($p = m\cdot\upsilon$) ενός μικρού σωματιδίου π.χ. του ηλεκτρονίου». Επομένως, η αποδοχή της αρχής της αβεβαιότητας οδηγεί αυτόματα στην κατάρριψη του ατομικού πρότυπου του Bohr.

γ) Κατά την αποδιέγερση από τη στιβάδα Μ προς τη θεμελιώδη κατάσταση μπορούν να ακολουθηθούν οι εξής πορείες: M→K, ή M→L και στη συνέχεια L→K (τρία διαφορετικά φωτόνια).

1.19. Η ενέργεια ενός φωτονίου είναι:

$E = h\cdot\nu = h\cdot(c/\lambda) = 6{,}6\cdot10^{-34}\cdot3\cdot10^{8}/660\cdot10^{-9} = 3\cdot10^{-19}$ J

Ο αριθμός των φωτονίων είναι:

$3\cdot10^{-18}/3\cdot10^{-19} = 10$ φωτόνια.

1.20. α) Διαδοχικά στις N, L και K. β) Σε δύο γιατί η πρώτη (από K στην N δεν αντιστοιχεί σε εκπομπή φωτονίου), μία (από N στην L).

1.21. Από τα 1000 ηλεκτρόνια ένας αριθμός, έστω x, εκτελεί μετάπτωση κατευθείαν από την M → K (θεμελιώδης κατάσταση) ενώ τα υπόλοιπα (1000 – x) ηλεκτρόνια εκτελούν διαδοχικά τη μετάπτωση M → L και στη συνέχεια L → K. Τα τρία αυτά είδη μεταπτώσεων παράγουν συνολικά 1600 φωτόνια με μήκη κύματος λ_1, λ_2 και λ_3. Τα (1000 – x) ηλεκτρόνια εκτελούν δύο διαδοχικές μεταπτώσεις και άρα: x + 2·(1000 – x) = 1600 φωτόνια, οπότε x = 400. Η μετάπτωση από M → K έχει τη μεγαλύτερη ενεργειακή διαφορά που αντιστοιχεί στο μικρότερο μήκος κύματος, δηλαδή στο λ_1. Επομένως, έχουμε 400 φωτόνια με μήκος κύματος λ_1, 600 φωτόνια με μήκος κύματος λ_2 (που αντιστοιχούν στη μετάπτωση L → K) και επίσης 600 φωτόνια με μήκος κύματος λ_3 (που αντιστοιχούν στη μετάπτωση M → L με τη μικρότερη ενεργειακή διαφορά και άρα το μεγαλύτερο μήκος κύματος).

1.22. α) Ισχύει: $\Delta E_1 = \Delta E_2 + \Delta E_3$, $h\cdot\nu_1 = h\cdot\nu_2 + h\cdot\nu_3$ και επομένως: $\nu_1 = \nu_2 + \nu_3$.

β) Θέτουμε $R = -2{,}18\cdot10^{-18}$. $\Delta E_1 = h\cdot\nu_1 = 8R/9$ (1) και $\Delta E_3 = h\cdot\nu_1 = 3R/4$ (2). Από τις σχέσεις (1) και (2): $\nu_1/\nu_3 = 32/27$.

γ) Έξι. Από N → M, N → L, N → K, M → L, M → K, L → K.

1.23. $\Delta E_1 = h\cdot\nu_1$, $\Delta E_2 = h\cdot\nu_2$, $E = \Delta E_1 - \Delta E_2 = h\cdot(\nu_1 - \nu_2)$. Για 1 mol φωτονίων θα ισχύει: $E = N_A\cdot h\cdot(\nu_1 - \nu_2)$, οπότε με βάση τη σχέση $c = \lambda\cdot\nu$ προκύπτει η ζητούμενη.

1.24. α) $E(_4Be^{3+}) = 16\cdot E(H)$.

β) $\lambda_1 / \lambda_2 = 4$.

1.25. Το απαιτούμενο ποσό θερμοτητας (Q) θα πρέπει να ισούται με την ενέργεια όλων των φωτονίων, δηλαδή θα

ισχύει: $Q = N \cdot h \cdot \nu = N \cdot h \cdot (c/\lambda)$ και επομένως: $N = \lambda \cdot Q/(h \cdot c) = 13{,}26 \cdot 10^{-2} \cdot 48 \cdot 10^{3}/6{,}63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^{8} = 3{,}2 \cdot 10^{28}$ φωτόνια.

1.26. α) Το σωματίδιο α θα έχει το μικρότερο μήκος κύματος.
β) Το ηλεκτρόνιο έχει πολύ μικρότερη μάζα από το πρωτόνιο ενώ το σωματίδιο α που διαθέτει δύο πρωτόνια και δύο νετρόνια θα έχει τη μεγαλύτερη μάζα. Δηλαδή, για τις μάζες των τριών σωματιδίων ισχύει η σχέση: $m_e < m_p < m_\alpha$.
Επειδή $p = m \cdot \upsilon$ θα ισχύει:

$$K = \frac{1}{2} \cdot m \cdot \upsilon^2 = \frac{m^2 \cdot \upsilon^2}{2m} = \frac{p^2}{2m},\ p = \sqrt{2 \cdot m \cdot K} \quad (1)$$

Μήκος κύματος κατά de Broglie: $\lambda = \frac{h}{p}$ (2)

Συνδυάζοντας τις παραπάνω σχέσεις, προκύπτει:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot m \cdot K}}$$

Εφόσον τα σωματίδια έχουν την ίδια κινητική ενέργεια (K), από την τελευταία σχέση προκύπτει ότι όποιο έχει τη μεγαλύτερη μάζα θα έχει και το μικρότερο μήκος κύματος. Επομένως, το σωματίδιο α θα έχει το μικρότερο μήκος κύματος.

1.27. Β.

1.28. Γ.

1.29. i. Β, ii. Α.

1.30. Α.

1.31. Α.

1.32. Γ.

1.33. Β.

1.34. Β.

1.35. Α. Όλα τα s τροχιακά έχουν σφαιρική συμμετρία και διαθέτουν όλο και μεγαλύτερο μέγεθος, όσο αυξάνει ο n.

1.36. Α.

1.37. Β.

1.38. Β.

1.39. Γ.

1.40. Δ.

1.41. Γ.

1.42. Β.

1.43. Β.

1.44. Γ.

1.45. Δ. Η τιμή του ψ^2 είναι υποεννεαπλάσια στη θέση Α σε σχέση με την τιμή του ψ^2 στη θέση Β.

1.46. Α) Λανθασμένη. Μπορεί να βρίσκεται και σε διεγερμένη κατάσταση καταλαμβάνοντας τροχιακό σε στιβάδα υψηλότερης ενέργειας.
Β) Λανθασμένη. Το ηλεκτρόνιο του ατόμου του Η μπορεί να βρίσκεται σε θεμελιώδη κατάσταση (1s τροχιακό) ή σε διεγερμένη κατάσταση καταλαμβάνοντας οποιοδήποτε άλλο τροχιακό.
Γ) Σωστό. Στο άτομο του υδρογόνου ο μοναδικός κβαντικός αριθμός που καθορίζει την ενέργεια είναι κύριος κβαντικός αριθμός (n). Επίσης, ο καθορισμός ενός τροχιακού απαιτεί τους τρεις κβαντικούς αριθμούς n, ℓ και m_ℓ, αλλά όχι τον m_s που σχετίζεται με την ιδιοπεριστροφή του ηλεκτρονίου.
Δ) Σωστό. Για $n = 3$ και $\ell = 0$ θα έχουμε $m_\ell = 0$ και άρα ένα μόνο ατομικό τροχιακό.
Ε) Λανθασμένη. Μπορεί να είναι σε διεγερμένη κατάσταση.
ΣΤ) Σωστό. Η υποστιβάδα 3d έχει $\ell = 2$ και άρα $2 \cdot 2 + 1 = 5$ τροχιακά. Η υποστιβάδα 5s έχει $\ell = 0$ και άρα 1 τροχιακό.
Ζ) Σωστό. Και στις τρεις περιπτώσεις $n = 3$.
Η) Λανθασμένη. Το $_3Li^{2+}$ είναι υδρογονοειδές ιόν και οι ενέργειες των υποστιβάδων της ίδιας στιβάδας είναι ίσες μεταξύ τους.
Θ) Λανθασμένη. Ο n καθορίζει την ενέργεια και το μέγεθος ενός τροχιακού.
Ι) Λανθασμένη. Ο ℓ παίρνει τιμές: 0, 1, …, $(n - 1)$.
Κ) Σωστή. Το τροχιακό p_x έχει σχήμα δύο λοβών με προσανατολισμό στον άξονα των x και επομένως η πιθανότητα παρουσίας του ηλεκτρονίου είναι μέγιστη στα σημεία του άξονα αυτού.
Λ) Σωστή. Το τροχιακό p_z αποτελείται από δύο λοβούς με προσανατολισμό στον άξονα z και είναι κάθετο στο επίπεδο xy. Επομένως η πιθανότητα παρουσίας του ηλεκτρονίου στο επίπεδο xy είναι ίση με το μηδέν.
Μ) Λανθασμένη. Το σχήμα των τροχιακών καθορίζεται από τον κβαντικό αριθμό ℓ.
Ν) Λανθασμένη. Ο προσανατολισμός ενός τροχιακού 3p καθορίζεται από τον μαγνητικό κβαντικό αριθμό m_ℓ και όχι από τον m_s.
Ξ) Σωστή. Τα s τροχιακά παρουσιάζουν σφαιρική συμμετρία και επομένως η τιμή της κυματοσυνάρτησης ψ εξαρτάται μόνο από την απόσταση από τον πυρήνα. Έτσι, και η τιμή της ψ^2 είναι η ίδια για όλα τα σημεία του χώρου που έχουν την ίδια απόσταση r από τον πυρήνα.
Ο) Σωστή. Στο άτομο του Η και στα υδρογονοειδή ιόντα οι ενέργειες των υποστιβάδων εξαρτώνται μόνο από την τιμή του n.

1.47. Σωστές είναι οι προτάσεις Α και Β. Η πρόταση Γ είναι λανθασμένη, καθώς ένα ηλεκτρόνιο σε p τροχιακό έχει $\ell = 1$, οπότε ο $m_\ell = -1, 0, 1$ (και όχι -2). Η πρόταση Δ είναι λανθασμένη καθώς ο m_s μπορεί να πάρει και την τιμή $-1/2$.

1.48. Βλ. θεωρία.

1.49. α) Ίδιος κύριος κβαντικός αριθμός, ίδια ενέργεια, ίδιος δευτερεύοντας ή αζιμουθιακός κβαντικός αριθμός ($\ell = 1$). Διαφορετικός μαγνητικός κβαντικός αριθμός m_ℓ, διαφορετικός προσανατολισμός στο χώρο.
β) Ίδιο σχήμα, ίδιο κύριο και δευτερεύοντα κβαντικό αριθμό, αλλά διαφορετική ενέργεια (λόγω του διαφορετικού πυρηνικού φορτίου), διαφορετικό μέγεθος (το 2s στην περίπτωση του Li^{2+} είναι πιο μικρό).

1.50. Οι καθορισμένες τροχιές και ταχύτητες δεν συμβιβάζονται με την αρχή της αβεβαιότητας του Heisenberg.

1.51. α) 0, 1, 2, 3, 4.
β) −4, −3, −2, −1, 0, 1, 2, 3, 4.
γ) 1/2 και −1/2.

1.52. Ξέρουμε ότι θα πρέπει να ισχύει $n > \ell$ και επομένως $n = 4$.

1.53. α) 2, β) > 2, γ) 1/2 ή −1/2, δ) ≥ 1, 0, 1/2 ή –1/2.

1.54. α) $n = 4$, $\ell = 2$, $m_\ell = -2, -1, 0, 1, 2$.
β) $n = 3$, $\ell = 0, 1, 2$. Για $\ell = 0$, $m_\ell = 0$. Για $\ell = 1$, $m_\ell = -1, 0, 1$. Για $\ell = 2$, $m_\ell = -2, -1, 0, 1, 2$.
γ) $n = 4$, $\ell = 3$, $m_\ell = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$.

1.55. α) Επιλογή 1. Εφόσον τα τροχιακά έχουν το ίδιο μέγεθος θα έχουν την ίδια τιμή του n και επομένως ανήκουν στην ίδια στιβάδα και στην ίδια υποστιβάδα p. Έχουν, άρα, την ίδια ενέργεια.

1.56. α) $n = 5$, $\ell = 0, 1, 2, 3, 4$.

β) 5d (5 τροχιακά).
γ) −2, −1, 0, 1 και 2.
δ) 4 (από ένα στην 5p, 5d, 5f και την 5g).
ε) $(1/4)\cdot 2{,}18\cdot 10^{-18}$ J.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 1

1. Δ. **2.** Α. **3.** Δ. **4.** Α. **5.** Δ. **6.** Δ **7.** Α. **8.** Α. **9.** Α. **10.** Γ. **11.** Γ. **12.** Δ. **13.** Γ. **14.** Β. **15.** Γ. **16.** Γ.

17. Για $n = 4$, $\ell = 0, 1, 2, 3$. Για $\ell = 0$, $m_\ell = 0$ και επομένως η 4s αποτελείται από ένα τροχιακό. Για $\ell = 1$, $m_\ell = -1, 0$ ή 1 και επομένως η 4p αποτελείται από 3 τροχιακά. Για $\ell = 2$, $m_\ell = -2, -1, 0, 1$ ή 2 και επομένως η 4d αποτελείται από 5 τροχιακά. Για $\ell = 3$, $m_\ell = -3, -2, -1, 0, 1, 2$ ή 3 και επομένως η 4f αποτελείται από 7 τροχιακά. Συνολικά: 1 + 3 + 5 + 7 = 16 τροχιακά.

18. Α) Λ (τα τροχιακά με τον ίδιο κύριο κβαντικό αριθμό n συγκροτούν μια στιβάδα και όχι υποστιβάδα. Β) Σ. Γ) Λ (αυτό υποστηρίζει η θεωρία του Bohr και όχι η κβαντομηχανική. Δ) Λ (τροχιακά με $m_\ell = 0$ υπάρχουν σε όλες τις υποστιβάδες. Ε) Σ. ΣΤ) Σ. Ζ) Σ.

19. Ομοιότητες: α) Ίδιος κύριος κβαντικός αριθμός και ίδιος δευτερεύοντας κβαντικός αριθμός, β) ίδια ενέργεια και γ) ίδιο σχήμα. Διαφορές: α) Διαφορετικός προσανατολισμός στο χώρο και β) διαφορετική τιμή στο μαγνητικό κβαντικό αριθμό.

20. Οι ενέργειες που αντιστοιχούν στις στιβάδες Μ και L δίνονται από τις σχέσεις:

$$E_M = -\frac{2{,}18\cdot 10^{-18}}{3^2},\quad E_L = -\frac{2{,}18\cdot 10^{-18}}{2^2}$$

$\Delta E_1 = E_M - E_L$. Με βάση τις σχέσεις, $\Delta E_1 = h\cdot\nu_1$ και $c = \lambda_1\cdot\nu_1$, προκύπτει:

$$\lambda_1 = \frac{h\cdot c}{\Delta E_1} = \frac{h\cdot c}{\frac{5}{36}\cdot 2{,}18\cdot 10^{-18}} \quad (1)$$

$\Delta E_2 = E_L - E_K$ και επομένως:

$$\lambda_2 = \frac{h\cdot c}{\Delta E_2} = \frac{h\cdot c}{\frac{3}{4}\cdot 2{,}18\cdot 10^{-18}} \quad (2)$$

Με διαίρεση κατά μέλη των σχέσεων (1) και (2), έχουμε: $\lambda_1/\lambda_2 = 27/5$.

2. ΑΡΧΕΣ ΔΟΜΗΣΗΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΩΝ ΑΤΟΜΩΝ

2.1. Β. Σε αντίθεση με το άτομο του Η όπου η ενέργεια εξαρτάται αποκλειστικά από τον κύριο κβαντικό αριθμό (n), στα πολυηλεκτρονιακά άτομα συμμετέχει στον καθορισμό της ενέργειας και ο δευτερεύοντας κβαντικός αριθμός (ℓ) που σχετίζεται με τις ηλεκτρονιακές απώσεις.

2.2. Β. Αν είναι άτομο υδρογόνου θα ισχύει: $E_{2p} = E_{2s}$. Σε οποιοδήποτε πολυηλεκτρονιακό άτομο θα ισχύει: $E_{2p} > E_{2s}$. Επομένως, γενικά, $E_{2p} \geq E_{2s}$.

2.3. Δ. Από τη σειρά πλήρωσης των υποστιβάδων βλέπουμε ότι η 4s συμπληρώνεται πριν από την 3d, καθώς το άθροισμα (n + ℓ) είναι μικρότερο για την 4s υποστιβάδα.

2.4. Β. Ο μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων σε μία στιβάδα καθορίζεται από το μέγιστο αριθμό ηλεκτρονίων σε μία υποστιβάδα και τελικά από το μέγιστο αριθμό ηλεκτρονίων σε ένα τροχιακό που καθορίζεται από την απαγορευτική αρχή του Pauli.

2.5. Α. Σύμφωνα με τον κανόνα του Hund, η δομή $3p^2$ συνεπάγεται δύο μονήρη ηλεκτρόνια με παράλληλα spin που συνεπάγεται άθροισμα κβαντικών αριθμών spin ίσο με 1.

2.6. i. Γ. Μία υποστιβάδα p αποτελείται από 3 τροχιακά και επομένως συμπληρώνεται με 6 το πολύ ηλεκτρόνια.
ii. Γ. Ο μέγιστος αριθμός των ηλεκτρονίων μιας στιβάδας προκύπτει από τον αριθμό των τροχιακών της στιβάδας (n^2) επί τον μέγιστο αριθμό σε κάθε τροχιακό (2 ηλεκτρόνια): $2\cdot 4^2 = 32$ ηλεκτρόνια.

2.7. Δ. Για να υπάρχει ζεύγος ηλεκτρονίων σε μία p υποστιβάδα θα πρέπει να διαθέτει 4 τουλάχιστον ηλεκτρόνια, καθώς τα τρία ηλεκτρόνια είναι μονήρη με παράλληλα spin (κανόνας του Hund). Έτσι, θα άτομο θα έχει δομή $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$ ($Z = 8$).

2.8. i. Γ. Για μία d υποστιβάδα ισχύει $\ell = 2$ και $m_\ell = -2, -1, 0, 1, 2$ και επομένως η υποστιβάδα αυτή αποτελείται από 5 τροχιακά ($2\ell + 1 = 5$).
ii. Δ. Σύμφωνα με την απαγορευτική αρχή του Pauli, κάθε τροχιακό διαθέτει 2 το πολύ ηλεκτρόνια και επομένως τα 5 τροχιακά μπορούν να καταληφθούν από 10 το πολύ ηλεκτρόνια.

2.9. Γ. Ένα άτομο με 3 μονήρη ηλεκτρόνια στην υποστιβάδα 2p θα έχει δομή: $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$ ($Z = 7$).

2.10. i. Α. Η δομή του Si είναι: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^2$ και επομένως διαθέτει δύο μονήρη ηλεκτρόνια. ii. Δ. Τα p ηλεκτρόνια είναι 6 + 2 = 8.

2.11. Δ. $_{28}Ni$ $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^8\ 4s^2$.

2.12. Β. Ο συνδυασμός $n = 3$, $\ell = 2$ αντιστοιχεί στην υποστιβάδα 3d που διαθέτει 5 τροχιακά και επομένως 10 το πολύ ηλεκτρόνια. Ο συνδυασμός $n = 2$, $\ell = 1$, $m_\ell = -1$ αντιστοιχεί σε ένα τροχιακό της υποστιβάδας 2p και επομένως 2 το πολύ ηλεκτρόνια. Τέλος, ο συνδυασμός $n = 1$, $\ell = 0$ αντιστοιχεί στην υποστιβάδα 1s με δύο το πολύ ηλεκτρόνια.

2.13. Δ. Το ιόν $_7N^{3-}$ έχει 10 e και ηλεκτρονιακή δομή $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$. Την ίδια ηλεκτρονιακή δομή με 10 e έχει και το ανιόν $_8O^{2-}$.

2.14. Γ. Η δομή Δ είναι θεμελιώδης κατάσταση, η δομή Β έχει 32 e^- και η δομή Α αδύνατη ($1s^3$, απαγορευτική αρχή Pauli).

2.15. Β. Τα ιόντα $_{13}Al^{3+}$ και $_8O^{2-}$ είναι ισοηλεκτρονιακά με 10 συνολικά ηλεκτρόνια και ηλεκτρονιακή δομή: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$.

2.16. Γ. Τα μονήρη ηλεκτρόνια είναι στην ασυμπλήρωτη υποστιβάδα $5f^{11}$ η οποία διαθέτει 4 ζεύγη ηλεκτρονίων και 3 μονήρη.

2.17. i. Γ. Η δομή Α είναι σωστή, η δομή Β παραβιάζει την αρχή του Pauli και η δομή Δ είναι επίσης σωστή.
ii. Β. Σύμφωνα με την απαγορευτική αρχή του Pauli δεν είναι δυνατόν ένα τροχιακό (π.χ. το 1s) μπορεί να καταληφθεί από δύο το πολύ ηλεκτρόνια (και αυτά με αντίθετο spin).

2.18. Α. Το άτομο του Ti διαθέτει 2 ηλεκτρόνια στην 3d.

2.19. Β. Τέσσερα τροχιακά μπορούν να καταληφθούν ως εξής: $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ ($Z = 6$).

2.20. Γ. Η ηλεκτρονιακή δομή του Cl είναι: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$ στην οποία εμφανίζονται 6 ηλεκτρόνια σε s τροχιακά για τα οποία ισχύει: $\ell = 0$.

2.21. Γ. Πρέπει να συμπληρωθεί πρώτα η υποστιβάδα 4s και μετά η 3d.

2.22. i. Γ. Οι άλλες δομές είναι στη θεμελιώδη κατάσταση.
ii. Γ. Η ηλεκτρονιακή δομή είναι σωστή με βάση τον κανόνα του Hund και την απαγορευτική αρχή του Pauli, αλλά δεν είναι σωστή με βάση την αρχή της ελάχιστης ενέργειας, καθώς ένα

ηλεκτρόνιο της υποστιβάδας 2s έχει μεταπηδήσει στην 2p (θεμελιώδης κατάσταση: $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$).

2.23. i. Γ. Η δομή του ατόμου $_{25}$Mn είναι $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5\ 4s^2$. Για τη δημιουργία του ιόντος Mn^{2+} αποσπώνται τα 2 ηλεκτρόνια της υποστιβάδας 4s.

ii. Δ. Το Σ^{3+} περιέχει 2 + 6 + x = 15 e στη στιβάδα Μ, από τα οποία x = 7 e στην 3d. Το άτομο Σ περιέχει 8 e την υποστιβάδα 3d, καθώς τα άλλα δύο έχουν αποσπαστεί από την 4s. Έτσι το Σ έχει δομή: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^8\ 4s^2$ ($Z = 28$).

2.24. Α. Οι δύο δομές ανήκουν σε άτομα του ίδιου στοιχείου. Η δομή Χ είναι στη θεμελιώδη κατάσταση και η δομή Υ σε διεγερμένη.

2.25. Α. Τα ηλεκτρόνια 3p που έχουν τη μεγαλύτερη ενέργεια και επομένως απαιτούν τη μικρότερη ενέργεια για την απόσπασή τους.

2.26. Α. Διαθέτει 2 μονήρη ηλεκτρόνια στην 3d υποστιβάδα (δομή $3d^8$).

2.27. Α. Η στιβάδα σθένους του $_{31}$Ga έχει δομή $4s^2\ 4p^1$. Η επιλογή Α περιγράφει ένα από τα δύο ηλεκτρόνια της 4s.

2.28. Δ. Το ηλεκτρόνιο Ι ανήκει στην υποστιβάδα 4s, τα ηλεκτρόνια ΙΙ και ΙΙΙ ανήκουν στην υποστιβάδα 3d και το ηλεκτρόνιο IV στην υποστιβάδα 3p. Η 4s συμπληρώνεται πριν την 3d αλλά μετά την εισαγωγή ηλεκτρονίων στην 3d, η υποστιβάδα 4s αποκτά μεγαλύτερη ενέργεια.

2.29. i. Γ. Το άτομο του Cu έχει δομή: $[_{18}Ar]\ 3d^{10}\ 4s^1$ και το ιόν Cu^+ έχει δομή: $[_{18}Ar]\ 3d^{10}$.

ii. Β.

2.30. Γ. Η υποστιβάδα 4f διαθέτει 7 τροχιακά και επομένως μπορεί να διαθέτει μέχρι και 7 μονήρη ηλεκτρόνια.

2.31. Λανθασμένες είναι οι προτάσεις Α, Ε, Ζ και Η.

Α: Το άτομο του Ο έχει δύο μονήρη ηλεκτρόνια και επομένως το άθροισμα κβαντικών αριθμών spin είναι ίσο με 1.

Ε: Ο μικρότερος ατομικός αριθμός Z στοιχείου με πλήρη d υποστιβάδα αντιστοιχεί στο στοιχείο $_{29}$Cu με δομή $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^1$.

Ζ: Λανθασμένη. Ο άνθρακας έχει μεγαλύτερο πυρηνικό φορτίο από το υδρογόνο και έλκει περισσότερο το ηλεκτρόνιο σε τροχιακό 1s. Επομένως το ηλεκτρόνιο σε 1s τροχιακό του άνθρακα βρίσκεται κατά μέσο όρο σε μικρότερη απόσταση από τον πυρήνα σε σχέση με το ηλεκτρόνιο στο άτομο του υδρογόνου.

Η: Το άτομο $_{25}$Mn έχει δομή: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5\ 4s^2$ ενώ το ιόν $_{27}Co^{2+}$ έχει δομή: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^7$.

2.32. 3d, 4p, 6s.

2.33. α) 3, β) 5, γ) 14, δ) 6, ε) d, στ) s, ζ) Μ.

2.34. 8, 6, 2, 14, 10, 4.

2.35. β - ζ - δ - ε - γ - α.

2.36. Επιλογή Γ. Η ηλεκτρονιακή δομή του $_{15}$P είναι $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^3$. Από τη δομή αυτή προκύπτει ότι η υποστιβάδα 3p ($m_\ell = -1, 0, 1$) διαθέτει τρία ηλεκτρόνια τα οποία σύμφωνα με τον κανόνα του Hund θα πρέπει να διαθέτουν παράλληλα spin. Το ηλεκτρόνιο με κβαντικούς αριθμούς (3, 1, 1, ½) καταλαμβάνει ένα τροχιακό της 3p υποστιβάδας με $m_s = +½$, οπότε στη δομή $3p^3$ δεν μπορεί ένα άλλο ηλεκτρόνιο που καταλαμβάνει άλλο τροχιακό της ίδιας υποστιβάδας να έχει αντίθετο spin.

2.37. α) i. 6, ii. 8. β) 3/2.

2.38. α) Ναι. Αν υποθέσουμε ότι το στοιχείου Α έχει δομή p^2 (2 μονήρη ηλεκτρόνια), το στοιχείο Β θα έχει δομή p^3 (τρία μονήρη ηλεκτρόνια), το στοιχείο Γ δομή p^4 (2 μονήρη ηλεκτρόνια) και το στοιχείο Δ δομή p^5 (1 μονήρες ηλεκτρόνιο).

β) $Z = 6$ ή 14.

2.39. α) Το 4. β) 1. 3p, 2. 3d, 3. 5s, 4. δεν υπάρχει, 5. 4d.

2.40. α) (1, 0, 0,+1/2), (1, 0, 0, –1/2).

β) $n = 3$, $\ell = 0$, $m_\ell = 0$, $m_s = +1/2, -1/2$.

2.41. α) 10, β) 2, γ) 0.

2.42. Δ.

2.43. α) $Z = 15$: 0 d ηλεκτρόνια, 9 ηλεκτρόνια με $\ell = 1$ και 3 μονήρη ηλεκτρόνια. $Z = 26$: 6 d ηλεκτρόνια, 12 ηλεκτρόνια με $\ell = 1$ και 4 μονήρη ηλεκτρόνια. $Z = 32$: 10 d ηλεκτρόνια, 14 ηλεκτρόνια με $\ell = 1$ και 2 μονήρη ηλεκτρόνια.

β) 27.

2.44. α) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p_x^1\ 4p_y^1\ 4p_z^1$.

β) 15 και 3. γ) $Z = 15$, 23 ή 27.

2.45. $Z = 24$ ή 25, $Z = 15$, $Z = 12$, Z = 16, $Z = 26$.

2.46. i. $Z = 6, 8$, ii. $Z = 14, 16, 22, 28$.

2.47. $_{47}$Ag: $[_{36}Kr]\ 4d^{10}\ 5s^1$ (αυξημένη σταθερότητα της δομής d^{10}, ανάλογη περίπτωση με την ηλεκτρονιακή δομή του $_{29}$Cu). Ag^+: $[_{36}Kr]\ 4d^{10}$.

2.48. α) 8 (από δύο ηλεκτρόνια στις υποστιβάδες 2p, 3p, 3d, 4p), β) 18 (2p, 3p, 4p).

2.49. α) $E_V < E_{IV} = E_{III} < E_{II} < E_I$.

β) $E_V = E_{IV} = E_{III} < E_{II} < E_I$.

2.50. α) $_{20}Ca^{2+}$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$, $_{21}Sc^{3+}$:$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$, $_{29}Cu^+$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}$, $_{29}Cu^{2+}$:$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^9$.

β) Τα ιόντα με δομή ευγενούς αερίου: $_{20}Ca^{2+}$ και $_{21}Sc^{3+}$.

2.51. α) Ουδέτερο άτομο, διεγερμένη, β) ανιόν (θεμελιώδης), γ) κατιόν, διεγερμένη, δ) ουδέτερο άτομο, θεμελιώδης, ε) ανιόν, θεμελιώδης, ζ) ουδέτερο άτομο, θεμελιώδης, η) αδύνατη (δεν υπάρχει τροχιακό 2d), θ) αδύνατη (δεν μπορούν να υπάρξουν 7 ηλεκτρόνια στην υποστιβάδα 2p), ι) ουδέτερο άτομο, θεμελιώδης, κ) ουδέτερο άτομο, διεγερμένη.

2.52. α) 23, β) 16, γ) 29 (είναι, κατ' εξαίρεση, ο $_{29}$Cu με δομή: $3d^{10}$, $4s^1$). Η δομή αυτή είναι εξαιρετικά σταθερή, καθώς η υποστιβάδα 3d είναι συμπληρωμένη), δ) 4, ε) 59.

2.53. α) 8, 12, β) 4, γ) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^1\ 4s^2$.

2.54. α) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^6\ 4s^2$.

β) Fe^{2+}: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^6$ (τα δύο ηλεκτρόνια φεύγουν από την υποστιβάδα 4s), Fe^{3+}: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5$.

γ) Το ιόν Fe^{3+} (ημισυμπληρωμένη d υποστιβάδα).

2.55. α) 5 - 3 - 1.

β) Ναι. Θα ανήκουν στο ίδιο τροχιακό, αλλά μπορεί να διαφέρουν στο μαγνητικό κβαντικό αριθμό του spin.

2.56. α) $_1$H: $1s^1$.

$_7$N: $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$.

$_{16}$S: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4$.

$_{17}$Cl: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$.

$_{19}$K: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1$.

$_{22}$Ti: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^2\ 4s^2$.

$_{23}$V: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^3\ 4s^2$.

$_{26}$Fe: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^6\ 4s^2$.

$_{28}$Ni: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^8\ 4s^2$.

$_{30}$Zn: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2$.

β) Αντίστοιχα, 1, 3, 2, 1, 1, 2, 3, 4, 2 και 0 μονήρη (ασύζευκτα) ηλεκτρόνια. Μόνο ο Zn δεν είναι παραμαγνητικό στοιχείο.

2.57. α) Τρία μονήρη ηλεκτρόνια. β) 12, 83. γ) 5, 0.

2.58. Καθώς οι τιμές που μπορεί να λάβει ο δευτερεύοντας (αζιμουθιακός) κβαντικός αριθμός είναι: $\ell = 0, 1, ... (n - 1)$, οι δυνατές περιπτώσεις με $n + \ell = 5$ είναι οι εξής:
Για $n = 5$, $\ell = 0$: Υποστιβάδα 5s με δύο το πολύ ηλεκτρόνια.
Για $n = 4$, $\ell = 1$: Υποστιβάδα 4p με. έξι το πολύ ηλεκτρόνια.
Για $n = 3$, $\ell = 2$: Υποστιβάδα 3d με δέκα το πολύ ηλεκτρόνια.
Άρα, ο μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων με $n + \ell = 5$ είναι 2 + 6 + 10 = 18.
2.59. α) i. X: $4f^7$, ii. πλήρεις είναι οι στιβάδες K, L και M.
β) i. 8, ii. 7, iii. 20, iv. 1.
γ) A:13, B:$_{10}$Ne, Γ:$3s^2$, Δ:$_{10}$Ne, E:$3d^2$, Θ:56, K:$_{54}$Xe, Λ:$_{18}$Ar, M: $3d^{10}$, N: $4p^3$.
δ) Το άτομο V (έχει 3 μονήρη ηλεκτρόνια στην 4p).

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 2

1. Γ. **2.** Β. **3.** Δ. **4.** Δ. **5.** Γ. **6.** Α. **7.** Γ. **8.** Δ. **9.** Γ. **10.** Δ. **11.** Β. **12.** Γ. **13.** Β. **14.** Γ. **15.** Β. **16.** Δ. **17.** Γ. **18.** Δ. **19.** (3,1,1,+1/2), (3,1,0,+1/2), (3,1,−1,+1/2) ή (3,1,1,−1/2), (3,1,0,−1/2), (3,1,−1,−1/2).
20. Mo: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^5\ 5s^1$, Mo^{3+}:$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^3$.
21. Παραβιάζει τον κανόνα του Hund (βλέπε θεωρία για τη διατύπωση).
22. Α: Λ. Αυτό ισχύει στο άτομο του υδρογόνου και στα υδρογονοειδή ιόντα. Δεν ισχύει στα πολυηλεκτρονιακά άτομα λόγω ηλεκτρονιακών απώσεων.
Β: Λ. Η δομή του ατόμου του $_{29}$Cu είναι $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^1$ και επομένως η δομή του ιόντος $_{29}Cu^+$ είναι: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}$.
Γ: Σ.
Δ: Σ.
Ε: Λ. Στο ιόν Fe^{2+} έχουν αποσπαστεί τα 4s ηλεκτρόνια και επομένως ο μεγαλύτερος κύριος κβαντικός αριθμός της δομής θα είναι $n = 3$.
ΣΤ: Λ. Αν και τα δύο σωματίδια είναι ισοηλεκτρονιακά, το ιόν $_{27}Co^{2+}$ έχει ηλεκτρονιακή δομή $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^7$ και το άτομο του $_{25}$Mn έχει δομή $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5\ 4s^2$.
23. α) $Z = 28$. β) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^8$. γ) 1. δ) Α: τροχιακό με $n = 4$, Β: d υποστιβάδα, Γ: συμπληρωμένη στιβάδα, Δ: κενή υποστιβάδα, Ε: μονήρες ηλεκτρόνιο, Ζ: τροχιακό χαμηλότερης ενέργειας.

3. ΔΟΜΗ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΥ ΠΙΝΑΚΑ

3.1. Γ. $Z = 12$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2$, s τομέας, 2η (ΙΙΑ) ομάδα, αλκαλικές γαίες.
3.2. Γ. $_6$C: $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$, $_{14}$Si: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^2$, p τομέας, 14η (IVA) ομάδα
3.3. Α. Τα ευγενή αέρια ανήκουν στην τελευταία ομάδα (18η, VIIIA) του Περιοδικού Πίνακα και επομένως η δομή της εξωτερικής τους στιβάδας είναι $ns^2\ np^6$. Εξαίρεση αποτελεί το $_2$He που έχει δομή $1s^2$.
3.4. Α. Το πρώτο στοιχείο του p τομέα του Περιοδικού Πίνακα που ανήκει στην 3η περίοδο έχει ηλεκτρονιακή δομή $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^1$ και επομένως ο ατομικός του αριθμός είναι $Z = 13$.
3.5. Δ. Το πρώτο στοιχείο του d τομέα έχει ηλεκτρονιακή δομή $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^1\ 4s^2$ και επομένως έχει ατομικό αριθμό $Z = 21$.
3.6. Γ. Η δομή εξωτερικής στιβάδας $6s^2\ 6p^4$ αντιστοιχεί σε στοιχείο της 16ης (VIA) ομάδα του Περιοδικού Πίνακα.
3.7. Δ.
3.8. Α. Το X^{3-} έχει 18 ηλεκτρόνια και επομένως το άτομο του Χ έχει 15 ηλεκτρόνια και δομή: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^3$.
3.9. Δ. Το τελευταίο στοιχείο μιας περιόδου ανήκει στα ευγενή αέρια (18η ομάδα).
3.10. Γ. Παραμαγνητικό είναι το στοιχείο το άτομο του οποίου διαθέτει μονήρη ηλεκτρόνια στη θεμελιώδη κατάσταση. Στην ηλεκτρονιακή δομή $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4$ υπάρχουν δύο μονήρη ηλεκτρόνια και επομένως αντιστοιχεί σε παραμαγνητικό στοιχείο.
3.11. Δ. Η ηλεκτρονιακή δομή $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1\ 4p^1$ αντιστοιχεί σε διεγερμένη κατάσταση. Η θεμελιώδης κατάσταση είναι $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2$ (2η ομάδα, αλκαλικές γαίες).
3.12. Όλες είναι σωστές.
3.13. Ε: ευγενές αέριο, Δ: αλκαλική γαία, Γ: στοιχείο του d τομέα, Α: στοιχείο της 13ης ομάδας.
3.14. $Z = 26$. Το κατιόν X^{3+} έχει προκύψει από το άτομο του Χ με αποβολή 3 ηλεκτρονίων, δύο από την υποστιβάδα 4s και το άλλο από την 3d. Έτσι, η δομή του ατόμου του στοιχείου Χ στη θεμελιώδη κατάσταση είναι: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^6\ 4s^2$. Επομένως, το στοιχείο Χ ανήκει στην 8η (VIIIB) ομάδα και έχει $Z = 26$.
3.15. Για να έχουν άθροισμα κβαντικών αριθμών spin ίσο με 0 δεν θα διαθέτουν μονήρη ηλεκτρόνια και άρα η υποστιβάδα d που συμπληρώνεται κατά μήκος της κάθε περιόδου του d τομέα θα πρέπει να είναι συμπληρωμένη (d^{10}). Πρόκειται επομένως για στοιχεία της 12ης (ΙΙΒ) ομάδας.
3.16. Ο $_{30}$Zn ανήκει στον d τομέα (12η ομάδα) του Π.Π. ενώ ο $_{20}$Ca στον s τομέα (2η ομάδα).
3.17. Pb: $[_{54}Xe]\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^2$, $Z = 114$: $[_{86}Rn]\ 5f^{14}\ 6d^{10}\ 7s^2\ 7p^2$ (παρόμοια δομή εξωτερικής στιβάδας).
3.18. α) Το στοιχείο διαθέτει συνολικά πέντε ηλεκτρόνια σε s υποστιβάδες και δομή: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$ ($Z = 11$).
β) 1η (ΙΑ) ομάδα, 3η περίοδος.
3.19. α) Τα αλογόνα δεν διαθέτουν στοιχείο στην 1η περίοδο και άρα το 3ο αλογόνο ανήκει στην 17η (VIIA) ομάδα και στην 4η περίοδο. β) i. 17 p ηλεκτρόνια, ii. 10 d ηλεκτρόνια.
3.20. α) Ca: $[_{18}Ar]\ 4s^2$, β) Sr: $[_{36}Kr]\ 5s^2$,
γ) P: $[_{10}Ne]\ 3s^2\ 3p^3$, δ) Cu: $[_{18}Ar]\ 3d^{10}\ 4s^1$, ε) Sb: $[_{36}Kr]\ 4d^{10}\ 5s^2\ 5p^3$, ζ) Se: $[_{18}Ar]\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^4$, η) Ni: $[_{18}Ar]\ 3d^8\ 4s^2$.
3.21. Α: 18η ομάδα, 1η περίοδος, s τομέας, Β: 15η ομάδα, 2η περίοδος, p τομέας, Γ: 1η ομάδα, 3η περίοδος, s τομέας, Δ: 18η ομάδα, 3η περίοδος, p τομέας, Ε: 15η ομάδα, 3η περίοδος, p τομέας.
3.22. 3η περίοδος: 3s, 3p, 4η: 4s, 3d, 4p, 5η: 5s, 4d, 5p.
3.23. α) 1η, β) 3η, γ) 18η, δ) 2η ή το $_2$He, ε) 7η (VIIB) ή 6η (VIB).
3.24. α) Το στοιχείο θα πρέπει να ανήκει σε μία από τις ομάδες 2η , 12η, 18η. β) 20, 30, 36.
3.25. α) Το M^{2+} διαθέτει 23 ηλεκτρόνια και άρα 25 πρωτόνια. Επομένως, $Z = 25$.
β) Εφόσον το ιόν M^{2+} διαθέτει ασυμπλήρωτη d υποστιβάδα, η απόσπαση των ηλεκτρονίων έχει γίνει από την υποστιβάδα 4s και η ηλεκτρονιακή δομή του ατόμου του Μ είναι: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5\ 4s^2$. Επομένως, το στοιχείο Μ ανήκει στην 4η περίοδο, στον d τομέα και στην 7η (VIIA) ομάδα.

γ) Από την ηλεκτρονιακή δομή του ατόμου του Μ προκύπτει ότι το Μ διαθέτει 8 ηλεκτρόνια σε s τροχιακά (με $\ell = 0$). Επίσης διαθέτει 2 + 2 + 1 = 5 ηλεκτρόνια με $m_\ell = 1$.
δ) Το άτομο του Ν διαθέτει 23 ηλεκτρόνια και 23 πρωτόνια. Η ηλεκτρονιακή του δομή είναι: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^3\ 4s^2$ και άρα ανήκει στην 4η περίοδο, στον d τομέα και στην 5η (VB) ομάδα.

3.26. Α-Γ, Β-Ζ, Δ-Ε.

3.27. α) Α: 3η περίοδος, 17η ομάδα, p τομέας, Β: 3η περίοδος, 18η ομάδα, p τομέας, Γ: 4η περίοδος, 1η ομάδα, s τομέας, Α: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$, Β: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$, Γ: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1$.

3.28. α) Για να έχει έξι ηλεκτρόνια σθένους θα πρέπει να έχει δομή: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4$ ($Z = 16$) και άρα ανήκει στον p τομέα και στην 16η ομάδα (VIA).
β) Το στοιχείο Χ είναι προς τα δεξιά της περιόδου του και σχηματίζει ομοιοπολικά οξείδια και ομοιοπολικά χλωρίδια.

3.29. α) 3, β) 1, γ) 0, δ) 14.

3.30. α) Ο s τομέας έχει δύο ομάδες (και το He), ο p τομέας 6 ομάδες, ο d τομέας 10 ομάδες (με τη νέα αρίθμηση) και ο f τομέας 14 ομάδες. β) i. $[_{54}Xe]\ 6s^2$: 2η ομάδα, s τομέας, ii. $[_{36}Kr]\ 4d^{10}\ 5s^2\ 5p^1$: 13η ομάδα, p τομέας, iii. $[_{36}Kr]\ 4d^{10}\ 5s^2\ 5p^5$: 17η ομάδα, p τομέας.

3.31. Στοιχεία μετάπτωσης είναι τα στοιχεία του τομέα d του περιοδικού πίνακα, δηλαδή στοιχεία των οποίων το τελευταίο ηλεκτρόνιο, κατά την ηλεκτρονιακή δόμηση, τοποθετείται σε υποστιβάδα d. Έτσι, στο Zn με βάση την ηλεκτρονιακή δομή ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2$) το τελευταίο του ηλεκτρόνιο βρίσκεται στην υποστιβάδα d.
Πάντως, πολλοί θεωρούν ότι το Sc και ο Zn καταχρηστικά ονομάζονται στοιχεία μετάπτωσης, καθώς έχουν ένα μόνο αριθμό οξείδωσης, δεν σχηματίζουν άλατα με χαρακτηριστικά χρώματα και η d υποστιβάδα τους είναι πλήρης.

3.32. α) Υπάρχει απόκλιση, λόγω της ειδικής σταθερότητας της δομής d^{10} (σύμφωνα με τις αρχές του aufbau η ηλεκτρονιακή δομή θα ήταν: $[_{54}Xe]\ 4f^{14}\ 5d^9\ 6s^2$).
β) 11η ομάδα, d τομέας, 6η περίοδος.
γ) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^1$.

3.33. α) Na: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$, Mg: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2$, Si: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^2$, Cl: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$, Ar: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$.
β) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1$, $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2$, $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^2$, $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^5$, $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6$. γ) NaCl: ιοντικό, $MgCl_2$: ιοντικό, $SiCl_4$: ομοιοπολικό. δ) Na_2O: ιοντικό και βασικό, MgO: ιοντικό και βασικό, SiO_2: ομοιοπολικό και όξινο, Cl_2O_7: ομοιοπολικό και όξινο.

3.34. Α: 13η (IIIA) ομάδα, 3η περίοδος, Β: 14η (IVA) ομάδα, 5η περίοδος, Γ: 1η (IA) ομάδα, 5η περίοδος, Δ: 14η (IVA) ομάδα, 4η περίοδος, Ε: 3η (IIIB) ομάδα, 4η περίοδος, Ζ: 11η (IB) ή 12η (IIB) ομάδα, Η: 2η ομάδα (IIA), 7η περίοδος, Θ: 15η (VA) ή 5η (VB) ή 9η (VIIIB) καθώς και τα στοιχεία του f τομέα με δομή f^3 ή f^{11}.

3.35. α) το $_{27}Co$ με το $_{59}Pr$, β) d, s, p, f, το $_{27}Co$, γ) δεν υπάρχει για το $_{27}Co$, $Z = 12$, $Z = 13$.

3.36. Σύμφωνα με τις αρχές της ηλεκτρονιακής δόμησης το στοιχείο Χ με Z = 46 θα έπρεπε να είχε ηλεκτρονιακή δομή: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^8\ 5s^2$. Η δομή αυτή αντιστοιχεί σε δύο μονήρη ηλεκτρόνια στην υποστιβάδα 4d. Εφόσον το στοιχείο δεν είναι παραμαγνητικό, δεν ακολουθεί τις αρχές της ηλεκτρονιακής δόμησης και η ηλεκτρονιακή του δομή θα είναι: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}$.

3.37. Α: $Z = 54$, Β: $Z = 82$ ή 84, Γ: $Z = 19$, Δ: $Z = 28$, Ε: $Z = 8$, Ζ: $Z = 17$, Η: $Z = 37$, Θ: $Z = 25$, Ι: $Z = 29$ (11η ομάδα, 4η περίοδος).

3.38. 3 περιπτώσεις. α) Για x = 2, $Z_1 = 22$ και $Z_2 = 28$.
β) Για x = 3, $Z_1 = 23$ και $Z_2 = 27$. γ) Για x = 5, $Z_1 = 24$ και $Z_2 = 25$.
Για x = 1 έχουμε μόνο ένα στοιχείο ($Z = 21$) καθώς το στοιχείο με Z = 29 (Cu) έχει κατ' εξαίρεση δομή $3d^{10}\ 4s^1$ και δεν διαθέτει μονήρες ηλεκτρόνιο στην 3d υποστιβάδα. Επίσης, για x = 4 έχουμε μόνο ένα στοιχείο ($Z = 26$) καθώς το στοιχείο με $Z = 24$ (Cr) έχει κατ' εξαίρεση δομή $3d^5\ 4s^1$ και 6 ασύζευκτα ηλεκτρόνια.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 3

1. Γ. **2.** Β. **3.** Δ. **4.** Γ. **5.** Γ. **6.** Δ. **7.** Γ. **8.** Β.
9. Γ. **10.** Α. **11.** Γ. **12.** Α. **13.** Δ.

14. Α: Λ. Μπορεί να είναι το $_2He$ ($1s^2$). Β: Λ. Το $_{20}Ca$ έχει δομή $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2$ και δε διαθέτει μονήρη ηλεκτρόνια (δεν είναι παραμαγνητικό). Το $_{28}Ni$ έχει δομή $3d^8$ και διαθέτει 2 μονήρη ηλεκτρόνια. Γ: Λ. Ανήκει στη 15η (VA) ομάδα του περιοδικού πίνακα. Δ: Λ. Τα ευγενή αέρια από την 4η περίοδο και μετά διαθέτουν ηλεκτρόνια σε υποστιβάδα d ενώ από την 6η περίοδο διαθέτουν ηλεκτρόνια και σε υποστιβάδα f. Ε: Σ. ΣΤ: Σ.

15. Na_2O: βασικό οξείδιο, MgO: βασικό οξείδιο, Al_2O_3: επαμφοτερίζον οξείδιο, SO_3: όξινο οξείδιο.

16. Δες τη θεωρία.

17. Και τα δύο σχέδια είναι λανθασμένα. Ο μαθητής Α έχει σχεδιάσει στοιχεία του d τομέα στην 3η περίοδο (ο d τομέας αρχίζει από την 4η περίοδο) ενώ ο μαθητής Β έχει σχεδιάσει 5 ομάδες για τον p τομέα (αντί για 6). Επίσης λείπει ο f τομέας και επό τα δύο σχέδια.

18. α) $_{11}X$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$, $_9Y$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$.
β) Χ: 1η ομάδα, s τομέας, Υ: 17η ομάδα, p τομέας.
γ) Κάτω από το στοιχείο Χ: $Z = 19$, κάτω από το Υ: $Z = 17$.

19. α) Α: 15η ομάδα, Β: 14η ομάδα, Γ: 16η ομάδα. Είναι και τα τρία παραμαγνητικά καθώς διαθέτουν μονήρη ηλεκτρόνια στην ηλεκτρονιακή τους δομή. β) Το Α θα έχει δομή: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^3$ και άρα θα διαθέτει 3 ηλεκτρόνια με $m_\ell = 1$. γ) Δ: $Z = 32$, Ε: $Z = 34$. δ) $Z = 83$.

4. ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΟΡΙΣΜΕΝΩΝ ΠΕΡΙΟΔΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

4.1. Β. Σε μία περίοδο του Περιοδικού Πίνακα η ατομική ακτίνα μειώνεται από αριστερά προς τα δεξιά και επομένως σε μία κάθε περίοδο τα αλκάλια έχουν τη μεγαλύτερη ατομική ακτίνα και τα ευγενή αέρια τη μικρότερη.

4.2. Δ. Ηενέργεια (πρώτου) ιοντισμού αντιστοιχεί στην ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για την αποβολή ενός ηλεκτρονίου από ουδέτερο άτομο σε αέρια κατάσταση.

4.3. Α. Το άτομο του Al έχει ηλεκτρονιακή δομή $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^1$. Αρχικά αποβάλλεται το ηλεκτρόνιο της υποσταβάδας 3p, στη συνέχεια τα δύο ηλεκτρόνια της υποστιβάδας 3s και τελικά δύο από τα έξι ηλεκτρόνια της υποστιβάδας 2p.

4.4. Δ. Τα αλκάλια ανήκουν στην 1η ομάδα του Περιοδικού Πίνακα και διαθέτουν ένα ηλεκτρόνιο στην εξωτερική στιβάδα. Καθώς είναι ηλεκτροθετικά στοιχεία έχουν την τάση να

αποβάλλουν ένα ηλεκτρόνιο ώστε να αποκτήσουν δομή ευγενούς αερίου. Έτσι, στις ενώσεις τους διαθέτουν αριθμό οξείδωσης +1. Οι αλκαλικές γαίες ανήκουν στην 2η ομάδα του Περιοδικού Πίνακα, διαθέτουν δύο ηλεκτρόνια στην εξωτερική στιβάδα και είναι επίσης ηλεκτροθετικά στοιχεία έχοντας την τάση να αποβάλλουν δύο ηλεκτρόνια ώστε να αποκτήσουν τη σταθερή δομή ευγενούς αερίου. Έτσι, στις ενώσεις τους διαθέτουν αριθμό οξείδωσης +2.

4.5. i. Γ. Τη μικρότερη ενέργεια ιοντισμού έχει το στοιχείο που βρίσκεται προς τα αριστερά και προς τα κάτω του Περιοδικού Πίνακα. Από τις ηλεκτρονιακές δομές των στοιχείων που δίνονται βλέπουμε ότι το Κ βρίσκεται στην 4η περίοδο και στην 1η ομάδα.

ii. Β. Μικρότερη ενέργεια για την απόσπαση ενός ηλεκτρονίου απαιτεί το στοιχείο που έχει τη μικρότερη ενέργεια ιοντισμού, δηλαδή αυτό που βρίσκεται πιο αριστερά και πιο κάτω στον Περιοδικό Πίνακα.

4.6. Δ. Ο περισσότερο πολικός ομοιοπολικός δεσμός αντιστοιχεί στο δεσμό μεταξύ του πιο ηλεκτραρνητικού με το πιο ηλεκτροθετικό στοιχείο. Το πιο ηλεκτραρνητικό στοιχείο είναι το Ο καθώς είναι μετά το F το πιο ηλεκτραρνητικό στοιχείο. Το πιο ηλεκτροθετικό στοιχείο είναι προς τα αριστερά μιας περιόδου και είναι το Β. Επομένως, ο πιο πολικός δεσμός είναι ο δεσμός Β – Ο.

4.7. Β. Σημειώνουμε τις ηλεκτρονιακές δομές των ατόμων των στοιχείων που δίνονται και από εκεί προσδιορίζουμε τη θέση τους στον Περιοδικό Πίνακα. Η ενέργεια ιοντισμού αυξάνεται όσο πηγαίνουμε προς τα δεξιά σε μία περίδο και προς τα πάνω σε μία ομάδα.

4.8. Γ. Η ηλεκτρονιακή δομή εξωτερικής στιβάδας $3s^2\ 3p^1$ αντιστοιχεί σε στοιχείο της 3ης περιόδου και της 13ης ομάδας του Περιοδικού Πίνακα, η δομή $3s^2\ 3p^2$ σε στοιχείο της 3ης περιόδου και της 14ης ομάδας, η δομή $3s^2\ 3p^3$ σε στοιχείο της 3ης περιόδου και της 15ης ομάδας ενώ τέλος η δομή $4s^2\ 4p^3$ σε στοιχείο της 4ης περιόδου και της 15ης ομάδας. Καθώς η ενέργεια ιοντισμού αυξάνεται προς τα δεξιά και προς τα πάνω στον Περιοδικό Πίνακα, το στοιχείο με τη μεγαλύτερη ενέργεια ιοντισμού θα είναι το στοιχείο με δομή $3s^2\ 3p^3$.

4.9. Α. Η απαιτούμενη ενέργεια για το σχηματισμό του ιόντος $Al^{3+}(g)$ από Al(g) θα είναι το άθροισμα των E_{i1}, E_{i2} και E_{i3}.

4.10. Γ. Τα πιο ηλεκτροθετικά στοιχεία είναι προς τα αριστερά και προς τα κάτω στον Περιοδικό Πίνακα.

4.11. Α. Τα πιο ηλεκτραρνητικά στοιχεία είναι προς τα δεξιά και προς τα πάνω στον Περιοδικό Πίνακα (με εξαίρεση τα ευγενή αέρια).

4.12. Α. Από τα στοιχεία της 3ης περιόδου του Περιοδικού Πίνακα τη μεγαλύτερη ατομική ακτίνα είναι αυτό που είναι προς τα αριστερά

4.13. Α. Το στοιχείο με $Z = 8$ ανήκει στην 2η περίοδο και την 16η ομάδα, το στοιχείο με $Z = 9$ ακριβώς δίπλα στην 17η ομάδα, το στοιχείο με $Z = 10$, ακριβώς δίπλα στην 18η ομάδα, ενώ το στοιχείο με $Z = 11$ ανήκει στην αποκάτω περίοδο στην 1η ομάδα. Έτσι, στα τρία πρώτα στοιχεία η ενέργεια ιοντισμού αυξάνεται με την αύξηση του Z αλλά στο τέταρτο στοιχείο μειώνεται θεαματικά.

4.14. Β. Το $_3$Li ($1s^2\ 2s^1$) έχει πολύ μεγάλη τιμή της ενέργειας δεύτερου ιοντισμού καθώς το δεύτερο ηλεκτρόνιο αποσπάται από εσωτερική στιβάδα, πολύ πιο κοντά στον πυρήνα, διασπώντας παράλληλα τη σταθερή δομή ευγενούς αερίου.

4.15. Β. Το Mg ανήκει στην ίδια περίοδο του Περιοδικού Πίνακα με το Na, αλλά είναι πιο δεξιά. Επομένως, το Mg έχει μεγαλύτερη ενέργεια ιοντισμού αλλά μικρότερη ατομική ακτίνα από το Na.

4.16. Α.

4.17. Α.

4.18. Γ.

4.19. Επιλογή Α. Τα ηλεκτροθετικά στοιχεία (μέταλλα) είναι προς τα αριστερά στον Π.Π. και επομένως έχουν μεγάλες ατομικές ακτίνες και μικρές ενέργειες ιοντισμού.

4.20. Α) Σωστή. Σε διεγερμένη κατάσταση το άτομο έχει μεγαλύτερη ενέργεια και η απόσπαση ηλεκτρονίου είναι ευχερέστερη, δηλαδή απαιτεί μικρότερη ενέργεια.

Β) Λανθασμένη, καθώς το άτομο με ατομικό αριθμό Z μπορεί να είναι ευγενές αέριο και το στοιχείο με το αμέσως μεγαλύτερο ατομικό αριθμό θα ανήκει στην 1η ομάδα με αποτέλεσμα η ενέργεια ιοντισμού να μειώνεται θεαματικά.

Γ) Λανθασμένη. Ακριβώς το αντίθετο. Όσο μεγαλώνει η ατομική ακτίνα η ενέργεια ιοντισμού μειώνεται καθώς το ηλεκτρόνιο βρίσκεται όλο και πιο μακριά από τον πυρήνα με αποτέλεσμα η έλξη του πυρήνα να είναι μικρότερη.

Δ) Σωστή. Το στοιχείο Χ ανήκει στην 1η ομάδα του περιοδικού πίνακα και το στοιχείο Υ ανήκει στη 18η ομάδα (τα δύο στοιχεία ανήκουν στην 3η περίοδο). Καθώς η ενέργεια ιοντισμού αυξάνεται από τα αριστερά προς τα δεξιά, το στοιχείο Χ θα έχει μικρότερη ενέργεια ιοντισμού από το Υ.

Ε) Σωστή. Τα αμέταλλα στοιχεία βρίσκονται προς τα δεξιά στον περιοδικό πίνακα, όπου οι ατομικές ακτίνες παρουσιάζονται μικρότερες.

ΣΤ) Σωστή. Στα στοιχεία μετάπτωσης π.χ. της 4ης περιόδου συμπληρώνεται η υποστιβάδα 3d ενώ έχει αρχίσει ήδη η συμπλήρωση της 4ης στιβάδας.

4.21. Α) Σωστή. Τα δύο στοιχεία ανήκουν στην 1η ομάδα του περιοδικού πίνακα με το Rb να είναι πιο κάτω. Καθώς η ενέργεια ιοντισμού μειώνεται όσο προχωράμε προς τα κάτω σε μία ομάδα του περιοδικού πίνακα το Rb θα έχει μικρότερη ενέργεια ιοντισμού από το Na.

Β) Σωστή. Το στοιχείο με $Z = 87$ ανήκει στην 1η ομάδα και στην 7η περίοδο. Για το λόγο αυτό είναι το πιο ηλεκτροθετικό στοιχείο και άρα το πιο δραστικό μέταλλα ενώ παράλληλα διαθέτει τη μεγαλύτερη ατομική ακτίνα.

Γ) Σωστή. Τα στοιχεία με $Z = 36$ και $Z = 2$ ανήκουν στα ευγενή αέρια τα οποία παρουσιάζουν υψηλές τιμές E_{i1}. Πάντως, το στοιχείο με $Z = 2$ είναι πιο πάνω στην ομάδα και επομένως έχει μεγαλύτερη τιμή E_{i1}.

Δ) Σωστή. Η απόσπαση του δεύτερου ηλεκτρονίου από το άτομο του Li γίνεται από εσωτερική στιβάδα και μάλιστα διασπά δομή ευγενούς αερίου ($1s^2$). Αντίθετα η απόσπαση του δεύτερου ηλεκτρονίου από το άτομο του $_4$Be γίνεται από την ίδια στιβάδα (L) χωρίς να διασπά δομή ευγενούς αερίου.

Ε) Σωστή. Το Na^+ έχει το μεγαλύτερο πυρηνικό φορτίο (Z) και επομένως έχει το μικρότερο μέγεθος.

ΣΤ) Σωστή. Ξέρουμε ότι η μετάβαση από τη στιβάδα Κ στη στιβάδα L αντιστοιχεί στο 75% της E_i του ατόμου του Η.

4.22. Η ενέργεια ιοντισμού (E_{i1}) είναι η ελάχιστη ενέργεια που πρέπει να απορροφήσει ένα ελεύθερο άτομο στη θεμελιώδη του κατάσταση και σε αέρια φάση, έτσι ώστε να αποσπαστεί πλήρως ένα ηλεκτρόνιο. Η E_{i1} επηρεάζεται από την ατομική ακτίνα, από τον αριθμό των ενδιαμέσων ηλεκτρονίων και από το πυρηνικό φορτίο.

4.23. α) Επιλογή Γ.
β) Τα δύο στοιχεία είναι στοιχεία μετάπτωσης της 4ης περιόδου και μάλιστα διπλανά. Σε μία σειρά των στοιχείων μετάπτωσης και όσο πηγαίνουμε προς τα δεξιά της περιόδου, τα επιπλέον ηλεκτρόνια πηγαίνουν σε εσωτερικές ηλεκτρονιακές στιβάδες τύπου d, όπου και προστατεύουν αποτελεσματικά τα εξωτερικά ηλεκτρόνια από την έλξη του πυρήνα. Έτσι, όμως, το δραστικό πυρηνικό φορτίο αυξάνεται ελάχιστα με αποτέλεσμα η ατομική ακτίνα να μειώνεται ελάχιστα (ή και καθόλου).

4.24. α) $_{20}$Ca: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2$, $_{16}$S: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4$.
β) Μεγαλύτερη ενέργεια 3ου ιοντισμού έχει το Ca στο άτομο του οποίου το τρίτο ηλεκτρόνιο αποσπάται από εσωτερική στιβάδα, πολύ πιο κοντά στο πυρήνα, διασπώντας παράλληλα τη σταθερή δομή ευγενούς αερίου. Αντίθετα, στο S και το τρίτο ηλεκτρόνιο αποσπάται από την εξωτερική στιβάδα.

4.25. Α-2, Β-4, Γ-1, Δ-3.

4.26. α) $_{11}$Na: 1η ομάδα, 3η περίοδος, s τομέας, $_{17}$Cl: 17η ομάδα, 3η περίοδος, p τομέας, $_{19}$K: 1η ομάδα, 4η περίοδος, s τομέας. β) Από τη θέση στον περιοδικό πίνακα των 3 στοιχείων: r(Cl) < r(Na) < r(K).

4.27. α) Επιλογή 2. β) Το ιόντος Be^{3+} είναι υδρογονοειδές καθώς έχει ένα μόνο ηλεκτρόνιο. Αφού το ηλεκτρόνιο αυτό απαιτεί για την απόσπασή του ενέργεια E_{i4} =21006,6 kJ·mol^{-1} θα πρέπει να έχει ενέργεια ίση με $-E_{i4}$.

4.28. Για την απόσπαση των 2 ηλεκτρονίων από το άτομο του Na απαιτούνται 496 + 4562 = 5058 kJ·mol^{-1}, ενώ για την απόσπαση 2 ηλεκτρονίων από το άτομο του Mg απαιτούνται 738 + 1451 = 2189 kJ·mol^{-1} που είναι κατά πολύ λιγότερα.

4.29. α) Επιλογή Γ. Το στοιχείο διαθέτει 3 ηλεκτρόνια σθένους ($3s^2\ 3p^1$) καθώς σύμφωνα με το διάγραμμα το 4ο ηλεκτρόνιο απαιτεί μεγάλη ενέργεια για την απόσπασή του σε σχέση με τα προηγούμενα. Ανήκει επομένως στη 13η (ΙΙΙΑ) ομάδα του περιοδικού πίνακα.

4.30. Το στοιχείο Δ, το οποίο παρουσιάζει απότομη αύξηση από την E_{i2} στην E_{i3}.

4.31. α) $_{15}$P: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^3$, $_{20}$Ca: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2$, $_{33}$As: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^3$, $_{38}$Sr: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 5s^2$.
β) Στην ίδια περίοδο (4η) ανήκουν τα στοιχεία, $_{20}$Ca και $_{33}$As. Σε μία περίοδο το μέγεθος του ατόμου (ή η ατομική ακτίνα) αυξάνεται προς τα αριστερά του Π.Π. καθώς έτσι μειώνεται το δραστικό πυρηνικό φορτίο. Επομένως, το άτομο του Ca έχει μεγαλύτερο μέγεθος από το άτομο του As.
γ) Στην ίδια ομάδα ανήκουν τα στοιχεία $_{15}$P και $_{33}$As (15η ομάδα) καθώς και τα στοιχεία $_{20}$Ca και $_{38}$Sr (2η ομάδα). Σε μία ομάδα του Π.Π. η ενέργεια ιοντισμού αυξάνεται όσο πάμε προς τα πάνω καθώς έτσι μειώνεται η ατομική ακτίνα και κατά συνέπεια αυξάνεται η έλξη του πυρήνα στο ηλεκτρόνιο. Επομένως: E_i(P) > E_i(As) και E_i(Ca) > E_i(Sr).

4.32. α) Z = 18, β) Z = 17, γ) Z = 11, δ) Z = 12.

4.33. α) Το μικρότερο άτομο της 13ης ομάδας θα είναι το πρώτο στοιχείο της ομάδας (2η περίοδος) με δομή $1s^2\ 2s^2\ 2p^1$ (Z = 5).
β) Όποιο είναι πιο δεξιά και πιο πάνω στον Π.Π. (Te).

4.34. α) $_8$O: $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$, $_{15}P^{3-}$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$, $_{16}$S: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4$, $_{16}S^{2-}$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$.
β) Το O και το S ανήκουν στην ίδια ομάδα (16η) του Περιοδικού Πίνακα και το S είναι στην 3η περίοδο ενώ το O στην 2η περίοδο. Επομένως, το άτομο του S έχει μεγαλύτερο μέγεθος από το άτομο του O. Επίσης, το ανιόν του θείου, $_{16}S^{2-}$, έχει μεγαλύτερο μέγεθος από το άτομο του S καθώς έχει περισσότερα ηλεκτρόνια και επομένως μεγαλύτερες ηλεκτρονιακές απώσεις. Τέλος, το ανιόν $_{15}P^{3-}$ και το $_{16}S^{2-}$ είναι ισοηλεκτρονιακά σωματίδια με το $_{15}P^{3-}$ να έχει το μικρότερο πυρηνικό φορτίο και επομένως έχει το μεγαλύτερο μέγεθος. Τελικά, ισχύει: $_8$O < $_{16}$S < $_{16}S^{2-}$< $_{15}P^{3-}$.

4.35. Σωστή επιλογή η Δ. Όλα τα σωματίδια είναι ισοηλεκτρονιακά καθώς διαθέτουν από ένα ηλεκτρόνιο, το οποίο δέχεται τη μεγαλύτερη έλξη από τον πυρήνα στην περίπτωση του Li^{2+} με τρία πρωτόνια στον πυρήνα και τη μικρότερη στην περίπτωση του H με ένα πρωτόνιο στον πυρήνα. Μεγαλύτερη έλξη στο ηλεκτρόνιο σημαίνει και μεγαλύτερη ενέργεια για τον απόσπασή του και επίσης μικρότερο μέγεθος καθώς θα είναι πιο κοντά στον πυρήνα.

4.36. $_9$F, $_6$C, $_{13}$Al, $_{11}$Na.

4.37. Λόγω της θέσης τους στον περιοδικό πίνακα, τα στοιχεία O, F και S ακολουθούν για τις ατομικές τους ακτίνες τη σειρά: F < O < S. Επειδή το ανιόν S^{2-} είναι μεγαλύτερο από το άτομό του, τελικά θα ισχύει: F < O < S < S^{2-}.

4.38. α) Το H και το He ανήκουν στην ίδια περίοδο του Π.Π. με το He να είναι πιο δεξιά (18η ομάδα) και επομένως έχει μεγαλύτερη E_i.
β) Το Li και το K ανήκουν στην ίδια ομάδα (1η) με το K να είναι σε μεγαλύτερη περίοδο και επομένως θα έχει μικρότερη E_i.

4.39. α) Η 2η περίοδος περιλαμβάνει τα στοιχεία με Z = 3-10 και η 2η περίοδος τα στοιχεία με Z = 11-18. Παρατηρούμε ότι σε μία περίοδο η περιοδική ιδιότητα (Χ) μειώνεται όσο πηγαίνουμε προς τα δεξιά.
β) Στην 1η ομάδα του Π.Π. ανήκουν π.χ. τα στοιχεία με Z = 3, Z = 11, Z = 19 (από τις ηλεκτρονιακές τους δομές). Στη 2η ομάδα του Π.Π. ανήκουν π.χ. τα στοιχεία με Z = 4, Z = 12, Z = 20 κτλ. Παρατηρούμε ότι σε μία ομάδα όσο πηγαίνουμε προς τα κάτω η περιοδική ιδιότητα (Χ) αυξάνεται.
γ) Η ατομική ακτίνα. Η ατομική ακτίνα αυξάνεται προς τα αριστερά σε μία περίοδο και προς τα κάτω σε μία ομάδα.

4.40. Ισχύουν $r(K^+) < r(K)$ και $r(F) < r(F^-)$. Επομένως: $r(K) > r(F)$.

4.41. Με την αύξηση της διαφοράς ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ των δύο ατόμων ο δεσμός μεταξύ τους γίνεται όλο και πιο πολικός. Σε μία ομάδα του περιοδικού πίνακα η μεγαλύτερη διαφορά ηλεκτραρνητικότητας εμφανίζεται μεταξύ στοιχείων που απέχουν περισσότερο. Επομένως, ο πιο πολικός είναι ο δεσμός I–F.

4.42. α) $_7N^{3+} \rightarrow {}_7N^{4+} + e^-$ και $_5B^+ \rightarrow {}_5B^{2+} + e^-$.
β) Επιλογή 2. Το $_7N^{3+}$ και το $_5B^+$ είναι ισοηλεκτρονιακά σωματίδια. Από αυτά το $_7N^{3+}$ έχει μεγαλύτερο πυρηνικό φορτίο και επομένως μικρότερη ιοντική ακτίνα με αποτέλεσμα η απομάκρυνση ενός επιπλέον ηλεκτρονίου να είναι δυσχερέστερη οπότε E_{i4}(N) > E_{i2}(B).
γ) $_5B^{2+}$ > $_7N^{4+}$. Τα δύο ιόντα είναι ισοηλεκτρονιακά καθώς διαθέτουν από 3 ηλεκτρόνια. Μεγαλύτερο είναι το $_5B^{2+}$ > $_7N^{4+}$ καθώς διαθέτει μικρότερο Z και επομένως τα ηλεκτρόνια δέχονται μικρότερη έλξη από τον πυρήνα.

4.43. α) 2η ομάδα, β) i. $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2$, ii. 0.

4.44. α) Το άτομο του $_2$He έχει μεγαλύτερο μέγεθος από το ιόν $_3Li^+$. Τα δύο σωματίδια είναι ισοηλεκτρονιακά (διαθέτουν δύο ηλεκτρόνια) και την ίδια ηλεκτρονιακή δομή $1s^2$. Καθώς το ιόν

$_3Li^+$ έχει μεγαλύτερο πυρηνικό φορτίο έλκει ισχυρότερα τα δύο ηλεκτρόνια και το μέγεθος μικραίνει.
β) Η ενέργεια πρώτου ιοντισμού του $_2He$ είναι μικρότερη από την ενέργεια δεύτερου ιοντισμού του $_3Li$. Τα δύο σωματίδια είναι ισοηλεκτρονιακά (διαθέτουν δύο ηλεκτρόνια) και την ίδια ηλεκτρονιακή δομή $1s^2$. Καθώς το ιόν $_3Li^+$ έχει μεγαλύτερο πυρηνικό φορτίο έλκει ισχυρότερα τα ηλεκτρόνια με αποτέλεσμα να απαιτείται μεγαλύτερη ενέργεια για την απόσπαση του ηλεκτρονίου.

4.45. β) Γιατί αλλάζει ενεργειακή στιβάδα από την οποία αποσπάται ηλεκτρόνιο.
γ) Το Al ανήκει στην ίδια ομάδα, αλλά έχει περισσότερα εσωτερικά ηλεκτρόνια σε κάθε αντίστοιχη απόσπαση.

4.46. α) Α-6, Β-3, Γ-1, Δ-4, Ε-5, ΣΤ-2.
β) Το Na.
γ) Το K τη μεγαλύτερη και το F τη μικρότερη ατομική ακτίνα.
δ) $K^+ < Cl^-$ (ισοηλεκτρονιακά).

4.47. α) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$, η $E_o = -5{,}14$ eV, β) i. οι E_1 - E_5, ii. $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3p^1$, γ) i. 2,11 eV, ii. 590 nm (περίπου), δ) i. μετάβαση στην E_2, ii. $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 4s^1$, ε) i. 5,14 eV, ii. το Mg έχει μεγαλύτερη ενέργεια ιοντισμού.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 4

1. Β. **2.** Γ. **3.** Δ. **4.** Α. **5.** Γ. **6.** Γ. **7.** Α. **8.** Β. **9.** Α. **10.** Δ. **11.** Α. **12.** Β. **13.** Α.

14. Επιλογή IV. Με βάση την ηλεκτρονιακή τους δομή προκύπτει ότι τα στοιχεία $_{11}Na$, $_{12}Mg$, $_{14}Si$ και $_{16}S$ ανήκουν όλα στην 3η περίοδο και κατά σειρά στην 1η, στη 2η, στη 14η και στη 16η ομάδα του Περιοδικού Πίνακα. Στην ίδια περίοδο όσο πηγαίνει προς τα δεξιά η ενέργεια ιοντισμού αυξάνεται ενώ η ατομική ακτίνα μειώνεται. Με άλλα λόγια η αύξηση της ατομικής ακτίνας συνοδεύεται με μείωση της ενέργειας ιοντισμού.

15. Η ενέργεια ιοντισμού ανά άτομο έχει τιμή $E_{i1}\cdot 1000/N_A$ (σε $J\cdot mol^{-1}$). Αν η ενέργεια αυτή δοθεί από ένα φωτόνιο θα ισχύει: $E_{i1}\cdot 1000/N_A = h\cdot\nu$ από όπου προκύπτει η σχέση.

16. α) Το Β έχει μεγάλη διαφορά στις τιμές των E_{i1} και E_{i2} και άρα διαθέτει 1 ηλεκτρόνιο σθένους (1η ομάδα).
β) Το Γ έχει μεγάλη διαφορά στις τιμές των E_{i2} και E_{i3} και άρα διαθέτει 2 ηλεκτρόνια σθένους (2η ομάδα). Στο Β η απόσπαση του 2ου ηλεκτρονίου γίνεται από εσωτερική στιβάδα, πολύ πιο κοντά στον πυρήνα και επιπλέον καταστρέφει την εξαιρετικά σταθερή δομή ευγενούς αερίου. Έτσι, απαιτείται μεγαλύτερη ενέργεια για την απόσπασή του σε σχέση με την απόσπαση του 2ου ηλεκτρονίου του Γ που γίνεται από την ίδια στιβάδα.
γ) Το Α ανήκει στην 18η ομάδα του περιοδικού πίνακα και επομένως: $r(A) < r(\Gamma) < r(B)$.

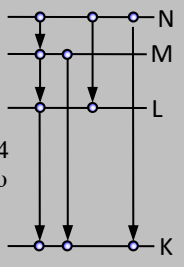
17. α) $_5B(g) \rightarrow {}_5B(g)^+ + e^-$, E_{i1} και $_6C^+(g) \rightarrow {}_6C^{2+}(g) + e^-$, E_{i2}
β) Απάντηση i. Το ιόν $_6C^+$ και το άτομο $_5B$ έχουν την ίδια ηλεκτρονιακή δομή $1s^2\ 2s^2\ 2p^1$ και επομένως έχουν τον ίδιο αριθμό ενδιάμεσων ηλεκτρονίων. Όμως, το ιον $_6C^+$ έχει μεγαλύτερο φορτίο πυρήνα (+6) σε σχέση με το άτομο $_5B$, άρα και μικρότερη ατομική ακτίνα λόγω ισχυρότερης έλξης των ηλεκτρονίων από τον πυρήνα.

18. α) Στο F που είναι το πιο ηλεκτραρνητικό στοιχείο και επομένως έχει τη μικρότερη τάση για αποβολή ηλεκτρονίων.
β) i. (Na, Mg): Το Na σε σχέση με το F θα πρέπει να έχει μεγαλύτερη ατομική ακτίνα καθώς είναι πιο αριστερά και πιο κάτω στον περιοδικό πίνακα (δες ζεύγος iii). Επίσης, το Br θα πρέπει να έχει μικρότερη ατομική ακτίνα από τα δύο στοιχεία μετάπτωσης καθώς είναι πιο αριστερά από αυτά και στην ίδια περίοδο του περιοδικού πίνακα. ii. (Co, Ni): Τα στοιχεία μετάπτωσης παρουσιάζουν μικρές διαφορές στις ατομικές ακτίνες, καθώς τα επιπλέον ηλεκτρόνια εισέρχονται σε εσωτερική στιβάδα (εδώ την 3d). iii. (Br, F): Δες παραπάνω.
γ) Το F και το Br έχουν παρόμοιες ιδιότητες (17η ομάδα). Επίσης, το Ni και το Co ως στοιχεία μετάπτωσης.
δ) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^6$.

ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑ (1): ΚΒΑΝΤΙΚΟΙ + Π.Π.

Θέμα Α
Α1. Δ. **Α2.** Δ. **Α3.** Β. **Α4.** Β. **Α5.** Δ.

Θέμα Β
Β1. Είναι όλες σωστές εκτός από τη Β.
Β2. α) Η ενέργεια του ηλεκτρονίου στο άτομο του Η παίρνει τιμές, $E_n = (-2{,}18\cdot 10^{-18})/n^2$ (J), και επομένως $n = 4$ (στιβάδα Ν). Οι υποστιβάδες της Ν που διαθέτουν τροχιακά με $m_\ell = 2$ είναι η 4d ($\ell = 2$) και η 4f ($\ell = 3$).



β) Τα φωτόνια αντιστοιχούν στις εξής δυνατές μεταπτώσεις: N → M, M → L, M → K, L → K, N → L, N → K (6 διαφορετικά φωτόνια).
Β3. α) Η 3η περίοδος περιλαμβάνει μόνο s και p τομέα και επομένως διαθέτει 2 + 6 = 8 στοιχεία. β) Αλκάλιο (1η ομάδα): $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$, αλογόνο (17η ομάδα): $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$. γ) Z = 15: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^3$ (3 μονήρη ηλεκτρόνια). δ) Μεγαλύτερη ατομική ακτίνα: $Z = 11$ (1η ομάδα): Η ατομική ακτίνα σε μία περίοδο αυξάνεται από δεξιά προς τα αριστερά. Μεγαλύτερη E_{i1}: $Z = 18$ (18η ομάδα): Η E_{i1} σε μία περίοδο αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά (λόγω αύξησης του δραστικού πυρηνικού φορτίου).
Β4. α) Επιλογή 4.β) Παρατηρείται σημαντική διαφορά μεταξύ της E_{i5} και E_{i6} που σημαίνει ότι το 6ο ηλεκτρόνιο αποσπάται από εσωτερική στιβάδα και άρα το στοιχείο διαθέτει πέντε ηλεκτρόνια σθένους (δομή $3s^2\ 3p^3$). Άρα το στοιχείο ανήκει στη 15η (VA) ομάδα του Περιοδικού Πίνακα.

Θέμα Γ
Γ1. Z = 14, 16, 22, 28.
Γ2. α) $n = 3$, $\ell = 1$, $m_\ell = 0$, $m_s = +1/2$.
β) i. Το άτομο του Χ διαθέτει 4 συνολικά ηλεκτρόνια στην υποστιβάδα 3p και επομένως έχει δομή: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4$ ($Z = 16$). ii. Το Se θα έχει δομή: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^4$ και άρα $Z = 34$. iii. Το Se έχει μεγαλύτερη ατομική ακτίνα από το Χ.

Θέμα Δ
Δ1. α) i) Στον p τομέα, ii) το Ge, το As και το Se. β) i) O: $2s^2$, $2p^4$, S: $3s^2$, $3p^4$, Se: $4s^2$, $4p^4$, As: $4s^2$, $4p^3$, Ge: $4s^2$, $4p^2$, ii) το As. γ) Ge, O. δ) Το O (MgO).
Δ2. α) 12, 2η (IIA) ομάδα, 3η περίοδος, s τομέας.
β) i. $X^{2+} < Y^+$ (στο πρώτο ιόν έχουμε μεγαλύτερο πυρηνικό φορτίο), ii. Y > X.

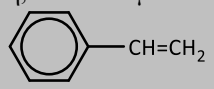
ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

5. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

5.1. α) $CH_3CH_2\underset{\displaystyle CH_2}{\underset{|}{CH}}-C\equiv CH$

β) $CH_2=\underset{\displaystyle CH_2}{\underset{|}{C}}-CH=CH_2$

γ) $BrCH_2CH_2CH_2CHO$
δ) $CH_3COCH=CH_2$
ε) $CH_3CH=CHCH_2CH_2COOH$
στ) $CH_3CH_2OCH_3$
ζ) $BrCH_2CH_2CH_2Br$
η) $CH_3CH(CH_3)-C(=O)-CH_3$
θ) 2-βουτανόλη: $CH_3CH_2CH(OH)CH_3$
ι) CH_3COONa
κ) $(COOH)_2$
λ) $CH_3COOCH_2CH_3$
μ) $CH_3CH_2COOCH(CH_3)CH_3$
ν) $CH_3CH_2NH_2$
ξ) CH_3CH_2CN
ο) $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2OH$

5.2. Δ.
5.3. Δ.
5.4. i. Α, ii. Γ.
5.5. Γ.
5.6. Α.
5.7. i. Δ, ii. Α.
5.8. Β.
5.9. Β.
5.10. Α.
5.11. Α.
5.12. Α.
5.13. Ε.
5.14. Γ.
5.15. Α.
5.16. i. Γ, ii. Α.
5.17. Σωστές είναι μόνο οι προτάσεις Α και Β. Γ: αιθανικό οξύ. Δ: μεθυλοπροπυλαιθέρας. Ε: Ο διμεθυλαιθέρας ανήκει στους κορεσμένους μονοαιθέρες και η 1-προπανόλη στις κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες.
5.18. Επιλογή Γ. Τα 4 ισομερή είναι η 1-βουτανόλη, η 2-βουτανόλη, η 2-μεθυλο-1-προπανόλη, και η 2-μεθυλο-2-προπανόλη.
5.19. α) αλκάνιο, β) αλκένιο, γ) αλκίνιο, δ) κορεσμένη μονοσθενής αλκοόλη, ε) κορεσμένη μονοσθενής αλδεΰδη, στ) κορεσμένος μονοαιθέρας, ζ) κορεσμένη μονοσθενής κετόνη, η) κορεσμένο μονοκαρβοξυλικό οξύ, θ) αλκυλοχλωρίδιο, ι) εστέρας.
5.20. $CH_3C(CH_3)=CHCH_2CH_2C(CH_3)=CHCH_2OH$
5.21. α) Ο ΓΜΤ των κορεσμένων μονοκαρβοξυλικών οξέων είναι $C_vH_{2v}O_2$. Επομένως: $12v + 2v + 32 = 74$, $v = 3$, CH_3CH_2COOH (προπανικό οξύ). β) i. Προπανάλη, ii. προπανόνη, iii. αιθυλομεθυλαιθέρας, iv. οξικός μεθυλεστέρας.
5.22. 
5.23. α), β) 1-βουτανόλη: πρωτοταγής, 2-βουτανόλη: δευτεροταγής, 2-μεθυλο-1-προπανόλη: πρωτοταγής, 2-μεθυλο-2-προπανόλη: τριτοταγής, γ) διαθυλαιθέρας, μεθυλοπροπυλαιθέρας, ισοπροπυλομεθυλαιθέρας.
5.24. α) 2-μεθυλο-2-βουτανόλη, β) αιθυλοπροπυλαιθέρας.
5.25. 4 αλδεΰδες (πεντανάλη, 2-μεθυλοβουτανάλη, 3-μεθυλοβουτανάλη, 2,2-διμεθυλοπροπανάλη) και 3 κετόνες (3-πεντανόνη, 2-πεντανόνη, 3-μεθυλο-2-βουτανόνη).
5.26. α) 2 ισομερή οξέα (βουτανικό οξύ και μεθυλοπροπανικό οξύ).
β) μεθανικός προπυλεστέρας, μεθανικός ισοπροπυλεστέρας, αιθανικός αιθυλεστέρας και προπανικός μεθυλεστέρας.
5.27. 9 ισομερή διχλωροπαράγωγα (1,1-διχλωροβουτάνιο, 1,2-διχλωροβουτάνιο, 1,3-διχλωροβουτάνιο, 1,4-διχλωροβουτάνιο, 2,3-διχλωροβουτάνιο, 2,2-διχλωροβουτάνιο, 2-μεθυλο-1,1-διχλωροπροπάνιο, 2-μεθυλο-1,2-διχλωροπροπάνιο, 2-μεθυλο-1,3-διχλωροπροπάνιο).
5.28. α-3, β-4, γ-1, δ-2.
5.29. α) 11 διπλοί δεσμοί, β) όχι, αν ήταν αλκάνιο θα είχε τύπο $C_{40}H_{82}$ (διαθέτει δακτύλιο ατόμων C).
5.30. x = 8: 1-προπανόλη, 2-προπανόλη, αιθυλομεθυλαιθέρας.
x = 6: προπανάλη, προπανόνη.
5.31. x = 5: αλκίνια (1-πεντίνιο, 2-πεντίνιο, μεθυλοβουτίνιο) και έξι αλκαδιένια (1,2-πενταδιένιο, 1,3-πενταδιένιο, 1,4-πενταδιένιο, 2,3-πενταδιένιο, 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο, 2-μεθυλο-2,3-βουταδιένιο).
x = 4: 1-βουτένιο, 2-βουτένιο, μεθυλοπροπένιο.
x = 3: προπάνιο.
5.32. 4 ισομερείς αμίνες.
$CH_3CH_2CH_2NH_2$ (προπυλαμίνη): πρωτοταγής,
$(CH_3)_2CHNH_2$ (ισοπροπυλαμίνη): πρωτοταγής,
$CH_3CH_2-NH-CH_3$ (αιθυλομεθυλαμίνη): δευτεροταγής,
$(CH_3)_3N$ (τριμεθυλαμίνη): τριτοταγής.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 5

Α. Για x = 10: βουτάνιο, μεθυλοπροπάνιο.
Για x = 8: 1-βουτένιο ή 2-βουτένιο, μεθυλοπροπένιο.
Για x = 6: Αλκίνια ή αλκαδιένια. Αλκίνια: 1-βουτίνιο, 2-βουτίνιο. Αλκαδιένια: 1,3-βουταδιένιο, 1,2-βουταδιένιο.
Β. Για x = 10: Αλκοόλες ή αιθέρες. Αλκοόλες (4): 1-βουτανόλη, 2-βουτανόλη, 2-μεθυλο-1-προπανόλη, 2-μεθυλο-2-προπανόλη. Αιθέρες: μεθυλοπροπυλαιθέρας, ισοπροπυλομεθυλαιθέρας, διαιθυλαιθέρας.
Για x = 8: Αλδεΰδες ή κετόνες. Αλδεΰδες: βουτανάλη, μεθυλοπροπανάλη. Κετόνες: βουτανόνη.
Γ. Καρβοξυλικά οξέα: βουτανικό οξύ μεθυλοπροπανικό οξύ. Εστέρες: μεθανικός προπυλεστέρας, μεθανικός ισοπροπυλεστέρας, αιθανικός αιθυλεστέρας, προπανικός μεθυλεστέρας.
Δ. α) 3 αλκένια (3-μεθυλο-1-βουτένιο, 2-μεθυλο-2-βουτένιο, 2-μεθυλο-1-βουτένιο).
β) 1 αλκίνιο (3-μεθυλο-1-βουτίνιο).
γ) Τέσσερις αλκοόλες (3-μεθυλο-1-βουτανόλη, 3-μεθυλο-2-βουτανόλη, 2-μεθυλο-2-βουτανόλη, 2-μεθυλο-1-βουτανόλη).
δ) 2 αλδεϋδες (3-μεθυλοβουτανάλη, 2-μεθυλοβουτανάλη).
ε) 1 κετόνη (μεθυλοβουτανόνη).
στ) 2 καρβοξυλικά οξέα (3-μεθυλοβουτανικό οξύ, 2-μεθυλοβουτανικό οξύ).

6. ΘΕΩΡΙΑ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ - ΥΒΡΙΔΙΣΜΟΣ

6.1. Α. Ο κανόνας της οκτάδας χρησιμοποιείται από τον Lewis και είναι προκβαντική θεωρία.

6.2. Γ. Η ενέργεια γίνεται ελάχιστη σε μία συγκεκριμένη απόσταση των δύο πυρήνων (μήκος δεσμού) όπου υπάρχει και η μέγιστη δυνατή επικάλυψη των τροχιακών καθώς σε μικρότερη απόσταση οι απωστικές δυνάμεις αυξάνονται απότομα.

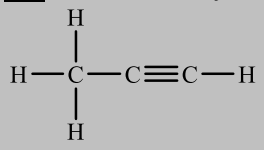
6.3. Γ. Ένας σ δεσμός σχηματίζεται με αξονική επικάλυψη των δύο τροχιακών που επικαλύπτονται.

6.4. Γ.

6.5. Α.

6.6. Γ.

6.7. Δ. Ο αναλυτικός συντακτικός τύπος της ένωσης είναι:



Καθώς οι απλοί δεσμοί είναι σ και ο τριπλός αποτελείται από έναν σ και δύο π δεσμούς, η ένωση θα διαθέτει 6 δεσμούς σ και δύο δεσμούς π.

6.8. Δ.

6.9. Β.

6.10. Δ. Το αιθίνιο, H−C≡C−H διαθέτει έναν τριπλό δεσμό που αποτελείται από ένα σ και δύο π δεσμούς.

6.11. Γ.

6.12. Γ. Στον υβριδισμό sp το άτομο C και με τα δύο άλλα άτομα που συνδέεται παρουσιάζουν γραμμική γεωμετρία. Έτσι, στο 2-βουτίνιο όπου τα δύο μεσαία άτομα C συνδέονται με τριπλό δεσμό και παρουσιάζουν sp υβριδισμό, όλα τα άτομα C θα πρέπει να είναι στην ίδια ευθεία.

6.13. Δ. Υπάρχουν (ν – 1) δεσμοί μεταξύ ατόμων C και επομένως (ν – 1) σ δεσμοί C – C.

6.14. Α.

6.15. Α.

6.16. Β. Το $_4$Be παρουσιάζει ηλεκτρονιακή δομή $1s^2\ 2s^2$ στη θεμελιώδη κατάσταση. Για το σχηματισμό της προωθημένης κατάσταση ένα ηλεκτρόνιο από τη 2s μεταβαίνει στην (κενή) υποστιβάδα 2p ώστε να σχηματιστούν δύο μονήρη ηλεκτρόνια.

6.17. Γ. Στις οργανικές ενώσεις τα άτομα C που σχηματίζουν ένα διπλό δεσμό διαθέτουν υβριδισμό sp^2 ενώ τα άτομα C που σχηματίζουν ένα τριπλό δεσμό διαθέτουν υβριδισμό sp.

6.18. i. Δ. Στο μόριο της βουτανόνης υπάρχει και ένας π δεσμός λόγω του διπλού δεσμού C = O.

ii. Α. Στο μόριο της βουτανόνης υπάρχει και ένας π δεσμός λόγω του διπλού δεσμού C = O του καρβοξυλίου.

6.19. Α. Τα άτομα C που σχηματίζουν διπλό δεσμό C = C και το άτομο C του δεσμού C = O.

6.20. Α. Με τη διάσπαση του π δεσμού του C = C όλα τα άτομα C παρουσιάζουν υβριδισμό sp^3.

6.21. Επιλογή Α. Ο C(2) παρουσιάζει υβριδισμό sp^3 ενώ ο C(1) σχηματίζει διπλό δεσμό με το ένα άτομο O και επομένως παρουσιάζει υβριδισμό sp^2. Άρα, ο σ δεσμός μεταξύ των ατόμων C(1) και C(2) σχηματίζεται με επικάλυψη sp^2 - sp^3.

6.22. Δ. Στον υβριδισμό sp^2 τα άτομα που τον παρουσιάζουν και με ότι συνδέονται ανήκουν στο ίδιο επίπεδο (επίπεδη τριγωνική γεωμετρία).

6.23. Σωστές είναι η Β και η Γ.

6.24. Σωστές είναι η Α, η Γ, η Δ, η ΣΤ και η Ζ.

6.25. Σωστές είναι η Δ, η Ζ, η Θ, η Ι και η Κ.

6.26. Σωστές είναι η Α, η Β και η Ε.

6.27. α) Επιλογή 3.

β) Τα δύο άτομα άνθρακα παρουσιάζουν sp^2 υβριδισμό. Κάθε άτομο άνθρακα σχηματίζει τρεις σ δεσμούς, δύο δεσμούς C − H με επικαλύψεις sp^2 - s και έναν δεσμό C − C με επικάλυψη sp^2 - sp^2 (συνολικά πέντε σ δεσμούς). Παράλληλα, σχηματίζεται και ένας π δεσμός με πλευρική επικάλυψη p - p ατομικών τροχιακών του άνθρακα.

6.28. Σωστή είναι η Γ.

6.29. Σωστή είναι μόνο η πρόταση Α. Β: Λανθασμένη. Με την επικάλυψη ενός s και ενός p τροχιακού σχηματίζεται σ δεσμός στον οποίο η μέγιστη ηλεκτρονιακή πυκνότητα εμφανίζεται μεταξύ των δύο πυρήνων και όχι πάνω και κάτω από τον άξονα του δεσμού.

Γ: Λανθασμένη. Με το γραμμικό συνδυασμό δύο 1s ατομικών τροχιακών προκύπτουν δύο μοριακά τροχιακά, ένα χαμηλής ενέργειας που χαρακτηρίζεται ως δεσμικό και ένα υψηλής ενέργειας που χαρακτηρίζεται ως αντιδεσμικό.

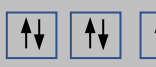
Δ: Λανθασμένη. Τα υβριδικά τροχιακά έχουν σχήμα ζεύγους ομοαξονικών λοβών εκ των οποίων ο ένας έχει μεγαλύτερο μέγεθος.

Ε: Λανθασμένη. Στο σχήμα απεικονίζεται ένα από τα τέσσερα sp^3 υβριδικά τροχιακά (τετραεδρική γεωμετρία).

ΣΤ: Λανθασμένη. Τα υβριδικά τροχιακά είναι ίσα σε αριθμό με τα συνδυαζόμενα ατομικά τροχιακά, έχουν την ίδια ενέργεια, την ίδια μορφή αλλά διαφέρουν ως προς τον προσανατολισμό τους στο χώρο.

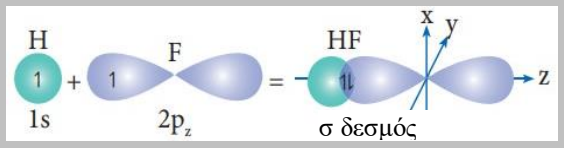
6.30. Α) πυρήνων, ελάχιστη, Β) αξονική, ατομικών, Γ) πλευρικά, π, Δ) τροχιακά, υβριδικά, 180°, Ε) p - p, άξονα, πυρήνες, επικάλυψη, ΣΤ) πλευρικές, παράλληλοι, ασθενέστεροι, Ζ) γραμμικός, ατομικών, ισότιμων, Η) αλκανίων.

6.31. α) $_1$H: $1s^1$ (μονήρες ηλεκτρόνιο σε s τροχιακό).

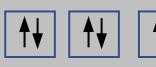
$_9$F: $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$  ($2p_z$ τροχιακό)

(μονήρες ηλεκτρόνιο σε p τροχιακό).

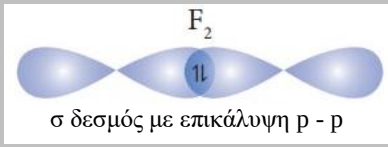
Μεταξύ του ηλεκτρονίου 1s του υδρογόνου και 2p του F με μονήρες ηλεκτρόνιο σχηματίζεται δεσμός σ:



β) Ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων F:

$_9$F: $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$  ($2p_z$ τροχιακό)

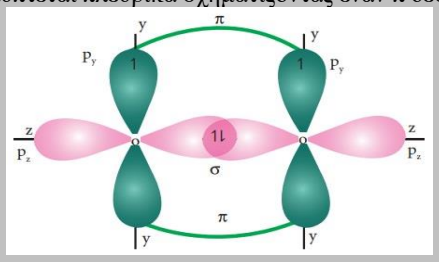
Κάθε άτομο F διαθέτει ένα p τροχιακό με μονήρες ηλεκτρόνιο. Το τροχιακό αυτό επικαλύπτεται αξονικά σχηματίζοντας έναν σ δεσμό.



γ) Ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων Ο:



Κάθε άτομο Ο διαθέτει δύο p τροχιακά με μονήρη ηλεκτρόνια. Το ένα από αυτά επικαλύπτεται με το αντίστοιχο του άλλου ατόμου Ο αξονικά σχηματίζοντας ένα σ δεσμό και το άλλο επικαλύπτεται πλευρικά σχηματίζοντας έναν π δεσμό:



6.32. α) i. Οι σ δεσμοί σχηματίζονται με αξονική επικάλυψη s - s, s - p ή p - p ατομικών τροχιακών, ενώ οι π δεσμοί με πλευρική επικάλυψη p - p ατομικών τροχιακών. ii. Οι σ δεσμοί είναι ισχυρότεροι από τους π δεσμούς καθώς στην πρώτη περίπτωση γίνεται καλύτερη επικάλυψη. iii. Οι σ δεσμοί μπορούν να υπάρχουν χωρίς την ύπαρξη π δεσμών, ενώ οι π δεσμοί απαιτούν την παρουσία των σ δεσμών. iv. Στους σ δεσμούς η μεγαλύτερη ηλεκτρονιακή πυκνότητα είναι ανάμεσα στους πυρήνες που σχηματίζουν το δεσμό, ενώ στους π δεσμούς η μεγαλύτερη ηλεκτρονιακή πυκνότητα είναι πάνω και κάτω από τον άξονα του δεσμού.

β) Ομοιότητες: Και οι δύο θεωρίες, α) είναι κβαντικές θεωρίες για την εξήγηση του ομοιοπολικού δεσμού, β) χρησιμοποιούν ατομικά τροχιακά της στιβάδας σθένους των ατόμων που συνδέονται, γ) διακρίνουν τους δεσμούς σε σ και π.

Διαφορές: α) Η θεωρία δεσμού σθένους θεωρεί την επικάλυψη δύο ατομικών τροχιακών με μονήρες ηλεκτρόνιο για την εξήγηση του ομοιοπολικού δεσμού, ενώ η θεωρία των μοριακών τροχιακών δεν σχετίζεται με την επικάλυψη ατομικών τροχιακών. β) Στη θεωρία των μοριακών τροχιακών παράγονται τόσο δεσμικά μοριακά τροχιακά (μικρότερης ενέργειας) όσο και αντιδεσμικά τροχιακά (μεγαλύτερης ενέργειας) που καταλαμβάνονται από δύο το πολύ ηλεκτρόνια, ενώ στη θεωρία δεσμού σθένους, όχι.

6.33. Έχουμε 100 σ δεσμούς C−H και 49 σ δεσμούς C−C, άρα συνολικά 149 σ δεσμούς. Επίσης, έχουμε ένα π δεσμό μεταξύ δύο ατόμων C.

6.34. α) 13 σ και 3 π δεσμοί.

β) i. C(1): sp^2, C(2): sp^2, C(3): sp^3, C(4): sp, C(5): sp, C(6): sp^3, ii. sp^2 - sp^3 και sp^3 - sp, αντίστοιχα.

6.35. α) N_2H_4: 5 σ δεσμοί, N_2F_2: 3 σ δεσμοί και ένας π δεσμός, N_2: 1 σ δεσμός και 2 π δεσμοί.

β) Απλός, διπλός και τριπλός δεσμός μεταξύ των δύο ατόμων Ν, αντίστοιχα. Όταν δύο άτομα συνδέονται με διπλό δεσμό, η απόσταση μεταξύ τους θα είναι μικρότερη σε σχέση με την περίπτωση που συνδέονται με απλό δεσμό.

6.36. α) p - p, β) s - p, γ) sp - p, δ) sp^2 - p.

6.37. α) Επιλογή 2. β) Καθώς κάθε μόριο προσλαμβάνει 6 άτομα Η για την πλήρη ανόρθωση όλων των διπλών δεσμών, η ένωση θα πρέπει να διαθέτει 3 διπλούς δεσμούς μεταξύ ατόμων C. Με την προϋπόθεση ότι δεν εμφανίζεται άτομο C που να σχηματίζει δύο διπλούς δεσμούς, σε κάθε διπλό δεσμό θα αντιστοιχούν δύο άτομα C με υβριδισμό sp^2 και επομένως έξι άτομα C συνολικά.

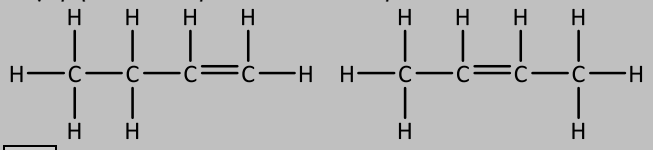
6.38. Έστω C_vH_{2v} ο μοριακός τύπος του αλκενίου. Στο μόριο αυτό σχηματίζονται (ν − 1) δεσμοί C − C και επομένως (ν − 1) σ δεσμοί C − C. Σχηματίζονται επίσης 2ν δεσμοί C − H και επομένως: 3ν − 1 = 11, ν = 4. Το αλκένιο έχει μοριακό τύπο C_4H_8, που αντιστοιχούν σε 3 ισομερή: 1-βουτένιο, 2-βουτένιο και μεθυλοπροπένιο.

6.39. α) 7 σ και 3 π δεσμοί. β) sp^2, sp^2, sp, sp.

γ) H−C=C: 120°, H−C−H: 120°, C=C−H: 120°, H−C−C: 120°, C−C≡C: 180°, C≡C−H: 180°.

6.40. α) Επιλογή 3.

β) Τα δύο άτομα άνθρακα με υβριδισμό sp^3 είναι κορεσμένα καθώς σχηματίζουν τέσσερις σ δεσμούς (τετραεδρική γεωμετρία) ενώ τα υπόλοιπα δύο με υβριδισμό sp^2 είναι ακόρεστα καθώς σχηματίζουν τρεις σ δεσμούς (με τα τρία υβριδικά τροχιακά). Σχηματίζει επίσης έναν π δεσμό ανάμεσα σε άτομα άνθρακα με πλευρική επικάλυψη p-p. Τα δύο δυνατά ισομερή είναι το 1-βουτένιο και το 2-βουτένιο:



6.41. α) Ο γενικός μοριακός των αλκενίων είναι C_vH_{2v}. Στην ένωση αυτή υπάρχουν (ν − 1) σ δεσμοί C − C και (2ν) σ δεσμοί C − H, συνολικά (3ν − 1) σ δεσμοί. Επομένως, θα ισχύει: 3ν − 1 = 11, ν = 4. Άρα, το αλκένιο έχει μοριακό τύπο: C_4H_8.

β) Στον παραπάνω μοριακό τύπο αντιστοιχούν τρία ισομερή αλκένια:

$CH_3CH_2CH=CH_2$ 1-βουτένιο
$CH_3CH=CHCH_3$ 2-βουτένιο
$(CH_3)_2C=CH_2$ μεθυλοπροπένιο

Όλα τα άτομα C είναι στο ίδιο επίπεδο στο 2-βουτένιο και στο μεθυλοπροπένιο. Ξέρουμε ότι τα άτομα C του διπλού δεσμού παρουσιάζουν υβριδισμό sp^2 (επίπεδη τριγωνική γεωμετρία) και επομένως τα δύο αυτά άτομα C και με ότι συνδέονται θα ανήκουν υποχρεωτικά στο ίδιο επίπεδο. Στα δύο αυτά ισομερή, 2-βουτένιο και μεθυλοπροπένιο, τα άτομα C των μεθυλίων ενώνονται απ' ευθείας με τα άτομα C του δεσμού C = C.

6.42. Όσο πλησιάζουν τα δύο άτομα Η το τροχιακό του ενός αρχίζει να επικαλύπτει το τροχιακό του άλλου και οι έλξεις των πυρήνων με τα ηλεκτρόνια υπερνικούν τις απώσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων. Έτσι, η ενέργεια του συστήματος μειώνεται. Από ένα σημείο και πέρα όμως οι πυρήνες απωθούνται ισχυρότατα και η ενέργεια του συστήματος αυξάνεται απότομα. Υπάρχει μία απόσταση μεταξύ των πυρήνων, που ονομάζεται μήκος δεσμού, στην οποία επιτυγχάνεται η ελάχιστη ενέργεια. Το μήκος δεσμού για το δεσμό H−H είναι 74 pm. Στο σχήμα φαίνεται επίσης ότι, η ενέργεια που ελευθερώνεται κατά το σχηματισμό του ομοιοπολικού δεσμού H−H είναι 436 $kJ \cdot mol^{-1}$.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 6

1. Β. **2.** Δ. **3.** Β. **4.** Γ. **5.** Γ. **6.** Δ. **7.** Β. **8.** Β. **9.** Γ. **10.** Α.
11. Δ. **12.** Γ. **13.** Γ. **14.** Γ. **15.** Γ.

16 α) C_2H_5Cl: 7 σ και κανένας π.
β) C_2H_4: 5 σ και 1 π.
γ) C_2H_2: 3 σ και 2 π.
17. α) 7 σ και 3 π.
β) μεταξύ των ατόμων C(1)-C(2): 1 π και C(3)-C(4): 2 π.
γ) C(1): sp^2, C(2): sp^2, C(3): sp, C(4): sp.
18. α) i. 2 π δεσμούς. ii. C_5H_8.
β) Τρία ισομερή αλκίνια.

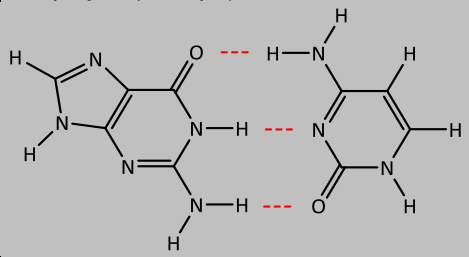
ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑ (2) : ΚΒΑΝΤΙΚΟΙ ΚΑΙ Π.Π. – ΘΕΩΡΙΑ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ ΚΑΙ ΥΒΡΙΔΙΣΜΟΣ

Θέμα Α
Α1. Β. **Α2.** Δ. **Α3.** Δ. **Α4.** Γ. **Α5.** Β. **Α6.** Β. **Α7.** Γ. **Α8.** Δ.
Θέμα Β
Β1. α) 6, β) 4:1.
Β2. α) Η Β, β) η Δ, γ) η Α, δ) η Γ.
Β3. α) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^1$.
β) 11η (ΙΑ) ομάδα, 4η περίοδος, d τομέας.
Β4. α) $1s^2$. β) $1s^2\ 2s^2\ 2p^1$. γ) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^1\ 4s^2$.
δ) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^5$. ε) $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$.
στ) $1s^2\ 2s^1$. ζ) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5\ 4s^2$.
Θέμα Γ
Γ1. α) 10 σ και 3 π δεσμοί.
β) Μεταξύ C(1) – C(2) και μεταξύ C(4) – C(5).
γ) C(1): sp2, C(2): sp2, C(3): sp3, C(4): sp, C(5) sp.
δ) 109,5°.
Γ2. α) 4 στοιχεία με ατομικούς αριθμούς 14, 16, 22, 28.
β) Το στοιχείο με $Z = 8$ (θα πρέπει να είναι πιο πάνω στην 16η ομάδα, άρα στη 2η περίοδο).
γ) i. $Z = 18$, ii. X > Y.
Θέμα Δ
Δ1. i. Βλέπε ένα Π.Π. ii. Α-7, Β-6, Γ-2, Δ-3, Ε-4, ΣΤ-5, Ζ-1.
Δ2. Το Si (μεγάλη διαφορά μεταξύ E_{i4} και E_{i5}, 4 ηλεκτρόνια σθένους).
Δ3. Α-7, Β-1, Γ-2, Δ-3, Ε-4, ΣΤ-5, Ζ-6.
Δ4. i. P^{3-}: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$. ii. $F^- > Na^+ > Si^{4+}$ (ισοηλεκτρονιακά).

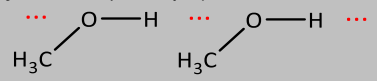
ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ ΚΑΙ ΩΣΜΩΣΗ

7. ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ

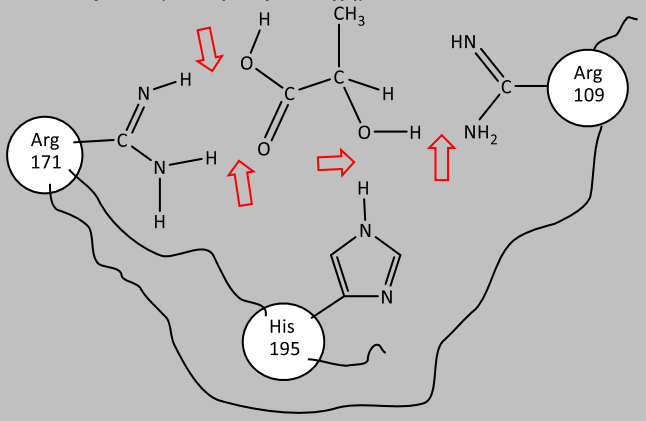
7.1. Β. Στο μόριο του H_2O εμφανίζονται δύο απλοί ομοιοπολικοί δεσμοί O–H.
7.2. Α. Σε ένα μόριο του τύπου X–Y (X ≠ Y) υπάρχει διαφορά ηλεκτραρνητικότητας και επομένως το μόριο εμφανίζει διπολική ροπή. Άρα είναι δίπολο.
7.3. Γ. Στο μόριο του H_2O οι δεσμοί O–H είναι πολικοί και σχηματίζουν γωνία με αποτέλεσμα οι επιμέρους διπολικές ροπές να μην αλληλοαναιρούνται και το μόριο είναι δίπολο.
7.4. Γ. Στο μόριο του CO_2 οι δεσμοί C=O είναι πολικοί αλλά καθώς το μόριο είναι ευθύγραμμο οι επιμέρους διπολικές ροπές αλληλοαναιρούνται και το μόριο είναι δεν εμφανίζει διπολική ροπή, δηλαδή δεν είναι δίπολο.
7.5. Γ. Το μόριο της NH_3 εμφανίζει σχήμα πυραμίδας και οι δεσμοί N–H είναι πολικοί. Έτσι, οι επιμέρους διπολικές ροπές δίνουν συνισταμένη $\mu_{ολ} \neq 0$ αλληλοαναιρούνται και το μόριο είναι είναι δίπολο.
7.6. Δ. Στο μόριο του CO_2 οι δεσμοί C=O είναι πολικοί αλλά καθώς το μόριο είναι ευθύγραμμο οι επιμέρους διπολικές ροπές αλληλοαναιρούνται και το μόριο είναι δεν εμφανίζει διπολική ροπή, δηλαδή δεν είναι δίπολο.
7.7. Α. Τα μόρια CH_4 και CCl_4 έχουν σχήμα τετραέδρου και οι επιμέρους διπολικές ροπές αλληλοαναιρούνται με αποτέλεσμα η συνισταμένη ροπή να είναι $\mu_{ολ} = 0$. Άρα, τα μόρια αυτά δεν είναι δίπολα. Στα μόρια CH_3Cl, CH_2Cl_2, και $CHCl_3$ που επίσης έχουν σχήμα τετραέδρου οι επιμέρους διπολικές ροπές δεν αλληλοαναιρούνται καθώς δεν είναι όλες ίσες μεταξύ τους. Έτσι, τα μόρια αυτά εμφανίζονται ως δίπολα.
7.8. Δ. Στο μόριο του CO_2 οι δεσμοί C=O είναι πολικοί αλλά καθώς δεν εμφανίζει διπολική ροπή θα πρέπει οι επιμέρους διπολικές ροπές να αλληλοαναιρούνται και επομένως θα πρέπει να εμφανίζει ευθύγραμμη γεωμετρία. Αντίθετα, στο μόριο του SO_2 που υπάρχει διπολική ροπή οι επιμέρους δεσμοί θα πρέπει να σχηματίζουν γωνία.
7.9. Α. Το μόριο του F_2 είναι μη πολικό και επομένως μεταξύ των μορίων εμφανίζονται δυνάμεις διασποράς ή London.
7.10. Α. Η ισχύς των δυνάμεων διασποράς αυξάνεται με την αύξηση της σχετικής μοριακής μάζας (M_r) και όσο πιο ευθύγραμμο εναι το μόριο.
7.11. Α. Το μόριο του HCl είναι δίπολο μόριο καθώς το Cl είναι πιο ηλεκτραρνητικό από το Η. Έτσι, μεταξύ των μορίων του HCl εμφανίζονται διαμοριακές δυνάμεις διπόλου - διπόλου.
7.12. Δ. Στην περίπτωση των μορίων HCl, HBr, HI που είναι δίπολα μόρια εμφανίζονται δυνάμεις διπόλου - διπόλου, ενώ στην περίπτωση του HF εμφανίζονται δεσμοί υδρογόνου.
7.13. Α. Τρείς δεσμοί υδρογόνου:



7.14. Δ. Στο μόριο της μεθανόλης εμφανίζεται ομοιοπολικός δεσμός O–H και επομένως μεταξύ των μορίων της εμφανίζονται δεσμοί υδρογόνου:

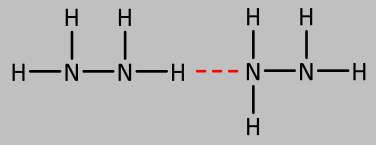


7.15. Γ. Τέσσερις δεσμοί υδρογόνου. Οι δεσμοί αυτοί απεικονίζονται με τα βέλη στο σχήμα που ακολουθεί:



7.16. Α. Το δωδεκάνιο είναι μη πολική ένωση και για να έχει το υψηλότερο σημείο βρασμού παρουσιάζει πολύ ισχυρότερες δυνάμεις διασποράς (πολύ μεγάλη σχετική μοριακή μάζα).

7.17. Β. Στην υδραζίνη ($H_2N{-}NH_2$) στην οποία εμφανίζεται ομοιοποικός δεσμός N−H και επομένως διαμοριακά εμφανίζει δεσμό υδρογόνου:



7.18. Β. Στο $Ca^{+}2Cl^{-}$ εμφανίζονται οι ισχυρές αλληλεπιδράσεις Coulomb ιόντος - ιόντος που είναι πολύ ισχυρότερες από τις διαμοριακές δυνάμεις.

7.19. Γ. Στο N_2 (μη δίπολο μόριο) εμφανίζονται δυνάμεις διασποράς ή London, στο CO_2 (μη δίπολο μόριο) εμφανίζονται ισχυρότερες δυνάμεις διασποράς λόγω μεγαλύτερης μοριακής μάζας, ενώ στο HF δεσμός υδρογόνου που είναι ισχυρότερος από όλες τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις.

7.20. Δ. Το μόριο του O_2 είναι μη δίπολο ενώ το μόριο του H_2O είναι δίπολο μόριο.

7.21. Δ. Το Br_2 είναι μη δίπολο μόριο και εμφανίζει δυνάμεις διασποράς ή London, ενώ το ICl είναι δίπολο μόριο και εμφανίζει δυνάμεις διπόλου - διπόλου που είναι ισχυρότερες με αποτέλεσμα το σημείο βρασμού να είναι μεγαλύτερο.

7.22. Β. Η 1-βουτανόλη έχει μεγαλύτερη ανθρακική αλυσίδα και επομένως είναι λιγότερο πολική ένωση με αποτέλεσμα να εμφανίζει μικρότερη διαλυτότητα στο νερό.

7.23. Γ. Στην $(CH_3)_3N$ δεν υπάρχει δεσμός N – H και άρα δεν έχει δυνατότητα σχηματισμού δεσμού υδρογόνου.

7.24. Γ. Τα μόρια F_2 και Br_2 είναι μη δίπολα και σε αυτά εμφανίζονται δυνάμεις διασποράς ή London που αυξάνονται με την αύξηση της σχετικής μοριακής μάζας (το Br_2 εμφανίζει πολύ υψηλότερη σχετική μοριακή μάζα).

7.25. Γ. Η φράση «τα όμοια διαλύουν όμοια» σημαίνει ότι, γενικά, οι πολικοί διαλύτες διαλύουν πολικές ενώσεις ενώ οι μη πολικές ενώσεις προτιμούν να διαλυθούν σε μη πολικούς διαλύτες.

7.26. Α. Το εξάνιο ($CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$) είναι μη πολική ένωση και δεν διαλύεται στο νερό που είναι πολικός διαλύτης.

7.27. Δ. Ο CCl_4 είναι μη πολική ουσία καθώς οι επιμέρους διπολικές ροπές που αντιστοιχούν στους δεσμούς C−Cl αλληλοαναιρούνται. Αντίθετα, ενώ το H_2O είναι πολική ένωση στην οποία οι επιμέρους διπολικές ροπές που αντιστοιχούν στους δεσμούς O−H δεν αλληλοαναιρούνται καθώς σχηματίζουν γωνία. Έτσι, δεν διαλύονται η μία στην άλλη καθώς τα «όμοια διαλύουν όμοια» και άρα σχηματίζουν δύο στιβάδες.

7.28. Δ. Το ιόν Fe^{3+} δεν μπορεί να αλληλεπιδράσει με το NH_4^+ λόγω ομώνυμου φορτίου.

7.29. Α-γ, Β-δ, Γ-ε. Δ-β, Ε-ζ, Ζ-α.

7.30. α) Λ. β) Λ. γ) Σ. δ) Σ. ε) Σ.

7.31. α) Η ένωση αυτή είναι ιοντική ένωση και διαλύεται σε πολικούς διαλύτες, όπως το H_2O (τα όμοια διαλύουν όμοια).

β) Το εξάνιο είναι υδρογονάνθρακας και επομένως μη πολική ένωση, οπότε διαλύεται καλύτερα σε μη πολικούς διαλύτες, όπως ο CCl_4 (στον οποίο λόγω της γεωμετρίας του μορίου οι επιμέρους διπολικές ροπές αλληλοαναιρούνται).

γ) Η μεθανόλη είναι πολική ουσία και επομένως διαλύεται καλύτερα στο νερό που είναι πολικός διαλύτης. Παράλληλα, έχει την ικανότητα να σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου με τα μόρια του H_2O, γεγονός που διευκολύνει το φαινόμενο της διάλυσης.

7.32. Έξι άτομα. Τα τρία άτομα N, το άτομο O και τα δύο άτομα H.

7.33. Επιλογή 4. Στην περίπτωση αυτή, οι δύο διπολικές ροπές από τους δεσμούς C – H αλληλοαναιρούνται καθώς είναι αντίθετες. Το ίδιο και οι δύο διπολικές ροπές από τους δεσμούς C – F με αποτέλεσμα το μόριο (3) να έχει διπολική ροπή $\mu = 0$. Στις άλλες δύο περιπτώσεις οι επιμέρους διπολικές ροπές δεν αλληλοαναιρούνται και τα μόρια εμφανίζονται πολικά.

7.34. Στην CH_3CH_2OH εμφανίζονται δεσμοί υδρογόνου που είναι ισχυρότεροι από τους δεσμούς διπόλου - διπόλου.

7.35. α) Α-3, Β-2, Γ-1. β) Οι ασθενέστερες διαμοριακές δυνάμεις απαντώνται στην ένωση $CH_3CH_2CH_2CH_3$ η οποία είναι μη πολική. Επομένως εμφανίζει διαμοριακά αποκλειστικά δυνάμεις διασποράς οι οποίες είναι οι ασθενέστερες διαμοριακές δυνάμεις. Έτσι στο υγρό αυτό θα αντιστοιχεί η μικρότερη πυκνότητα. Στις άλλες δύο ενώσεις εμφανίζονται δεσμοί υδρογόνου οι οποίες είναι οι ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις. Μάλιστα, καθώς η ένωση $HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$ έχει μεγαλύτερες δυνατότητες σχηματισμού δεσμού υδρογόνου θα εμφανίζει και τη μεγαλύτερη πυκνότητα.

γ) Καθώς το νερό είναι πολικός διαλύτης δεν μπορεί να διαλύσει το $CH_3CH_2CH_2CH_3$ που είναι μη πολική ουσία καθώς τα όμοια διαλύουν όμοια. Οι άλλες δύο ενώσεις είναι πολικές και διαλύονται στο νερό σχηματίζοντας μάλιστα με αυτό δεσμούς υδρογόνου.

7.36. α) Οι διπολικές ροπές που αντιστοιχούν στους 4 δεσμούς C − H αλληλοαναιρούνται λόγω του σχήματος του μορίου.

β) Δυνάμεις διασποράς.

γ) Οι δυνάμεις διασποράς αυξάνονται με την αύξηση της σχετικής μοριακής μάζας.

7.37. α) Το δεύτερο σχήμα.

β) Οι δεσμοί B – F είναι μεταξύ διαφορετικού είδους ατόμων και επομένως είναι πολικοί δεσμοί. Εφόσον το μόριο έχει $\mu = 0$ οι διπολικές ροπές που αντιστοιχούν στους επιμέρους δεσμούς θα πρέπει να αλληλοαναιρούνται ώστε να δίνουν συνισταμένη 0 και αυτό συμβαίνει μόνο στο τριγωνικό (συμμετρικό) σχήμα.

7.38. α) HBr: διπόλου - διπόλου (το HBr είναι δίπολο). Br_2: δυνάμεις διασποράς (London).

β) Γενικά, οι δυνάμεις διπόλου - διπόλου είναι ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις σε σχέση με τις δυνάμεις διασποράς. Η μεγάλη διαφορά, όμως, στις σχετικές μοριακές μάζες (από τις οποίες εξαρτώνται οι δυνάμεις διασποράς) έχει ως αποτέλεσμα οι δυνάμεις διασποράς να έχουν μεγαλύτερη ισχύ και τελικά το Br_2 να έχει μεγαλύτερο σημείο βρασμού από το HBr.

7.39. α) Στις ενώσεις H_2O, HF και NH_3. Για να εμφανιστεί δεσμός υδρογόνου μεταξύ των μίας ένωσης θα πρέπει στο μόριο της ένωσης να εμφανίζεται ομοιοπολικός δεσμός H – F ή H – O ή H – N.

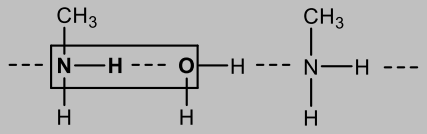
β) Όλα τα μόρια που αντιστοιχούν στη γραμμή (1) έχουν μ = 0 (μη δίπολα μόρια) καθώς οι επιμέρους διπολικές ροπές αλληλοαναιρούνται και επομένως μεταξύ των μορίων τους εμφανίζονται αποκλειστικά δυνάμεις διασποράς (London). Καθώς οι σχετικές μοριακές μάζες αυξάνονται από το CH_4 προς το SnH_4 οι δυνάμεις διασποράς θα είναι πιο ισχυρές οπότε το σημείο βρασμού αυξάνεται συνεχώς.

γ) Όλα τα μόρια που αντιστοιχούν στη γραμμή (2) έχουν $\mu \neq 0$ (δίπολα μόρια) καθώς οι επιμέρους διπολικές ροπές δίνουν συνισταμένη διάφορη του 0. Επομένως μεταξύ των μορίων τους εμφανίζονται δυνάμεις δίπόλου - δίπόλου παράλληλα με τις δυνάμεις διασποράς. Καθώς οι σχετικές μοριακές μάζες αυξάνονται από το H_2S προς το H_2Te οι δυνάμεις διασποράς θα είναι όλο και πιο ισχυρές οπότε το σημείο βρασμού θα αυξάνεται συνεχώς. Ειδικά στην περίπτωση του H_2O εμφανίζεται δεσμός υδρογόνου που είναι αρκετά ισχυρότερος από τις δυνάμεις δίπόλου - δίπόλου οπότε το σημείο βρασμού είναι το μεγαλύτερο αν και η σχετική μοριακή μάζα είναι η μικρότερη.

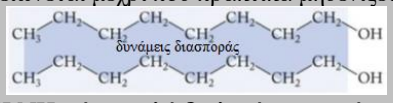
7.40. Οι δύο ενώσεις είναι ισομερείς και επομένως έχουν την ίδια σχετική μοριακή μάζα. Και στις δύο περιπτώσεις η βασική διαμοριακή δύναμη είναι ο δεσμός υδρογόνου. Παράλληλα, όπως σε όλα τα μόρια αναπτύσσονται και δυνάμεις διασποράς που είναι ισχυρότερες στην περίπτωση της 1-πεντανόλης ως ευθύγραμμο μόριο. Έτσι, παρουσιάζει καλύτερη επαφή με άλλα μόρια, σε σχέση με τη 2,2-διμεθυλο-1-προπανόλη που έχει λόγω των δύο διακλαδώσεων πιο σφαιρικό σχήμα.

7.41. α) $CH_3CH_2CH_3$ (μη πολική ένωση) < $CH_3CH_2CH_2Cl$ (πολική ένωση) < $CH_3CH_2CH_2OH$ (πολική ένωση, δυνατότητα σχηματισμού δεσμού Η με το νερό) < $HOCH_2CH_2CH_2OH$ (πολική ένωση, μεγαλύτερη δυνατότητα σχηματισμού δεσμού Η με το νερό λόγω των δύο −OH).

β) Η μεθυλαμίνη, CH_3NH_2 έχει δεσμό N−H και μπορεί να σχηματίσει δεσμό Η με μόρια νερού διευκολύνοντας τη διείσδυσή του ανάμεσα στα μόρια της αμίνης.



γ) Οι αλκοόλες διαθέτουν την πολική ομάδα −OH που αυξάνει τη διαλυτότητα της ένωσης στο νερό σχηματίζοντας με αυτό δεσμούς υδρογόνου. Αντίθετα, τα αλκύλια (R−) είναι μη πολικές ομάδες και η παρουσία τους μειώνουν τη διαλυτότητα της ένωσης στο νερό που είναι πολικός διαλύτης. Με την αύξηση του μεγέθους του αλκυλίου η ένωση γίνεται όλο και λιγότερο πολική και τα αλκύλια συνδέονται μεταξύ τους με όλο και ισχυρότερες δυνάμεις διασποράς. Έτσι, η διαλυτότητα στο νερό μειώνεται μέχρι που πρακτικά μηδενίζεται.



7.42. Η NH_3 είναι πολύ διαλυτή στο νερό καθώς είναι πολική ουσία και διαλύεται στο νερό που είναι πολικός διαλύτης (τα όμοια διαλύουν όμοια). Παράλληλα η διάλυση διευκολύνεται καθώς σχηματίζει με το νερό δεσμούς Η του τύπου O – H ⋯ N ή N – H ⋯ O. Η τριχλωραμίνη είναι πολύ λιγότερο πολικό μόριο καθώς η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ N και Cl είναι σχεδόν μηδέν και ο δεσμός N – Cl είναι πρακτικά μη πολικός. Παράλληλα, σχηματίζει δεσμούς με το νερό μόνο μέσω του N καθώς δεν διαθέτει δεσμό N − H. Έτσι διαλύεται λιγότερο στο νερό που είναι πολικός διαλύτης.

7.43. α) Η CH_3OH σχηματίζει διαμοριακά δεσμούς υδρογόνου, λόγω του δεσμού O−H που διαθέτει. Αντίθετα, τα αλκάνια είναι μη πολικές ενώσεις και σχηματίζουν αποκλειστικά διαμοριακές δυνάμεις διασποράς ή London που είναι πολύ ασθενέστερες. Καθώς το σημείο βρασμού αυξάνεται με την ισχύ των διαμοριακών δυνάμεων η CH_3OH θα έχει πολύ υψηλότερο σημείο βρασμού από το μεθάνιο.

β) Με την αύξηση των ατόμων C στο μόριο αυξάνεται και η ισχύς των δυνάμεων διασποράς που εμφανίζονται τόσο στα αλκάνια ως αποκλειστικές διαμοριακές δυνάμεις όσο και στις αλκοόλες οι οποίες για το λόγο αυτό γίνονται όλο και λιγότερο πολικές με την αύξηση της μοριακής τους μάζας. Έτσι, τα σημεία βρασμού αυξάνονται.

γ) Η 1-προπανόλη είναι πολική ένωση και διαλύεται πολύ στο νερό που είναι πολικός διαλύτης. Αντίθετα, το βουτάνιο είναι μη πολική ένωση και δεν διαλύεται στο νερό.

7.44. α) Επιλογή 4.

β) Γύρω από το εφυδατωμένο αυτό ιόν είναι προσανατολισμένα τα πολικά μόρια του νερού από την πλευρά των ατόμων υδρογόνου που φέρουν κλάσμα θετικού φορτίου. Επομένως, το ιόν Α είναι αρνητικά φορτισμένο και καθώς τα μόρια του νερού είναι πολικά θα σχηματίζουν δεσμούς ιόντος - δίπόλου μορίου.

7.45. α) Επιλογή Α.

β) Η NH_3 είναι πολική ένωση και επομένως διαλύεται πολύ περισσότερο στο νερό που είναι πολύ πολικός διαλύτης ενώ παράλληλα έχει τη δυνατότητα να σχηματίζει με τα μόρια του νερού δεσμούς υδρογόνου που διευκολύνουν τη διάλυση.

7.46. Αφού υπάρχουν 5000 μόρια θυμίνης θα υπάρχουν και 5000 μόρια αδενίνης. Ανάμεσα στη θυμίνη και την αδενίνη σχηματίζονται δύο δεσμοί υδρογόνου, άρα 2·5.000 = 10.000 δεσμοί υδρογόνου. Επομένως, οι υπόλοιποι 55.000 − 10.000 = 45.000 δεσμοί υδρογόνου σχηματίζονται ανάμεσα στη κυτοσίνη και την γουανίνη, οι οποίες ενώνονται ανά μόριο με τρεις δεσμούς υδρογόνου, οπότε 45.000 : 3 = 15.000 μόρια κυτοσίνης και 15.000 μόρια γουανίνης.

7.47. α) Τα «όμοια διαλύουν όμοια». Α: Αφού ο διαλύτης διαλύει το NaCl (ιοντική ένωση) θα πρέπει να είναι πολικός, άρα το H_2O. Β: Αφού ο διαλύτης δεν διαλύει το NaCl θα πρέπει να είναι μη πολικός, άρα ο CCl_4. Γ: Όμοια με το σωλήνα Α. Δ: Αφού ο διαλύτης δεν διαλύει το I_2 (μη πολικό μόριο) θα πρέπει να είναι πολικός, άρα το H_2O. Ε: Αφού ο διαλύτης διαλύει το I_2 (μη πολικό μόριο) θα πρέπει να είναι μη πολικός, άρα ο CCl_4.

β) Σχηματισμός δύο στιβάδων, καθώς το H_2O και ο CCl_4 δεν αναμιγνύονται. Η στιβάδα του νερού θα είναι άχρωμη και σε αυτή θα είναι διαλυμένο το NaCl (το I_2 διαλύεται ελάχιστα στο νερό), ενώ η στιβάδα του CCl_4 θα είναι έγχρωμη λόγω της διάλυσης του I_2.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 7

1. Β. **2.** Α. **3.** Β. **4.** Α. **5.** Α. **6.** Β. **7.** Δ. **8.** Α. **9.** Α. **10.** Α. **11.** Δ. **12.** Α. **13.** Α. **14.** Γ. **15.** Β. **16.** Α. **17.** Β.

18. α) Επιλογή Α. Όλες οι αλκοόλες εμφανίζουν διαμοριακά δεσμούς υδρογόνου αλλά η 1-πεντανόλη είναι πιο γραμμικό μόριο και επομένως παρουσιάζει ισχυρότερες δυνάμεις διασποράς (London) και άρα υψηλότερο σ.β.

β) Τα μόρια H_2 και CH_4 είναι μη δίπολα μόρια και επομένως μεταξύ των μορίων αυτών εμφανίζονται αποκλειστικά δυνάμεις διασποράς (London) οι οποίες είναι ασθενείς οπότε τα αντίστοιχα σημεία βρασμού είναι χαμηλά. Μάλιστα, η ισχύς των δυνάμεων αυτών αυξάνεται με την αύξηση της σχετικής μοριακής μάζας, οπότε το CH_4 θα έχει υψηλότερο σημείο βρασμού από το H_2. Στην περίπτωση της CH_3OH εμφανίζονται διαμοριακά δεσμοί υδρογόνου που είναι ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις οπότε παρουσιάζει το υψηλότερο σημείο βρασμού.

19. I < IV < III < II. Η ένωση ΙΙ έχει περισσότερες δυνατότητες για δεσμούς Η σε σχέση με την ΙΙΙ.

20. Το διάγραμμα Α. Τα ισομερή οκτάνια είναι υδρογονάνθρακες και επομένως μη πολικές ενώσεις. Έτσι, διαμοριακά εμφανίζουν δυνάμεις διασποράς ή London. Η ισχύς των δυνάμεων αυτών εξαρτάται από τη σχετική μοριακή μάζα (που είναι η ίδια στις ισομερείς ενώσεις) καθώς και από το σχήμα του μορίου. Μάλιστα, όσο πιο γραμμικό είναι το μόριο (δηλαδή με λιγότερες διακλαδώσεις) οι διαμοριακές δυνάμεις διασποράς είναι ισχυρότερες και επομένως το σημείο βρασμού είναι μεγαλύτερο. Έτσι, τα σημεία βρασμού των οκτανίων που δίνονται θα ακολουθούν τη σειρά: IV < III < II < I που αποδίδεται από το διάγραμμα Α.

8. ΩΣΜΩΣΗ - ΩΣΜΩΤΙΚΗ ΠΙΕΣΗ

8.1. Δ. Το φαινόμενο της ώσμωσης στηρίζεται στην ύπαρξη ημιπερατών μεμβρανών που επιτρέπουν τη δίοδο μορίων διαλύτη αλλά όχι και μορίων διαλυμένης ουσίας.

8.2. Β. Το διάλυμα στα δεξιά παρουσιάζει μεγαλύτερη συγκέντρωση και επομένως θα είναι το υπερτονικό διάλυμα. Καθώς ποσότητα του διαλύτη μεταφέρεται από το υποτονικό στο υπερτονικό διάλυμα η στάθμη του διαλύματος στα δεξιά θα ανέβει και του διαλύματος προς τα αριστερά θα κατέβει.

8.3. Α. Οι συνολικές συγκεντρώσεις όλων των ουσιών μέσα στο κύτταρο και έξω από αυτό είναι ίσες και επομένως όση ποσότητα νερού εισέρχεται στο κύτταρο τόσο ποσότητα θα εξέλθει από αυτό (η ωσμωτική πίεση είναι προσθετική ιδιότητα).

8.4. Δ. Η ωσμωτική πίεση είναι προσθετική ιδιότητα ενός διαλύματος και εξαρτάται από την (ολική) συγκέντρωση των διαλυμένων σωματιδίων. Όλα τα διαλύματα έχουν συγκέντρωση 1 Μ, επομένως είναι ισοτονικά. Το διάλυμα που προκύπτει με την ανάμιξη 100 mL διαλύματος ουρίας 1 Μ και 300 mL διαλύματος γλυκόζης 1 Μ έχει $c_1 = 0{,}1/0{,}4 = 0{,}25$ Μ σε ουρία και $c_2 = 0{,}3/0{,}4 = 0{,}75$ Μ σε γλυκόζη (συνολική συγκέντρωση 0,25 + 0,75 = 1 Μ) και επομένως είναι ισοτονικό με τα άλλα δύο διαλύματα.

8.5. Δ. Με την αραίωση το διάλυμα αποκτά μικρότερη συγκέντρωση και άρα μεγαλύτερη ωσμωτική πίεση, σύμφωνα με το νόμο του van't Hoff ($\Pi = c \cdot R \cdot T$). Σύμφωνα όμως με τον ίδιο νόμο η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την ωσμωτική πίεση, οπότε δεν είναι δυνατόν να εξαχθεί συμπέρασμα για την τελική ωσμωτική πίεση.

8.6. Δ. Το διάλυμα της γλυκόζης έχει μεγαλύτερη συγκέντρωση από το διάλυμα της ζάχαρης καθώς η γλυκόζη έχει μικρότερη M_r και σε αυτή αντιστοιχούν περισσότερα mol στην ίδια μάζα. Έτσι το διάλυμα της γλυκόζης είναι υπερτονικό και με το φαινόμενο της ώσμωσης ο όγκος του αυξάνεται.

8.7. Α. Για την ανάμιξη ισχύει: $0{,}1 \cdot V + 0{,}2 \cdot V + 0{,}3 \cdot V = c_{τελ} \cdot 3V$, $c_{τελ} = 0{,}2$ Μ. Επομένως, το τελικό διάλυμα είναι ισοτονικό με το διάλυμα Β, καθώς έχει την ίδια συγκέντρωση με αυτό.

8.8. Β. Για να συρρικνωθούν τα κύτταρα θα πρέπει ποσότητα νερού να εξέλθει από αυτά. Καθώς το νερό μετακινείται από το υποτονικό προς τα υπερτονικό διάλυμα, το εσωτερικό των φυτικών κυττάρων είναι υποτονικό σε σχέση με το διάλυμα του NaCl.

8.9. Α. Δεν είναι η επιλογή Δ καθώς το NaCl σχηματίζει ιόντα στα υδατικά του διαλύματα και επομένως η ωσμωτική πίεση αυξάνεται (διπλασιάζεται).

8.10. Β. Το τελικό διάλυμα θα περιέχει γλυκόζη 0,1 Μ και ζάχαρη 0,1 Μ. Οι δύο ουσίες είναι μοριακές και καθώς η ωσμωτική πίεση είναι προσθετική ιδιότητα η ωσμωτική πίεση του διαλύματος θα διπλασιαστεί.

8.11. Γ. Το υγρό που χορηγείται ενδοφλέβια στο αίμα θα πρέπει να είναι ισοτονικό με το αίμα για την αποφυγή προβλημάτων στα ερυθρά αιμασφαίρια.

8.12. Δ. Η τελική συγκέντρωση θα είναι ανάμεσα στις αρχικές συγκεντρώσεις. Το ίδιο και η ωσμωτική πίεση.

8.13. Α. $CaCl_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2Cl^-$ και επομένως i = 3.

8.14. Γ. Από το νόμο του van't Hoff ($\Pi = c \cdot R \cdot T$) προκύπτει ότι η ωσμωτική πίεση αυξάνει με την αύξηση της απόλυτης θερμοκρασίας του διαλύματος σε περίπτωση ίδιας συγκέντρωσης. Επομένως: $\Pi_B > \Pi_A$.

8.15. Α. Εφόσον τα ερυθρά κύτταρα βυθίζονται σε υπερτονικό διάλυμα σε σχέση με το ενδοκυτταρικό υγρό μόρια του νερού εξέρχονται από τα κύτταρα προς το υπερτονικό διάλυμα και τελικά συρρικνώνονται.

8.16. α) Λ. Με την ανάμιξη δύο διαλυμάτων π.χ. της ίδιας διαλυμένης ουσίας η τελική συγκέντρωση είναι ανάμεσα στις αρχικές συγκεντρώσεις, οπότε η ωσμωτική πίεση του διαλύματος που προκύπτει δεν είναι το άθροισμα των αρχικών ωσμωτικών πιέσεων.

β) Λ. Αντίστροφα.

γ) Λ. Αυξάνεται, καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση των διαλυμένων σωματιδίων.

δ) Λ. Παρουσιάζουν και μάλιστα μεγαλύτερη ωσμωτική πίεση από διαλύματα μοριακών ουσιών της ίδια συγκέντρωσης καθώς σε αυτά είναι μεγαλύτερος ο αριθμός των διαλυμένων σωματιδίων.

ε) Σ. Στο διάλυμα NaCl 0,1 Μ εμφανίζονται με τη διάσταση Na^+ σε συγκέντρωση 0,1 Μ και Cl^- σε συγκέντρωση 0,1 Μ. Επομένως, το διάλυμα αυτό θα έχει ωσμωτική πίεση μεγαλύτερη από την ωσμωτική πίεση διαλύματος μοριακής ουσίας 0,1 Μ στην ίδια θερμοκρασία.

στ) Λ. Το φαινόμενο της ώσμωσης εμφανίζεται σε οποιοδήποτε διαλύτη.

ζ) Λ. Τα ερυθρά αιμοσφαίρια όταν βρεθούν σε υπερτονικό περιβάλλον συρρικνώνονται.

8.17. α) Επιλογή 1.

β) Από το φαινόμενο της ώσμωσης ξέρουμε ότι δια μέσω ημιπερατής μεμβράνης των κυττάρων του ματιού μεταφέρεται διαλύτης (νερό) από το υποτονικό στο υπερτονικό, άρα εν προκειμένω για να ξεπηρστεί το μάτι θα μεταφέρεται νερό από το εσωτερικό των κυττάρων προς το κολλύριο με το οποίο έρχεται σε επαφή.

8.18. Το περιβάλλον των κομμένων φρούτων (ζάχαρη) είναι υπερτονικό σε σχέση με το εσωτερικό τους με αποτέλεσμα μόρια νερού να εξέρχονται από το εσωτερικό των φρούτων προς τη ζάχαρη και να δημιουργούν το σιρόπι.

8.19. Αρχικά η συγκέντρωση της ζάχαρης στη λεκάνη είναι 0, αλλά στη συνέχεια προστίθεται σε αυτή όλο και μεγαλύτερη ποσότητα διαλύματος ζάχαρης από το σωλήνα που στάζει με αποτέλεσμα η συγκέντρωση του διαλύματος της λεκάνης σε ζάχαρη να αυξάνεται. Παράλληλα, η συγκέντρωση του διαλύματος στο σωλήνα μειώνεται καθώς εισέρχεται σε αυτόν

ποσότητα νερού από τη λεκάνη. Έτσι, σταδικά η διαφορά στις συγκεντρώσεις θα ΄γίνεται όλο και μικρότερη και σε κάποια στιγμή θα αντισταθμιστεί από την υδροστατική πίεση στο σωλήνα με αποτέλεσμα να μην εισρέει πια νερό στο σωλήνα και το φαινόμενο να σταματήσει.

8.20. x = 60.

8.21. 334.

8.22. 0,055 M.

8.23. α) 256, β) 8.

8.24. 100 mL.

8.25. α) 3,28 atm. β) 14 mL.

8.26. 444,19 g.

8.27. 49,2 atm.

8.28. α) Τα μόρια του νερού κινούνται προς το δεξιό τμήμα του δοχείου και εφόσον η μεμβράνη είναι κινητή θα πρέπει αυτή να κινηθεί προς τα αριστερά ώστε το δεξιό τμήμα να αυξήσει τον όγκο του εις βάρος του αριστερού.

β) Θα πρέπει οι συγκεντρώσεις των δύο διαλυμάτων να εξισωθούν με μεταβολή του όγκου τους και όχι της διαλυμένης ουσίας. Αν V_1' και V_2' οι τελικοί όγκο θα ισχύει: $V_1' + V_2' = 0,06$ (1). $0,006/V_1' = 0,012/V_2'$ και άρα $V_2' = 2V_1'$ (2). Από (1) και (2): $V_1' = 20$ mL και $V_2' = 40$ mL.

8.29. α) 56.000. β) 2000 μόρια.

8.30. α) 8 atm.

β) 1,5 L.

γ) $V_1/V_2 = 2$.

8.31. α) 1,23 atm.

β) 5,4 g.

8.32. α) 4,92 atm και 14,76 atm.

β) 9,84 atm.

8.33. α) $M_r = 90,2$.

β) $M_r = 88$. γ) 2,5 %.

8.34. α) 12,3 atm.

β) 24,6 atm.

γ) 50%.

8.35. α) Το διάλυμα $Δ_2$.

β) 1,23 atm και 4,92 atm.

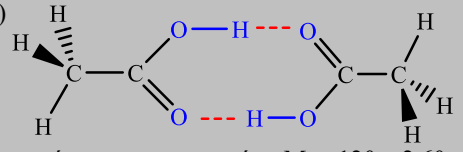
γ) Στο διάλυμα $Δ_2$, 1,5 L.

δ) 200 mL και 100 mL.

8.36. α) Το διάλυμα μηδενικής συγκέντρωσης (καθαρό νερό) είναι υποτονικό σε σχέση με το διάλυμα το εσωτερικό των κυττάρων με αποτέλεσμα να εισέρχεται νερό σε αυτά και τελικά την αύξηση της μάζας του δείγματος. Αντίθετα, το διάλυμα συγκέντρωσης 1 M είναι υπερτονικό σε σχέση με το διάλυμα το εσωτερικό των κυττάρων και η ροή του νερού να είναι αντίθετη οπότε η μάζα του δείγματος μειώνεται.

β) Προφανώς, υπάρχει μία συγκέντρωση ζάχαρης που να αντιστοιχεί σε ισοτονικό διάλυμα σε σχέση με το εσωτερικό των κυττάρων και οι ταχύτητες εισόδου - εξόδου νερού στα κύτταρα να εξισώνονται και η μεταβολή της μάζας να είναι 0. Η συγκέντρωση αυτή είναι 0,3 M.

8.37. α)



β) Από τον τύπο της ωσμωμετρίας, $M_r = 120 = 2 \cdot 60$ και επομένως βρίσκονται αποκλειστικά με τη μορφή διμερούς.

8.38. α) 4068.

β) Έστω x γλυκοζιτικές μονάδες. Θα ισχύει:

$180x - (x - 1) \cdot 18 = 4068$, $x = 25$.

8.39. 99% w/w.

8.40. α) i. Το x θα πρέπει να έχει μεγάλη τιμή ώστε το μη πολικό τμήμα της ανθρακικής αλυσίδας να είναι μεγάλο και το μόριο να εμφανίζεται τελικά μη πολικό παρά την ύπαρξη της −COOH που είναι πολικό τμήμα. Ως μη πολικό μόριο το παλμιτικό οξύ θα διαλύεται καλύτερα σε μη πολικούς διαλύτες, όπως ο CCl_4 και όχι σε πολικούς διαλύτες όπως το νερό καθώς «τα όμοια διαλύουν όμοια».

ii. Λόγω της −COOH το μόριο του αιθανικού οξέος εμφανίζεται πολικό και διαλύεται στο νερό που είναι πολικός διαλύτης. Παράλληλα σχηματίζει με το νερό δεσμούς υδρογόνου διευκολύνοντας έτσι το φαινόμενο της διάλυσης.

β) Υπολογίζουμε τη σχετική μοριακή μάζα του παλμιτικού οξέος ωσμωμετρικά:

$M_r = (m \cdot R \cdot T)/(Π \cdot V) = (2,56 \cdot 25)/(1,25 \cdot 0,2) = 256$

Από τον τύπο, $CH_3(CH_2)_xCOOH$, ισχύει:

$M_r = 15 + x \cdot 14 + 45 = 256$, $x \cdot 14 = 196$, $x = 14$.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 8

1. Α **2.** Δ **3.** Γ **4.** Α **5.** Β **6.** Δ

7. Γ. Η συγκέντρωση του τελικού διαλύματος (c_3) θα δίνεται από τη σχέση: $c \cdot V + 3c \cdot 2V = c_3 \cdot 3V$, $c_3 = 7c/3$. Για τις ωσμωτικές πιέσεις των δύο αρχικών και του τελικού διαλύματος, ισχύουν: $Π_1 = c \cdot R \cdot T$, $Π_2 = 3c \cdot R \cdot T$, $Π_3 = (7/3)c \cdot R \cdot T$

Από τις σχέσεις αυτές προκύπτει η σχέση (3).

8. Επιλογή Α. Τη στιγμή $t = 0$ μόρια νερού μετακινούνται και προς το υπερτονικό και προς το υποτονικό διάλυμα. Βέβαια, το φαινόμενο της ώσμωσης είναι από το υποτονικό προς το υπερτονικό διάλυμα και άρα η ταχύτητα μετακίνησης προς το υπερτονικό διάλυμα (αυτό με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση) θα είναι μεγαλύτερη. Επομένως, θα ισχύει: $υ_1 > υ_2 \neq 0$. Με την πάροδο του χρόνου αποκαθίσταται η ισορροπία της ώσμωσης στην οποία ισχύει: $υ_1 = υ_2$.

9. $M_r = 60$.

10. α) Το υπερτονικό διάλυμα θα πρέπει να είναι το διάλυμα στο διαμέρισμα Ι καθώς με τη μετακίνηση της μεμβράνης προς τα δεξιά μετακινείται νερό από το διαμέρισμα ΙΙ (υποτονικό διάλυμα) προς το διαμέρισμα Ι (υπερτονικό διάλυμα), ώστε τα δύο διαλύματα να αποκτήσουν τελικά τις ίδιες συγκεντρώσεις και να γίνουν ισοτονικά.

β) $M_r(B)/M_r(A) = 4$.

ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑ (3): ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ - ΩΣΜΩΣΗ

Θέμα Α

Α1. Γ. **Α2.** Α. **Α3.** Δ. **Α4.** Β. **Α5.** Γ.

Θέμα Β

Β1. α) Επιλογή 3.

β) Η ωσμωτική πίεση του διαλύματος στην αρχική θερμοκρασία δίνεται από τη σχέση: $Π_1 = c \cdot R \cdot 293$ και στην τελική θερμοκρασία από τη σχέση: $Π_2 = c \cdot R \cdot 313$. Ισχύει: $Π_2 = (313/293) \cdot Π_1$. Έτσι ισχύει $Π_2 > Π_1$ αλλά $Π_2 < 2Π_1$.

Β2. α) Επιλογή 1.

β) Από το φαινόμενο της ώσμωσης ξέρουμε ότι δια μέσω ημιπερατής μεμβράνης των κυττάρων του ματιού ρέει διαλύτης από το υποτονικό στο υπερτονικό, άρα εν προκειμένω για να ξεπρηστεί το μάτι θα ρέει κυτταρικό υγρό (διαλύτης) από το

εσωτερικό των κυττάρων προς το κολλύριο με το οποίο έρχεται σε επαφή.

Β3. Η NH_3 είναι πολύ διαλυτή στο νερό καθώς είναι πολική ουσία και διαλύεται στο νερό που είναι πολικός διαλύτης (τα όμοια διαλύουν όμοια). Παράλληλα η διάλυση διευκολύνεται καθώς σχηματίζει με το νερό δεσμούς υδρογόνου του τύπου O – H ⋯ N ή N – H ⋯ O. Η τριχλωραμίνη είναι πολύ λιγότερο πολικό μόριο καθώς η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ N και Cl είναι σχεδόν μηδέν και ο δεσμός N – Cl είναι πρακτικά μη πολικός. Έτσι δεν διαλύεται στο νερό που είναι πολικός διαλύτης. Παράλληλα, η τριχλωραμίνη δεν έχει δυνατότητα σχηματισμού υδρογόνου με το H_2O.

Β4. α) i. Αν το διάλυμα Β έρθει σε επαφή μέσω ημιπερατής μεμβράνης με το διάλυμα Α, το διάλυμα Β θα είναι υπερτονικό σε σχέση με το Α και επομένως το διάλυμα Β θα αραιωθεί με την είσοδο ποσότητας νερού μέσω της ημιπερατής μεμβράνης οπότε η συγκέντρωσή του θα μειώνεται μέχρι να σταματήσει το φαινόμενο της ώσμωσης.

ii. Αν το διάλυμα Β έρθει σε επαφή μέσω ημιπερατής μεμβράνης με το διάλυμα Γ, το διάλυμα Β θα είναι υποτονικό σε σχέση με το Γ και επομένως ποσότητα νερού εισρέει προς το διάλυμα Γ το οποίο και αραιώνεται. Αντίθετα, το διάλυμα Β θα συμπυκνωθεί με την αφαίρεση νερού ίσου όγκου.

β) Με την ανάμιξη των διαλυμάτων Α και Γ θα έχουμε: $0{,}1{\cdot}2V + 0{,}4{\cdot}V = c_{τελ}{\cdot}3V$, $c_{τελ} = 0{,}2$ M. Καθώς τα διαλύματα έχουν την ίδια θερμοκρασία, το διάλυμα Δ και το διάλυμα Β θα έχουν την ίδια ωσμωτική πίεση και επομένως θα είναι ισοτονικά.

Θέμα Γ

Γ1. α) Οι συγκεντρώσεις των δύο διαλυμάτων στα δύο διαμερίσματα είναι $c_A = c_B = 0{,}1$ M και οι δύο οπότε τα δύο διαλύματα είναι ισοτονικά. Έτσι, το νερό διαπερνάει την ημιπερατή μεμβράνη προς τις δύο κατευθύνσεις με την ίδια ταχύτητα.

β) Με την προσθήκη της επιπλέον ποσότητας γλυκόζης (έστω n mol) το διάλυμα στο διαμέρισμα Β γίνεται υπερτονικό και ποσότητα νερού μετατοπίζεται από το διαμέρισμα Α προς το διαμέρισμα Β και επομένως η μεμβράνη κινείται προς τα δεξιά. Αν S το εμβαδόν της βάσης του κυλίνδρου, τότε η αρχική ποσότητα της γλυκόζης στο διαμέρισμα Α θα είναι: $n_1 = 0{,}1{\cdot}V_A = 0{,}1{\cdot}S{\cdot}(x/3)$ και η ποσότητα της φρουκτόζης στο διαμέρισμα Β θα είναι: $n_2 = 0{,}1{\cdot}V_B = 0{,}1{\cdot}S{\cdot}(2x/3)$. Στη δεύτερη περίπτωση τα διαλύματα θα γίνουν πάλι ισοτονικά, θα αποκτήσουν, δηλαδή, πάλι την ίδια συγκέντρωση. Θα ισχύουν: $c'_1 = [0{,}1{\cdot}S{\cdot}(x/3) + n]/S{\cdot}(x/2)$ και $c'_2 = [0{,}1{\cdot}S{\cdot}(2x/3)]/S{\cdot}(x/2)$ και επομένως: $0{,}1{\cdot}S{\cdot}(x/3) + n = 0{,}1{\cdot}S{\cdot}(2x/3)$. Από την τελευταία εξίσωση, προκύπτει: $n = 0{,}1{\cdot}S{\cdot}(x/3) = (0{,}1/3){\cdot}V = 1$ mol, όπου $V = S{\cdot}x = 30$ L.

Γ2. Από την καταστατική εξίσωση των αερίων προκύπτει ότι η παγκόσμια σταθερά των (ιδανικών) αερίων έχει τιμή $R = (22{,}4/273) = 0{,}082$ L·atm/mol·K. Για το διάλυμα που δίνεται ισχύει ο νόμος της ωσμωτικής πίεσης, $Π = (n/V){\cdot}R{\cdot}T = 1$ atm (αν αντικαταστήσουμε τις τιμές).

Γ3. α) Το αλκάνιο Α.

β) Το αλκάνιο αυτό είναι διακλαδισμένο και δεν μπορεί να έχει μεγαλύτερο σημείο βρασμού από το αλκάνιο Γ (οκτάνιο). Πράγματι, το οκτάνιο έχει ευθύγραμμη αλυσίδα και οι δυνάμεις διασποράς είναι ισχυρότερες, οπότε θα παρουσιάζει και το μεγαλύτερο σημείο βρασμού από όλα τα ισομερή αλκάνια.

Γ4. Το διάλυμα NaCl 0,1 M παρουσιάζει μεγαλύτερη ωσμωτική πίεση σε σχέση με το διάλυμα $C_6H_{12}O_6$ 0,1 M καθόσον ως ιοντική ένωση διίσταται (πλήρως):

(M) $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$

0,1 M 0,1 M 0,1 M

Έτσι θα παρουσιάζει μεγαλύτερη αριθμό διαλυμένων σωματιδίων και επομένως μεγαλύτερη ωσμωτική πίεση που είναι προσθετική ιδιότητα. Αντίθετα η γλυκόζη σχηματίζει μοριακά διαλύματα.

Θέμα Δ

Δ1. α) i. Το x θα πρέπει να έχει μεγάλη τιμή ώστε το μη πολικό τμήμα της ανθρακικής αλυσίδας να είναι μεγάλο και το μόριο να εμφανίζεται τελικά μη πολικό παρά την ύπαρξη της −COOH που είναι πολικό τμήμα. Ως μη πολικό μόριο το παλμιτικό οξύ θα διαλύεται καλύτερα σε μη πολικούς διαλύτες, όπως ο CCl_4 και όχι σε πολικούς διαλύτες όπως το νερό καθώς «τα όμοια διαλύουν όμοια».

ii. Λόγω της −COOH το μόριο του αιθανικού οξέος εμφανίζεται πολικό και διαλύεται στο νερό που είναι πολικός διαλύτης. Παράλληλα σχηματίζει με το νερό δεσμούς υδρογόνου διευκολύνοντας έτσι το φαινόμενο της διάλυσης.

β) x = 14.

Δ2. $V_1/V_2 = 1{,}5$.

Δ3. 99% w/w.

9. ΘΕΡΜΟΧΗΜΕΙΑ

9.1. Δ. Η ενθαλπία (Η) ενός συστήματος είναι, γενικά, μη μετρήσιμο μέγεθος. Μόνο οι μεταβολές της ενθαλπίας (ΔΗ) μπορούν να μετρηθούν και στην περίπτωση που η μεταβολή γίνεται υπό σταθερή πίεση αντιστοιχεί στο ποσό θερμότητας που ανταλλάσσεται με το περιβάλλον.

9.2. Γ. Στις εξώθερμες αντιδράσεις ισχύει $ΔH < 0$ και επομένως $H_{προϊόντων} < H_{αντιδρώντων}$.

9.3. Β. Πράγματι (βλ. θεωρία) οι αντιδράσεις καύσης και οι αντιδράσεις εξουδετέρωσης είναι εξώθερμες.

9.4. Δ. Η αντίδραση Ι είναι αντίδραση καύσης, η αντίδραση ΙΙ είναι εξουδετέρωση, ενώ η μετατροπή $H_2O(g) \rightarrow H_2O(ℓ)$ είναι εξώθερμη καθώς η αντίστροφη απαιτεί ποσό θερμότητας για να πραγματοποιηθεί.

9.5. Δ. Δες στη θεωρία τον ορισμό της ενθαλπίας.

9.6. Α. Η μετατροπή είναι ενδόθερμη και απορροφά ποσό θερμότητας (από το νερό) για να πραγματοποιηθεί με αποτέλεσμα η θερμοκρασία του νερού να μειώνεται.

9.7. Γ. Πράγματι, η ενθαλπία είναι καταστατική ιδιότητα.

9.8. Β. Δες τη θεωρία για τον ορισμό της πρότυπης ενθαλπίας.

9.9. Β. Η μετατροπή είναι ενδόθερμη και η τελική κατάσταση (O_3) έχει μεγαλύτερη ενθαλπία από την αρχική (O_2) με αποτέλεσμα το O_2 είναι σταθερότερη μορφή από το O_3.

9.10. Γ. Η ενθαλπία (ΔΗ) μιας αντίδρασης ακολουθεί τους στοιχειομετρικούς υπολογισμούς. Έτσι, από τη θερμοχημική εξίσωση, $S(s) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$, $ΔH^o = −296{,}1$ kJ προκύπτει ότι για κάθε 1 mol S(s) που αντιδρά παράγεται ποσό θερμότητας ίσο με 296,1 kJ.

9.11. Α. Πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού μιας ένωσης είναι η μεταβολή της ενθαλπίας κατά το σχηματισμό 1 mol μιας ένωσης από τα συστατικά της στοιχεία, σε πρότυπη κατάσταση.

9.12. Επιλογή Δ. Η ενθαλπία σχηματισμού του $H_2O(ℓ)$ αντιστοιχεί στην εξίσωση, $H_2(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow H_2O(ℓ)$. Η ίδια

εξίσωση αντιστοιχεί και στην καύση του $H_2(g)$ και επομένως η πρότυπη ενθαλπία καύσης του $H_2(g)$ προς $H_2O(\ell)$ είναι ίση με $-286\ kJ\cdot mol^{-1}$.

9.13. Επιλογή Γ. Η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού της NH_3 αντιστοιχεί στο σχηματισμό 1 mol NH_3 από τα συστατικά της στοιχεία σε πρότυπη κατάσταση και επομένως ισούται με $-46\ kJ\cdot mol^{-1}$.

9.14. Επιλογή Δ. Η ΔH^o μιας οποιασδήποτε αντίδρασης μπορεί να υπολογιστεί από τις πρότυπες ενθαλπίες σχηματισμού των ενώσεων που μετέχουν στην αντίδραση με βάση την εξίσωση:

$\Delta H^o = \Sigma\Delta H_f^o$ (προϊόντων) $- \Sigma\Delta H_f^o$ (αντιδρώντων)

9.15. Γ. Σύμφωνα με το νόμο (αρχή) Lavoisier - Laplace η αντιστροφή μιας χημικής μεταττροπής έχει ως αποτέλεσμα η ενθαλπία να αλλάζει πρόσημο. Επίσης, ο υποδιπλασιασμό των συντελεστών υποδοπλασιάζει την ενθαλπία.

9.16. Β. Νόμος του Hess: Αντιστροφή της 2ης εξίσωσης και πρόσθεση.

9.17. Επιλογή Α. Ο γραφίτης αποτελεί την πρότυπη μορφή άνθρακα και επομένως η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού του είναι 0.

9.18. Γ. Νόμος του Hess: Αντιστροφή της 1ης και πρόσθεση.

9.19. Δ. Νόμος του Hess: Αντιστροφή και διπλασιασμός και των δύο αντιδράσεων και πρόσθεση.

9.20. Β. Σαν την πρόσθεση διανυσμάτων.

9.21. Επιλογή Β. Αν το οξύ είναι ασθενές παράλληλα με την εξουδετέρωση επέρχεται και ο πλήρης ιοντισμός που είναι ενδόθερμο φαινόμενο με αποτέλεσμα να εκλύεται μικρότερο ποσό θερμότητας και η ΔΗ που είναι αρνητική να έχει μεγαλύτερη αλγεβρική τιμή.

9.22. Επιλογή Γ. Η πρόταση 3 είναι λανθασμένη καθώς η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού του CO(g) είναι ίση με $-110\ kJ\cdot mol^{-1}$.

9.23. α) Λ, β) Λ, γ) Λ, δ) Σ, ε) Λ, στ) Σ, ζ) Σ, η) Σ, θ) Σ, ι) Λ.

9.24. α) Σ, β) Λ.

9.25. Α-α, Β-β, Γ-γ, Δ-ζ.

9.26. Νόμος (αρχή) Lavoisier - Laplace.

9.27. α) $\Delta H = -180 + 96 - 24 = -108$ kJ. β) 84 kJ.

9.28. α) Σωστή επιλογή 3. β) Το CH_3COOH είναι ασθενές οξύ και στο αρχικό υδατικό διάλυμά του έχει ιοντιστεί σε μικρό βαθμό. Με την εξουδετέρωση πρέπει όλη η ποσότητα του CH_3COOH να μετατραπεί πλήρως στο ιόν CH_3COO^-:

$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COO^-Na^+ + H_2O$

Καθώς ο ιοντισμός ενός ασθενούς οξέος θεωρείται ενδόθερμο φαινόμενο μέρος του παραγόμενου ποσού θερμότητας κατά την εξουδετέρωση χρησιμοποιείται για τον ιοντισμό του.

9.29. α) $C(s) + 1/2O_2(g) \rightarrow CO(g)$, $\Delta H = -111$ kJ.

β) $C(s) + 2H_2(g) \rightarrow CH_4$, $\Delta H = -75$ kJ.

9.30. $\Delta H = -204$ kJ.

9.31. Το νερό που έχει ψεκαστεί στα φυτά, το νερό παγώνει, σύμφωνα με τη μετατροπή: $H_2O(\ell) \rightarrow H_2O(s)$, η οποία είναι εξώθερμη με αποτέλεσμα να ελευθερώνεται θερμότητα στα φυτά. Με τον τρόπο αυτό μπορούν να αντέξουν σε χαμηλές θερμοκρασίες.

9.32. $6CH_4 + 3O_2 \rightarrow 6CO + 12H_2$, $\Delta H = -216$ kJ

$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$, $\Delta H = 216$ kJ

$7CH_4 + 3O_2 + H_2O \rightarrow 7CO + 15H_2$, $\Delta H = 0$ kJ

9.33. α) $-1560\ kJ\cdot mol^{-1}$, $-1411\ kJ\cdot mol^{-1}$, $-286\ kJ\cdot mol^{-1}$.

β) −137 kJ.

9.34. −1270 kJ.

9.35. α) $\Delta H_5 = 8$ kcal, β) $\Delta H_6 = 43$ kcal, γ) $\Delta H_7 = 35$ kcal.

9.36. α) i. $1{,}1\cdot10^6$ kJ. ii. 66 kg. β) $0{,}3\ g\cdot s^{-1}$.

9.37. α) 28,6 kJ. β) 57,2 kJ.

9.38. 2,5 L, 28,5 kJ.

9.39. α) −222 kJ. β) $-283\ kJ\cdot mol^{-1}$.

9.40. 5 kJ.

9.41. α) −900 kJ. β) 4 g.

9.42. α) 10%. β) 74,3 kJ.

9.43. α) 90 MJ. β) 4,5 kg.

9.44. α) Από 0,2 mol. β) 490 kJ. γ) $\Delta H_c = -1560$ kJ.

9.45. α) $\Delta H^o = -15$ kJ. β) Εκλύονται 75 kJ.

9.46. α) −1530 kJ. β) 306 kJ.

9.47. 30% w/w σε C.

9.48. α) Έστω x mol $H_2(g)$ και y mol $Cl_2(g)$ στο μίγμα. Ισχύει: $x + y = 11{,}2/22{,}4 = 0{,}5$ (1). Από την αντίδραση περισσεύουν $2{,}24/22{,}4 = 0{,}1$ mol $H_2(g)$. Από τον πίνακα της αντίδρασης προκύπτει: $x - y = 0{,}1$ (1). Από τις (1) και (2) προκύπτει: x = 0,3 mol και y = 0,2 mol και άρα η αναλογία mol είναι 3:2.

β) Από τη δεδομένη θερμοχημική εξίσωση προκύπτει ότι το ποσό θερμότητας που παράχθηκε είναι: $0{,}2\cdot44 = 8{,}8$ kcal.

γ) Από την 1η αντίδραση προέκυψαν 0,4 mol HCl από την εξουδετέρωση των οποίων παράχθηκαν 5,6 kcal. Επομένως, κατά την εξουδετέρωση 1 mol HCl θα παραγόταν 14 kcal. Άρα, $\Delta H = -14$ kcal.

9.49. α) −1079 kJ.

β) Έστω x mol N_2H_4 ($M_r = 32$) και x mol N_2O_4 ($M_r = 92$). $32x + 92x = 12{,}4$, x = 0,1 mol. Το N_2O_4 είναι σε περίσσεια και άρα αντιδρά όλη η ποσότητα της N_2H_4. Όταν αντιδράσουν 2 mol N_2H_4 εκλύονται 1079 kJ και επομένως τα 0,1 mol N_2H_4 θα ελευθερώσουν 53,95 kJ.

γ) 53,5 kJ.

9.50. Εξίσωση καύσης του $C_\nu H_{2\nu+2}$:

$C_\nu H_{2\nu+2} + (3\nu+1)/2O_2 \rightarrow \nu CO_2 + (\nu+1)H_2O$

Ισχύει: $\Delta H^o = \Sigma\Delta H_f$(προϊόντων) $- \Sigma\Delta H_f$(αντιδρώντων) και επομένως:

$-3200 = \nu\cdot(-400) + (\nu + 1)\cdot(-300) - (-600)$, $\nu = 5$ (C_5H_{12}).

9.51. α) 1 g H_2, 16 g O_2. β) 140,8 kJ.

9.52. α) Παρατηρούμε ότι παράγεται συνεχώς θερμότητα μέχρι την προσθήκη 0,2 mol B(s) ενώ στη συνέχεια δεν παράγεται επιπλέον ποσό θερμότητας. Άρα τα 0,2 mol B(s) αντιστοιχούν στη στοιχειομετρικά απαιτούμενη ποσότητα για την αντίδραση με τα 0,4 mol του Α που υπάρχουν στο διάλυμα. Άρα, λ = 2.

β) $\Delta H = -125$ kJ.

9.53. Στο μεγάλο αντιδραστήρα εκλύεται θερμότητα με ρυθμό $150\cdot0{,}05/3 = 2{,}5\ kJ\cdot min^{-1}$. Στο μικρό αντιδραστήρα απορροφάται θερμότητα με ρυθμό $0{,}8\cdot2{,}5 = 2\ kJ\cdot min^{-1}$. Άρα, το Z πρέπει να παράγεται με ρυθμό $2\cdot2/250 = 0{,}016\ mol\cdot min^{-1}$.

9.54. α) 9,6 L.

) $\Delta H = -580$ kJ.

9.55. λ = 3.

9.56. α) $\Delta H = -820$ kJ.

β) 4100 kJ.

9.57. α) Από τη θερμοχημική εξίσωση προκύπτει:

Όταν σχηματίζονται 2 mol $NH_3(g)$ εκλύονται 92 kJ

x = ; 0,2 mol 9,2 kJ

Επομένως, η μάζα της NH_3 (M_r = 17) που σχηματίστηκε θα είναι: 0,2·17 = 3,4 g.
β) Έστω x mol η ποσότητα του $N_2(g)$ και y mol του $H_2(g)$. Η συνολική ποσότητα σε mol του αερίου μίγματος θα είναι n = 11,2/22,4 = 0,5 mol και επομένως ισχύει: x + y = 0,5 (1).

(mol)	$N_2(g)$	+ $3H_2(g)$	→ $2NH_3(g)$
Αρχικά (t = 0)	x	y	—
Μεταβολές	–0,1	–0,3	0,2

1η περίπτωση: Έστω ότι αντιδρά όλη ποσότητα του $N_2(g)$. Θα ισχύει: x – 0,1 = 0, x = 0,1 mol, οπότε από την (1) προκύπτει y = 0,4 mol. Στην περίπτωση αυτή θα έχουμε περίσσεια $H_2(g)$ καθώς μετά το τέλος της αντίδρασης θα έχουν περισσέψει 0,4 – 0,3 = 0,1 mol $H_2(g)$.
2η περίπτωση: Έστω ότι αντιδρά όλη ποσότητα του $H_2(g)$. Θα ισχύει: y – 0,3 = 0, y = 0,3 mol, οπότε από την (1) προκύπτει x = 0,2 mol. Στην περίπτωση αυτή θα έχουμε περίσσεια $N_2(g)$ καθώς μετά το τέλος της αντίδρασης θα έχουν περισσέψει 0,2 – 0,1 = 0,1 mol $N_2(g)$.

9.58. α) 5/18. β) 23/5.

9.59. α) 0,04 mol και 0,01 mol. β) Ασθενή.

9.60. α) −1360 kJ·mol^{-1}, β) 6,8 mol, γ) C_2H_6O.

9.61. α) i. Ρυθμός παραγωγής του CO_2: 0,968 kg·min^{-1} = 968 g·min^{-1} = 968/44 = 22 mol·min^{-1}. Ο ρυθμός παραγωγής του CaO(s) σε mol·min^{-1} αντιστοιχεί και στο ρυθμό παραγωγής του $CO_2(g)$:
Ρυθμός παραγωγής ασβέστη, CaO(s) = 22 mol·min^{-1} = 22·56 = 1232 g·min^{-1} = 1,232 kg·min^{-1}.
ii. Στο διάστημα των 2 min σχηματίζονται 44 mol $CO_2(g)$ και επομένως το ποσό θερμότητας που απορροφάται στο διάστημα αυτό θα είναι: 44·180 = 7920 kJ.
β) i. Έστω n (mol) η ποσότητα του $CH_4(g)$ που πρέπει να καεί. Η ποσότητα αυτή αποδίδει ποσό θερμότητας n·900 kJ από τα οποία απορροφώνται τα 0,8·n·900 kJ. Θα πρέπει να ισχύει: 0,8·n·900 = 7920. Από την τελευταία εξίσωση προκύπτει: n = 11 mol $CH_4(g)$.
ii. Η ποσότητα $CO_2(g)$ από την όλη βιομηχανική δραστηριότητα για το χρονικό διάστημα Δt είναι 11 mol από την καύση του $CH_4(g)$ και 44 mol κατά το σχηματισμό του CaO(s), συνολικά 55 mol. Η ποσότητα αυτή αντιστοιχεί σε 55·44 = 2420 g ή 2,42 kg.

9.62. α) 80%. β) $3{,}15\cdot10^5$ kJ.

9.63 α) $2H_2O(g) \rightarrow 2H_2(g) + O_2$, ΔH = 484 kJ. β) Οι ενθαλπίες διαφέρουν γιατί διαφέρει η φυσική κατάσταση του H_2O. Μάλιστα, καθώς απαιτείται ενέργεια για την μετατροπή $H_2O(\ell) \rightarrow H_2O(g)$ η αντίδραση, $2H_2O(g) \rightarrow 2H_2(g) + O_2(g)$ θα είναι λιγότερο ενδόθερμη και επομένως θα έχει μικρότερη ενθαλπία (νόμος του Hess).

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 9

1. Β **2.** Γ **3.** Α **4.** Α **5.** Α
6. Γ. Η μετατροπή Γ αντιστοιχεί στον ιοντισμό ενός ατόμου Mg που είναι ενδόθερμη διαδικασία.
7. α) Αρνητικοί. Οι αντιδράσεις είναι αντιδράσεις καύσεις και επομένως εξώθερμες (ΔH < 0). β) Α-4, Β-2, Γ-1, Δ-3.
8. Το μεγαλύτερο ποσό θερμότητας εκλύεται στην (3).
9. Με βάση τις δοσμένες ενθαλπίες σχηματισμού προκύπτει: ΔH^0 = 120 kJ.
H_2NCONH_2 (M_r = 60). n = 6/60 = 0,1 mol. Απορροφώνται 12 kJ.
10. α) −622 kJ·mol^{-1} και −383 kJ·mol^{-1}. β) −334 kJ.
γ) i. 167 kJ, ii. 92 kJ.

ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑ (4): ΘΕΡΜΟΧΗΜΕΙΑ

Θέμα Α
Α1. Γ. **Α2.** Α. **Α3.** Α. **Α4.** Γ. **Α5.** α) Λ. β) Λ. γ) Σ. δ) Σ. ε) Σ.
Θέμα Β
Β1. Επιλογή Β. Στην αντίδραση 2 mol Fe_2O_3 με 1 mol Al, σύμφωνα με την εξίσωση: $Fe_2O_3 + 2Al \rightarrow 2Fe + Al_2O_3$, το Fe_2O_3 είναι σε περίσσεια καθώς το 1 mol Al απαιτεί για πλήρη αντίδραση 0,5 mol Fe_2O_3. Αν αντιδράσουν 2 mol Al ελευθερώνονται 850 kJ και επομένως αν αντιδράσει 1 mol Al θα ελευθερωθούν 425 kJ.
Β2. α) Επιλογή 1. β) Θεωρούμε τη μετατροπή, $CO(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$. Για την αντίδραση αυτή ισχύει:

$$\Delta H^o = \Delta H_f^o(CO_2(g)) - \Delta H_f^o(CO(g))$$

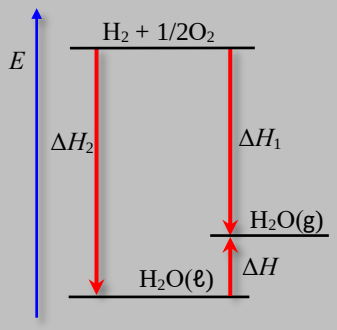
Επίσης ισχύουν:

$$\Delta H^o = \Delta H_c^o(CO(g)) \text{ και } \Delta H_f^o(CO_2(g)) = \Delta H_c^o(C_{\gamma\rho\alpha\phi.})$$

Από τις προηγούμενες σχέσεις προκύπτει η επιλογή (1).
Β3. α) −1560 kJ·mol^{-1}, −1411 kJ.mol^{-1}. β) −137 kJ.
Β4. α) Σωστή επιλογή 3.
β) Το CH_3COOH είναι ασθενές οξύ και στο αρχικό υδατικό διάλυμά του έχει ιοντιστεί σε μικρό βαθμό. Με την εξουδετέρωση πρέπει όλη η ποσότητα του CH_3COOH να μετατραπεί πλήρως στο ιόν CH_3COO^-:

$$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COO^-Na^+ + H_2O$$

Καθώς ο ιοντισμός ενός ασθενούς οξέος θεωρείται ενδόθερμο φαινόμενο μέρος του παραγόμενου ποσού θερμότητας κατά την εξουδετέρωση χρησιμοποιείται για τον ιοντισμό του.
Θέμα Γ
Γ1. α) −622 kJ·mol^{-1}, −383 kJ·mol^{-1}. β) −334 kJ. γ) i. 167 kJ. ii. 92 kJ.
Γ2. α) 0,5 mol N_2, 1,25 mol O_2 και 0,5 mol H_2O.
β) Εκλύονται 27,5 kJ.
Γ3. α) 16 g.
β) 0,4 mol SO_2 και 0,1 mol O_2 ή 0,2 mol SO_2 και 0,3 mol O_2.
Θέμα Δ
Δ1. α) i. 1,232 kg·min^{-1}. ii. 7920 kJ.
β) i. 11 mol $CH_4(g)$. ii. 2,42 kg.
Δ2. C_2H_2.
Δ3. Θα ισχύει: $|\Delta H_2| > |\Delta H_1|$. Αυτό συμβαίνει διότι η μετατροπή $H_2O(\ell) \rightarrow H_2O(g)$, $\Delta H > 0$ είναι ενδόθερμη καθώς απαιτείται θερμότητα για την μετατροπή του υγρού σε αέριο για την υπερνίκηση των διαμοριακών δυνάμεων. Έτσι, η μετατροπή, $H_2(g) + (1/2)O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$, θα είναι λιγότερο εξώθερμη. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συνοπτικά στο θερμοχημικό κύκλο που ακολουθεί.



10. ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ (1): ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ

10.1. Δ. Δες θεωρία για τα θέματα που σχετίζονται με τη χημική κινητική.

10.2. Α. Το ενεργοποιημένο σύμπλοκο είναι ένα σωματίδιο που σχηματίστηκε από τη σύγκρουση των αντιδρώντων με την κατάλληλη ενέργεια και το σωστό προσανατολισμό, ο οποίος να διευκολύνει την ταυτόχρονη σχάση των δεσμών στα αντιδρώντα και το σχηματισμό των δεσμών στα προϊόντα.

10.3. Α. Για να σχηματιστούν τα προϊόντα θα πρέπει να συγκρουστεί το άτομο του N του NO με το άτομο του O του N_2O.

10.4. Α. Η ενέργεια ενεργοποίησης είναι η ενέργεια που πρέπει να απορροφήσουν τα αντιδρώντα μόρια ώστε να σχηματιστεί το ενεργοποιημένο σύμπλοκο, ένα μεταβατικό σωματίδιο αλλά απαραίτητο για το σχηματισμό των προϊόντων. Κατά συνέπεια εμφανίζεται τόσο στις ενδόθερμες όσο και στις εξώθερμες αντιδράσεις.

10.5. Β. Η ενθαλπία (ΔH) αντιστοιχεί στη μεταβολή της ενέργειας από τα αντιδρώντα στα προϊόντα ενώ η ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) αντιστοιχεί στη μεταβολή ενέργειας από τα αντιδρώντα στο ενεργοποιημένο σύμπλοκο (στο μέγιστο της ενέργειας του συστήματος).

10.6. Β. Δες τη θεωρία μεταβατικής κατάστασης.

10.7. Δ. Θεωρητικά, η ενέργεια ενεργοποίησης παίρνει θετικές τιμές.

10.8. Γ. Η συγκέντρωση του Β ελαττώνεται με διπλάσιο ρυθμό από τη συγκέντρωση του Α καθώς το σώμα Β έχει διπλάσιο συντελεστή από το Α (το Α είναι σε περίσσεια και η συγκέντρωσή του στο τέλος της αντίδρασης δεν μηδενίζεται).

10.9. Α. Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα στην αρχή της αντίδρασης η [Α] μεταβάλλεται απότομα και έτσι η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης είναι μεγαλύτερη.

10.10. Β. Ο λόγος του ρυθμού μεταβολής της συγκέντρωσης του N_2O_4 (αρνητικός) προς το ρυθμό μεταβολής της συγκέντρωσης του NO_2 (θετικός) ακολουθεί την αναλογία των συντελεστών στην εξίσωση της αντίδρασης (με πρόσημο −).

10.11. Γ. Το Α είναι στερεό σώμα και θεωρούμε σταθερή τη συγκέντρωσή του.

10.12. Α. Η ταχύτητα κατανάλωσης του Α είναι 3πλάσια από την ταχύτητα κατανάλωσης του Β και επομένως το Α θα έχει 3πλάσιο συντελεστή από το Β. Η ταχύτητα σχηματισμού του Γ είναι 2πλάσια από την ταχύτητα κατανάλωσης του Β και άρα το Γ θα έχει 2πλάσιο συντελεστή από το Β.

10.13. Α. Θα είναι διπλάσιος γιατί το $NO_2Cl(g)$ έχει διπλάσιο συντελεστή από το $Cl_2(g)$.

10.14. α) Λ. Αυξάνεται η συγκέντρωση του προϊόντος αλλά ο ρυθμός με τον οποίο αυξάνεται μειώνεται.

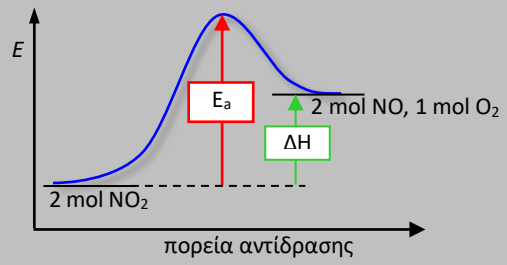
β) Λ. Γενικά, οι ταχύτητες των αντιδράσεων μειώνονται με την πάροδο του χρόνου καθώς μειώνονται οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και άρα μειώνεται ο ρυθμός των συγκρούσεων.

γ) Σ. Στην έκφραση της ταχύτητας της αντίδρασης εμφανίζεται και ένα κλάσμα 1/α, όπου α ο συντελεστής του σώματος, αντιδρώντος ή προϊόντος.

δ) Λ. Η ταχύτητα της αντίδρασης εξαρτάται από την ενέργεια ενεγοποίησης της αντίδρασης και όχι από την ενθαλπία της.

10.15. α) Ενδόθερμη, γιατί $\Delta H > 0$.

β)



γ) $\Delta H' = -115$ kJ, $E_a' = 264 - 115 = 149$ kJ.

δ) $\upsilon = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[NO]}{\Delta t} = \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}$

10.16. Σωστές είναι οι προτάσεις δ, ε.

10.17. α) Σωστή επιλογή η 3.

β) Τα $4{,}2\cdot10^5$ kg τσιμέντου περιέχουν $(2/3)\cdot4{,}2\cdot10^5$ kg $= 2{,}8\cdot10^8$ g = CaO(s) που αντιστοιχούν σε $5\cdot10^6$ mol CaO. Προκύπτουν παράλληλα $5\cdot10^6$ mol CO_2 που αντιστοιχούν σε $112\cdot10^6$ L = $1{,}12\cdot10^5$ m^3 $CO_2(g)$ ανά ημέρα.

10.18. α) Επιλογή ii.

β) Και στις δύο περιπτώσεις αντέδρασε η ίδια ποσότητα HCl καθώς μέχρι τη χρονική στιγμή t_1 παράχθηκε η ίδια ποσότητα H_2. Η μεταβολή [HCl] είναι διπλάσια στη δεύτερη περίπτωση λόγω μικρότερου όγκου του διαλύματος και άρα η ταχύτητα της αντίδρασης στη δεύτερη περίπτωση είναι διπλάσια.

10.19. α) $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g)$, $\Delta H < 0$. β) $\upsilon_2 = 2\upsilon_1$.

γ) Όλες οι αντιδράσεις απαιτούν αρχικά ενέργεια για να πραγματοποιηθούν (ενέργεια ενεργοποίησης). Αν δεν υπάρχει η ενέργεια αυτή η αντίδραση δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί. Ο σπινθήρας παρέχει αρχικά αυτή την ενέργεια ενώ στη συνέχεια παρέχεται από τη θερμότητα που εκλύεται.

10.20. α) $\lambda = \mu = 2$.

β) Μειώνεται, καθώς το άθροισμα των συντελεστών των αερίων αντιδρώντων είναι μεγαλύτερο από το συντελεστή του αερίου προϊόντος.

γ) α > β. Η ταχύτητα της αντίδρασης μειώνεται με το χρόνο επομένως ο ρυθμός παραγωγής θερμότητας μειώνεται με την πάροδο του χρόνου.

10.21. Σωστή επιλογή η Β. Ο στιγμιαίος ρυθμός μεταβολής της [Γ] τη χρονική στιγμή t_1 είναι $\upsilon_\Gamma = d[\Gamma]/dt$ = κλίση της εφαπτομένης ευθείας. Η ταχύτητα της αντίδρασης είναι $\upsilon = d[\Gamma]/2dt$ = εφφ/2.

10.22. α) Επιλογή 4. Η ποσότητα του Mg που αντέδρασε είναι διπλάσια στην περίπτωση του πειράματος IV και άρα αντιδρά διπλάσια ποσότητα HCl(aq). Έτσι, η μεταβολή της [HCl(aq)] είναι διπλάσια σε τετραπλάσιο όμως χρόνο. Επομένως, ο μέσος ρυθμός κατανάλωσης του HCl(aq) στο πείραμα IV είναι ο μισός σε σχέση με το ΙΙ με αποτέλεσμα η μέση ταχύτητα της αντίδρασης στο πείραμα IV να είναι η μισή σε σχέση με το ΙΙ.

10.23. 0,2 $M\cdot min^{-1}$.

10.24. α) i. 0,015 $M\cdot s^{-1}$. ii. $\upsilon(N_2O_5) = 0{,}03$ $M\cdot s^{-1}$, $\upsilon(NO_2) = 0{,}06$ $M\cdot s^{-1}$, $\upsilon(O_2) = 0{,}015$ $M\cdot s^{-1}$.

β) $[N_2O_5] = 0$, $[NO_2] = 1{,}2$ M, $[O_2] = 0{,}3$ M.

10.25. α) Η ποσότητα του $H_2(g)$ που εκλύεται στα 2 πρώτα λεπτά της αντίδρασης είναι $2\cdot0{,}05 = 0{,}1$ g $H_2(g)$ που αντιστοιχεί σε $0{,}1/2 = 0{,}05$ mol. Με βάση τη στοιχειομετρία της αντίδρασης προκύπτει ότι η ποσότητα του HCl(aq) που αντέδρασε είναι 0,1 mol. Η αρχική ποσότητα του HCl(aq) είναι $n = 2\cdot0{,}25 = 0{,}5$ mol. Άρα η ποσότητα του HCl(aq) που απέμεινε είναι $0{,}5 - 0{,}1 = 0{,}4$ mol που αντιστοιχεί σε συγκέντρωση $c = 0{,}4/0{,}25 = 1{,}6$ M.

β) 0,2 $M \cdot min^{-1}$.

10.26. α) t_1: 3, 4, 1 mol, t_2: 2, 3, 3 mol.

β) 0,2 $M \cdot s^{-1}$, $\upsilon_A = \upsilon_B = 0{,}2\ M \cdot s^{-1}$, $\upsilon_\Gamma = 0{,}4\ M \cdot s^{-1}$.

10.27. α) $[O_2] = 0{,}95$ M, $[NO] = 0{,}2$ M, $[H_2O] = 0{,}3$ M.

β) $\upsilon = 0{,}025\ M \cdot min^{-1}$.

γ) $\upsilon(NH_3) = 0{,}1\ M \cdot min^{-1}$, $\upsilon(O_2) = 0{,}125\ M \cdot min^{-1}$, $\upsilon(NO) = 0{,}1\ M \cdot min^{-1}$, $\upsilon(H_2O) = 0{,}15\ M \cdot min^{-1}$.

10.28. α) x = 3.

A(g)	+ 2B(g)	→ 3Γ(g)	+ Δ(g)
0,6	0,4		
–0,2	–0,4		
–	–	0,6	0,2
0,4	–	0,6	0,2

β) $\upsilon_A = 0{,}02\ M \cdot s^{-1}$, $\upsilon_B = 0{,}04\ M \cdot s^{-1}$, $\upsilon_\Gamma = 0{,}06\ M \cdot s^{-1}$, $\upsilon_\Delta = 0{,}02\ M \cdot s^{-1}$, $\upsilon = 0{,}02\ M \cdot s^{-1}$.

γ) $0{,}05\ M \cdot s^{-1}$.

10.29. α) $1{,}4 \cdot 10^{-3}\ M \cdot s^{-1}$.

β) $840\ J \cdot s^{-1}$.

γ) $0{,}672\ g \cdot s^{-1}$.

10.30. α) i. 4 mol. ii. $10^{-2}\ M \cdot s^{-1}$. iii. 2 M. β) i. $\upsilon = 0$, ii. [A] = 0, [B] = 2 M, [Γ] = 4 M.

10.31. $\upsilon = 5 \cdot 10^{-5}\ M \cdot s^{-1}$.

10.32. α) x = 0,2 mol.

β) $\upsilon_E = 2{,}5 \cdot 10^{-3}\ M \cdot s^{-1}$, $\upsilon = 1{,}25 \cdot 10^{-3}\ M \cdot s^{-1}$.

γ) $q_1 > q_2$. Με την πάροδο του χρόνου η ταχύτητα της αντίδρασης μειώνεται και επομένως ο ρυθμός παραγωγής θερμότητας μειώνεται επίσης.

10.33. α) $0{,}02\ M \cdot min^{-1}$. β) $500\ J \cdot min^{-1}$.

10.34. 100 mol $NaClO_3$(s).

10.35. Επιλογή Β. Ο ρυθμός κατανάλωσης του Α είναι το άθροισμα του ρυθμού παραγωγής του Β και του ρυθμού παραγωγής του Γ (ή του Δ).

10.36. α) i. $0{,}075\ M \cdot min^{-1}$. ii. Μειώνεται συνεχώς μέχρι να μηδενιστεί, καθώς η μείωση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων μειώνει την ταχύτητα της αντίδρασης (φαίνεται και από το διάγραμμα σύμφωνα με το οποίο μειώνεται ο ρυθμός παραγωγής του Γ(g) με την πάροδο του χρόνου και επομένως μειώνεται η ταχύτητα της αντίδρασης).

β) $0{,}04\ M \cdot min^{-1}$.

γ) $P_2/P_1 = 1{,}5$.

10.37. α) Στην απελευθέρωση του O_2(g) στην ατμόσφαιρα. Έτσι, καθώς η μάζα των αντιδρώντων είναι ίση με τη μάζα των προϊόντων, η μάζα της φιάλης θα μειωθεί.

β) Η μάζα του παραγόμενου O_2(g) από 0 έως 2 min είναι: 2228 – 2220 = 8 g που αντιστοιχεί σε 8/32 = 0,25 mol. Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης προκύπτει ότι η μεταβολή της ποσότητας του H_2O_2 είναι 0,5 mol και άρα η μεταβολή της συγκέντρωσης είναι 0,25 M. Ο μέσος ρυθμός διάσπασης του H_2O_2 από 0 έως 2 min θα είναι: $0{,}25/2 = 0{,}125\ M \cdot min^{-1}$.

γ) $\upsilon_1 > \upsilon_2$. Με την πάροδο του χρόνου η συγκέντρωση μειώνεται του αντιδρώντος και άρα μειώνεται και η ταχύτητα της αντίδρασης.

δ) Δεν θα υπήρχε μεταβολή της μάζας της φιάλης καθώς το O_2(g) δεν θα εκλυόταν στην ατμόσφαιρα.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 10

1. Δ **2.** Γ **3.** Δ **4.** Α **5.** Β **6.** Γ **7.** Α **8.** Β **9.** Α **10.** Δ **11.** Δ

12. α) Το διάγραμμα Β. β) Αν x mol η αρχική ποσότητα του Α(g) στο τέλος της αντίδρασης θα υπάρχουν x/2 mol Β(g) και x/2 mol Γ(s). Η πίεση μειώνεται με την πάροδο του χρόνου καθώς τα συνολικά mol των αερίων μειώνονται και μάλιστα στο τέλος της αντίδρασης τα mol του μοναδικού αερίου που υπάρχει στο δοχείο, του Β(g), είναι τα μισά σε σχέση με τα αρχικά mol του Α(g). Από την καταστατική πίεση των αερίων προκύπτει ότι στο τέλος της αντίδρασης η πίεση στο δοχείο θα είναι ίση με $P_0/2$. Επίσης, η μείωση της πίεσης δεν θα έχει σταθερό ρυθμό, καθώς η ταχύτητα της αντίδρασης μειώνεται με το χρόνο. Έτσι, στην αρχή η μεταβολή της πίεσης θα είναι μεγαλύτερη, στη συνέχεια μικρότερη μέχρι να σταθεροποιηθεί στο τέλος της αντίδρασης στην τελική τιμή $P_0/2$.

13. Η NH_3 που έχει διασπαστεί είναι $(20/100) \cdot 0{,}2 = 0{,}04$ mol. Επομένως:

$$\upsilon = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\frac{0{,}04}{}}{\frac{0{,}5}{10}} = 4 \cdot 10^{-3}\ M \cdot s^{-1}$$

$\upsilon(NH_3) = 2\upsilon = 8 \cdot 10^{-3}\ M \cdot s^{-1}$

14. α) x = 4 mol.

β) $\upsilon = 0{,}01\ M \cdot s^{-1}$, $\upsilon(CO) = 0{,}02\ M \cdot s^{-1}$, $\upsilon(O_2) = 0{,}01\ M \cdot s^{-1}$, $\upsilon(CO_2) = 0{,}02\ M \cdot s^{-1}$.

γ) Όχι, γιατί δεν έχει μηδενιστεί η ποσότητα ενός αντιδρώντος.

δ) Έχει ολοκληρωθεί γιατί έχει μηδενιστεί η ποσότητα του CO και επομένως $\upsilon = 0$.

ε) Μειώνεται.

11. ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ (2): ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ

11.1. Δ. Δες θεωρία για τους παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης. Η ταχύτητα εξαρτάται φυσικά και από τη φύση των αντιδρώντων καθώς άλλες αντιδράσεις είναι αργές και άλλες γρήγορες.

11.2. Δ. Η πίεση δεν επηρεάζει την ταχύτητα της αντίδρασης καθώς δεν υπάρχουν αέρια αντιδρώντα.

11.3. Δ. Η ταχύτητα μιας αντίδρασης αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας λόγω της αύξησης του ρυθμού των αποτελεσματικών συγκρούσεων.

11.4. Γ. Με την αύξηση της θερμοκρασίας μεγαλύτερο ποσοστό μορίων ξεπερνά το φράγμα της ενέργειας ενεργοποίησης και έτσι μεγαλύτερο ποσοστό των μορίων μπορεί να δώσει αποτελεσματικές συγκρούσεις.

11.5. Α. Η μεταβολή της πίεσης επηρεάζει την ταχύτητα της αντίδρασης στην οποία συμμετέχουν αέρια αντιδρώντα καθώς αυτή επηρεάζει τη συγκέντρωση του αερίου αντιδρώντος και άρα και την ταχύτητα της αντίδρασης.

11.6. Β. Κατά τη διάρκεια μιας αντίδρασης ελαττώνονται οι συγκεντρώσεις αντιδρώντων με αποτέλεσμα τη μείωση του ρυθμού των συγκρούσεων άρα και των αποτελεσματικών.

11.7. Δ. Η αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα της αύξηση της κινητικής ενέργειας των αντιδρώντων αλλά και των προϊόντων. Λόγω της αύξησης της κινητικής ενέργειας των αντιδρώντων έχουμε αύξηση του ρυθμού των αποτελεσματικών συγκρούσεων.

11.8. Γ. Με την αύξηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων επέρχεται αύξηση του ρυθμού των συγκρούσεων μεταξύ των αντιδρώντων μορίων, άρα και αύξηση του ρυθμού των αποτελεσματικών συγκρούσεων.

11.9. Β. Με την προσθήκη επιπλέον ποσότητας N_2 επέρχεται αύξηση της συγκέντρωσης του αντιδρώντος αυτού άρα και αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης.

11.10. Δ. Η μεταβολή της πίεσης παίζει ρόλο στην ταχύτητα μιας αντίδρασης μόνο αν υπάρχουν αέρια αντιδρώντα.

11.11. Α. Η συγκέντρωση των προϊόντων δεν παίζει ρόλο στην ταχύτητα μιας αντίδρασης.

11.12. Β. Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την ταχύτητα μιας αντίδρασης. Επίσης, η μείωση στον όγκο έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης των αερίων αντιδρώντων και τελικά την αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης.

11.13. Το διάγραμμα Α. Με την αύξηση της θερμοκρασίας οι καμπύλες μετατοπίζονται προς τα δεξιά με παράλληλη μείωση του μεγίστου ώστε το εμβαδόν κάτω από τις δύο καμπύλες να είναι το ίδιο.

11.14. Το διάγραμμα 1. Καθώς το HCl είναι σε περίσσεια η ποσότητα του προϊόντος θα καθορίζεται από την ποσότητα του Mg που είναι η ίδια. Καθώς όμως η συγκέντρωση του HCl είναι μεγαλύτερη στο 2ο πείραμα η αντίδραση θα ολοκληρώνεται ταχύτερα και η καμπύλη θα είναι πιο απότομη.

11.15. Β. Η ταχύτητα μιας αντίδρασης αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας είτε είναι ενδόθερμη είτε είναι εξώθερμη.

11.16. Α. Η αύξηση της επιφάνειας επαφής σε ένα στερεό αντιδρών αυξάνει το ρυθμό των συγκρούσεων, άρα και των αποτελεσματικών.

11.17. Β. Αν στους 20°C η αρχική ταχύτητα είναι υ, στους στους 30°C θα είναι 2υ, στους στους 40°C θα είναι 4υ και στους στους 50°C θα είναι 8υ.

11.18. Γ. Η παρουσία ενός καταλύτη δίνει έναν άλλο μηχανισμό στην αντίδραση χωρίς αλλαγές στην ενθαλπία των αντιδρώντων και των προϊόντων. Όμως, μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης και έτσι αυξάνει την ταχύτητά της.

11.19. Δ. Βλ. θεωρία για τους καταλύτες.

11.20. Α. Η χαμηλότερη θερμοκρασία και η παρεμπόδιση των ακτινοβολιών επιβραδύνει την ταχύτητα διάσπασης.

11.21. Δ. Ομογενής κατάλυση: Τα αντιδρώντα και ο καταλύτης στην ίδια φάση.

11.22. Α. Η παρουσία καταλύτη μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης.

11.23. Γ. Η κατάλυση χαρακτηρίζεται ως αυτοκατάλυση. Με την 1η αντίδραση έχει ήδη παραχθεί ο καταλύτης της αντίδρασης (ιόντα Mn^{2+}) οπότε στη συνέχεια γίνεται ταχύτερα.

11.24. Α. Το δηλητήριο καταλύτη απενεργοποιεί τον καταλύτη με αποτέλεσμα η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης να αυξάνεται.

11.25. Α. Το Cl(g) αντιδρά στο 1ο στάδιο της αντίδρασης αλλά αναγεννάται στο 2ο και επομένως είναι ο καταλύτης της αντίδρασης

11.26. α) Σ. Με τη μείωση της θερμοκρασίας η ταχύτητα των αντιδράσεων μειώνεται.

β) Λ. Με την εισαγωγή της ποσότητας του HCl υπό σταθερή πίεση θα πρέπει να αυξηθεί ο όγκος του δοχείου, οπότε μειώνονται οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και επομένως η πίεση μειώνεται.

γ) Λ. Θα αυξηθεί κατά 2^{10} φορές.

δ) Λ. Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την ταχύτητα της αντίδρασης λόγω αύξησης του ρυθμού των αποτελεσματικών συγκρούσεων.

11.27. Διάγραμμα Δ. Στο διάγραμμα αυτό παρατηρούμε ότι η ταχύτητα διπλασιάζεται κάθε φορά που η θερμοκρασία αυξάνεται κατά 10ºC.

Π. Κονδύλης, Π. Λατζώνης, Χημεία Γ΄ Λυκείου, τεύχος Γ1.

11.28. α) Λ. Η αύξηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων αυξάνει την ταχύτητα της αντίδρασης.

β) Σ. Αυξάνεται η επιφάνεια επαφής του στερεού.

γ) Λ. Δεν υπάρχει αέριο αντιδρών.

11.29. α) Αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης, λόγω αύξησης του ρυθμού των συγκρούσεων.

β) Μείωση της ταχύτητας της αντίδρασης, λόγω μείωσης του ρυθμού των αποτελεσματικών συγκρούσεων.

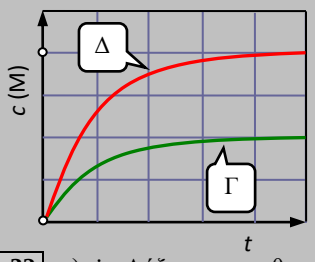
γ) Καμία μεταβολή. Η διαλυμένη μορφή του NaI δεν σχετίζεται με τη μορφή των κόκκων του στερεού.

11.30. Επιλογή Γ. Η ταχύτητα της αντίδρασης είναι στην αρχή μικρή καθώς δεν έχει σχηματιστεί επαρκής ποσότητα καταλύτη. Στη συνέχεια η ταχύτητα αυξάνεται καθώς ένα από τα προϊόντα λειτουργεί ως καταλύτης. Προς το τέλος της αντίδρασης η ταχύτητα μειώνεται φυσιολογικά καθώς μειώνονται οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων σωμάτων.

11.31. α) Η καμπύλη Ι αντιστοιχεί στο Α και η καμπύλη ΙΙ στο Β.

β) Οι δύο καμπύλες θα είναι πιο απότομες αλλά θα καταλήγουν στις ίδιες τελικές συγκεντρώσεις.

γ)



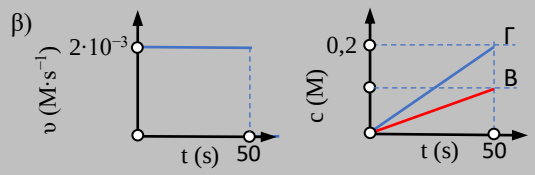
11.32. α) i. Αύξηση της θερμοκρασίας, ii. αύξηση της συγκέντρωσης του HCl, iii. αύξηση της επιφάνειας επαφής του $CaCO_3(s)$ (πιο λεπτόκοκκο).

β) i. Ι-3, ΙΙ-1, ΙΙΙ-2. ii. Στην περίπτωση Ι έχουμε τη μεγαλύτερη ταχύτητα ενώ η συνολική ποσότητα του $CO_2(g)$ είναι 0,001x. Στη περίπτωση ΙΙ η ταχύτητα της αντίδρασης είναι μικρότερη γιατί έχουμε μικρότερη συγκέντρωση HCl και η ποσότητα του $CO_2(g)$ είναι μικρότερη (0,0005x). Στη περίπτωση ΙΙΙ η ταχύτητα της αντίδρασης είναι μικρότερη σε σχέση με την περίπτωση Ι αλλά η ποσότητα του $CO_2(g)$ είναι ίδια (0,001x).

11.33. i. Β. ii. Στο δοχείο Β έχουμε μεγαλύτερη συγκέντρωση H_2, οπότε η ταχύτητα είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα στο Α. Το δοχείο Γ έχει μεγαλύτερο όγκο, οπότε οι συγκεντρώσεις του H_2 και του I_2 είναι μικρότερες και άρα η ταχύτητα είναι μικρότερη από την ταχύτητα στο Α. Στο δοχείο Δ έχουμε μικρότερη θερμοκρασία, οπότε η ταχύτητα είναι μικρότερη από την ταχύτητα στο Α.

11.34. i. Η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας λόγω της αύξησης του ρυθμού των αποτελεσματικών συγκρούσεων και επομένως η ποσότητα της γλυκόζης μετά από συγκεκριμένο χρονικό διάστημα αυξάνεται.
ii. Με την αύξηση της θερμοκρασίας (ενδεικτικά πάνω από τους 50ºC) η λειτουργία των ενζύμων απενεργοποιείται λόγω καταστροφής της δομής τους. Έτσι παρά την αύξηση της θερμοκρασίας η ταχύτητα της αντίδρασης μειώνεται και επομένως η ποσότητα της παραγόμενης γλυκόζης στο ίδιο χρονικό διάστημα μειώνεται.

11.35. α) Με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται ο αριθμός των αποτελεσματικών συγκρούσεων.
β) Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την ταχύτητα της αντίδρασης και επομένως αυξάνει την ένταση του φωτός. Καθώς όμως η αύξηση της ταχύτητας έχει ως αποτέλεσμα την συντομότερη ολοκλήρωση της αντίδρασης, η διάρκεια λειτουργίας μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.
11.36. α) Η αντίδραση έχει μεγάλη ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) και η κινητική ενέργεια της σύγκρουσης είναι πολύ δύσκολο να την ξεπεράσει.
β) i. Το $HCOOH_2^+$ (σχηματίζεται στο 1ο στάδιο) και το HCO^+ (σχηματίζεται στο 2ο στάδιο. ii. Το H^+ (από το θειικό οξύ). Καταναλώνεται στο 1ο στάδιο και αναγεννάται στο 3ο.
11.37. α) Θα αυξηθεί, λόγω της αύξησης της συγκέντρωσης του αντιδρώντος.
β) Ετερογενής.
γ) Θεωρία της προσρόφησης.
11.38. α) [Α] = [Β] = [Δ] = 0,025 Μ.
β) $5 \cdot 10^{-5}$ $M \cdot s^{-1}$.
γ) Μικρότερη. Σε μεγαλύτερη θερμοκρασία η ταχύτητα της αντίδρασης είναι μεγαλύτερη και επομένως η [Α] μειώνεται ταχύτερα.
11.39. α) i. Ο ρυθμός μείωσης της [Α] είναι σταθερός με την πάροδο του χρόνου. $\upsilon = 2 \cdot 10^{-3}$ $M \cdot s^{-1}$, ii. $[B]_{τελ} = 0,1$ Μ, $[Γ]_{τελ} = 0,2$ Μ. iii. Ετερογενής κατάλυση.



11.40. α) Καθώς το $CaCO_3(s)$ είναι σε περίσσεια, η ποσότητα του $CO_2(g)$ θα καθορίζεται από την ποσότητα του HCl που είναι η ίδια σε όλες τις περιπτώσεις (0,05 mol).
β) Στα πειράματα 2 και 6 αλλάζει μόνο η συγκέντρωση του HCl ενώ η επιφάνεια επαφής του στερεού και η θερμοκρασία δεν μεταβάλλονται.
γ) Στο πείραμα 4 (μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής, μεγαλύτερη συγκέντρωση HCl, μεγαλύτερη θερμοκρασία).

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 11

1. Ε. **2.** Δ. **3.** Α. **4.** Δ. **5.** Α. **6.** Α. **7.** Δ. **8.** Γ. **9.** Β. **10.** Δ. **11.** Δ.
12. α) i. Εξώθερμη ($\Delta H < 0$). ii. Το διάνυσμα (1).
iii. Ετερογενής. iv. Θεωρία της προσρόφησης.
β) i. Ίδια. ii. Ίδιες. iii. Μειώνεται. iv. Ίδιες. v. Μειώνεται. vi. Αυξάνεται.
13. Επιλογή 2. Με την προσθήκη διαλύματος H_2O_2 0,1 Μ η συνολική ποσότητα του H_2O_2 αυξάνεται και επομένως αυξάνεται ο συνολικός όγκος του O_2 που παράγεται όπως παρατηρούμε στην καμπύλη Υ. Παράλληλα, η συγκέντρωση του διαλύματος μειώνεται καθώς προσθέτουμε διάλυμα μικρότερης συγκέντρωσης. Έτσι, η ταχύτητα της αντίδρασης μειώνεται και ολοκληρώνεται σε μεγαλύτερο χρονικό διάστημα.
14. α) Ο καταλύτης επιταχύνει την αντίδραση και σχηματίζεται $O_2(g)$. Με την πάροδο του χρόνου η ταχύτητα ης αντίδρασης μειώνεται και άρα και ο σχηματισμός φυσαλίδων.
β) Με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται η ταχύτητα της αντίδρασης και επομένως ο σχηματισμός φυσαλίδων επιταχύνεται.
γ) Με το ψήσιμο της πατάτας το ένζυμο καταστρέφεται και η δράση του απενεργοποιείται.
15. Ορισμένες χημικές αντιδράσεις επηρεάζονται από την επίδραση ακτινοβολιών. Οι ακτινοβολίες στις περιπτώσεις αυτές προκαλούν μοριακές μεταβολές στα αντιδρώντα (π.χ. διασπούν πιο εύκολα τους δεσμούς σε αντιδρώντα μόρια) με αποτέλεσμα να αλλάζει ο μηχανισμός της αντίδρασης και τελικά να αυξάνεται η ταχύτητα της αντίδρασης.

12. ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ (3): ΝΟΜΟΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ

12.1. Β. Η σταθερά ταχύτητας (k) δεν εξαρτάται από συγκεντρώσεις αλλά αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.
12.2. Γ. Δεν γνωρίζουμε αν είναι απλή ή όχι.
12.3. Β. Η τάξη της αντίδρασης είναι 1 + 1 = 2, αλλά μπορεί να υπάρχει και άλλο αντιδρών π.χ. στερεό το οποίο δεν εμφανίζεται στο νόμο ταχύτητας της αντίδρασης.
12.4. Δ. Με την πάροδο του χρόνου οι συγκεντρώσεις των δύο αντιδρώντων μειώνονται και επομένως μειώνεται και η ταχύτητα της αντίδρασης.
12.5. Δ. Η σταθερά ταχύτητας (*k*) δεν εξαρτάται από συγκεντρώσεις των αντιδρώντων.
12.6. Β. Τα στερεά δεν εμφανίζονται στο νόμο ταχύτητας της αντίδρασης (θεωρούμε ότι έχουν σταθερή συγκέντρωση).
12.7. Δ. Παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση του αντιδρώντος μειώνεται γραμμικά με το χρόνο και επομένως η ταχύτητα της αντίδρασης είναι σταθερή.
12.8. Β. Σε σχέση με το δοχείο Α, στο δοχείο Β η [Χ] είναι η ίδια΄ενώ η [Υ] έχει διπλασιαστεί. Σε σχέση με το δοχείο Α, στο δοχείο Γ και οι δύο συγκεντρώσεις των αντιδρώντων έχουν διπλασιαστεί. Αντικαθιστούμε στο νόμο ταχύτητας της αντίδρασης (ίδια *k*) και διαιρούμε κατά μέλη.
12.9. Γ. Δες θεωρία: Μηχανισμός αντίδρασης.
12.10. Α. Από τη μονάδα της σταθεράς ταχύτητας (s^{-1}) συμπεραίνουμε ότι η αντίδραση είναι 1ης τάξης.
12.11. Γ. Αν η πίεση τριπλασιαστεί, οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων θα τριπλασιαστούν καθώς ο όγκος θα υποτριπλασιαστεί. Από το νόμο ταχύτητας της αντίδρασης βλέπουμε ότι η ταχύτητα θα εννεαπλασιαστεί.
12.12. Β. Από το νόμο ταχύτητας της αντίδρασης βλέπουμε ότι ο διπλασιασμός της [Α] έχει ως αποτέλεσμα 4πλασιασμό της ταχύτητας της αντίδρασης.
12.13. Δ. Η απλή αντίδραση γίνεται σε ένα στάδιο και επομένως δεν υπάρχει καθοριστικό στάδιο.
12.14. Β. Η σταθερά ταχύτητας μιας αντίδρασης 2ης τάξης έχει μονάδα το $M^{-1} \cdot s^{-1}$.
12.15. Β. Με την αύξηση της θερμοκρασίας η σταθερά *k* αυξάνεται και επομένως αυξάνεται η κλίση της ευθείας.
12.16. Β. Ο νόμος ταχύτητας μιας αντίδρασης ακολουθεί (υπό προϋποθέσεις) το νόμο ταχύτητας του πιο αργού σταδίου της αντίδρασης.
12.17. α) Λ, β) Σ, γ) Λ, δ) Σ. ε) Λ. ζ) Σ.
12.18. α) Α-δ-4, Β-β-3, Γ-γ-2, Δ-α-1. β) Πολύπλοκης. μορφής.
12.19. α) Επιλογή Α. β) Ο νόμος ταχύτητας της αντίδρασης είναι: $\upsilon = k \cdot [A]^2$. Τη χρονική στιγμή $t = 0$ ισχύει: $\upsilon_0 = k \cdot [A]_0^2$,

ενώ τη χρονική στιγμή $t = 50$ s, ισχύει: $\upsilon_1 = k\cdot[A]_1^2$ (η σταθερά ταχύτητας k δεν μεταβάλλεται καθώς η θερμοκρασία της αντίδρασης είναι σταθερή). Επομένως, ισχύει:

$$\frac{\upsilon_0}{\upsilon_1} = \frac{1}{4} = \frac{[A]_0^2}{[A]_1^2},\ [A]_1 = \frac{[A]_0}{2}$$

12.20. Επιλογή η 2. Ο νόμος ταχύτητας της αντίδρασης είναι $\upsilon = k\cdot[A]$ και η [A] μεταβάλλεται με το χρόνο σύμφωνα με το διάγραμμα ΙΙΙ. Δηλαδή, η ταχύτητα της αντίδρασης είναι μέγιστη στην αρχή και μειώνεται στη συνέχεια λόγω της βαθμιαίας μείωσης της [A]. Αν η ταχύτητα της αντίδρασης ήταν σταθερή η αντίδραση θα ήταν μηδενικής τάξης.

12.21. α) Η αντίδραση X(g) → A(g) είναι ενδόθερμη και η αντίδραση X(g) → B(g) εξώθερμη.

β) i. Η αντίδραση X(g) → A(g) έχει μεγαλύτερη ενέργεια ενεργοποίησης από την αντίδραση X(g) → B(g) και επομένως η 1η αντίδραση έχει μικρότερη ταχύτητα. ii. $k_1 < k_2$, s^{-1}.

12.22. α) Ο νόμος ταχύτητας είναι $\upsilon = k\cdot[C_{12}H_{22}O_{11}]$.

β) i. καμία μεταβολή, ii. αύξηση, iii. αύξηση.

γ) Θα μειωθεί.

12.23. Έστω ότι η αντίδραση είναι απλή και επομένως ο νόμος ταχύτητας είναι $\upsilon = k\cdot[A]\cdot[B]^2$ (χρονική στιγμή t_1). Άρα, τη χρονική στιγμή t_2 κατά την οποία οι συγκεντρώσεις των δύο αντιδρώντων έχουν υποδιπλασιαστεί θα πρέπει: $\upsilon/4 = k\cdot[A]\cdot[B]^2/8$, που δεν ισχύει. Άρα, η αντίδραση δεν είναι απλή.

12.24. α) $4HBr(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g) + 2Br_2(g)$. Δεν είναι πιθανή η σύγκρουση 5 αντιδρώντων σωματιδίων μαζί.

β) i. Το πιο αργό στάδιο (το 1ο). ii. $\upsilon = k\cdot[HBr]\cdot[O_2]$, 2ης τάξης. Ο νόμος ταχύτητας της όλης αντίδρασης αντιστοιχεί στο πιο αργό στάδιο (καθοριστικό στάδιο).

12.25. α) $\upsilon = k\cdot[B]$, πρώτης τάξης.

β) μονάδες ταχύτητας: $mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$, μονάδες k: s^{-1}.

γ) i. Θα αυξηθεί, ii. θα μειωθεί λόγω μείωσης της [B].

12.26. α) $\upsilon = k\cdot[NO_2]^2\cdot[H_2]$, τρίτης τάξης.

β) $L^2\cdot mol^{-2}\cdot s^{-1}$.

γ) 4 φορές, δ) 12 φορές.

12.27. α) $OH^- + HOI \rightarrow H_2O + OI^-$.

β) Το HOCl, το OH^- και το HOI.

12.28. α) $2N_2O(g) \rightarrow 2N_2(g) + O_2(g)$.

β) Το 1ο (καθοριστικό στάδιο, το πιο αργό).

γ) Ενδιάμεσο: O(g). Καταλύτης: Δεν υπάρχει.

12.29. α) $\upsilon = k\cdot[NO_2]^2$, 2ης τάξης.

β) Στάδιο 1: $NO_2(g) + NO_2(g) \rightarrow NO_3(g) + NO(g)$ αργό στάδιο
Στάδιο 2: $CO(g) + NO_3(g) \rightarrow CO_2(g) + NO_2(g)$ γρήγορο στάδιο

12.30. 3ης τάξης, $5{,}76\cdot10^{-4}\ M^{-2}\cdot s^{-1}$.

12.31. α) $\upsilon = k\cdot[H_2O_2]\cdot[I^-]$, δεύτερης τάξης.

β) $1{,}15\cdot10^{-2}\ M^{-1}\cdot s^{-1}$.

γ) $2{,}3\cdot10^{-6}\ M\cdot s^{-1}$.

12.32. α) $\upsilon = k\cdot[NO]^2\cdot[H_2]$, ο νόμος ταχύτητας καθορίζεται από το αργό στάδιο.

β) i. [NO] = 0,1 M, $[H_2]$ = 0,05 M, $[N_2]$ = 0,05M, $[H_2O]$ = 0,1 M, ii. $2\cdot10^{-3}\ M\cdot s^{-1}$.

12.33. α) i. $\upsilon_1(N_2O_5) = 2\upsilon_1 = 5{,}4\cdot10^{-4}\ M\cdot s^{-1}$. ii. $\upsilon_2(NO_2) = 4\upsilon_2 = 5{,}4\cdot10^{-4}\ M\cdot s^{-1}$.

β) $\upsilon = k\cdot[N_2O_5]$, 1ης τάξης, k σε s^{-1}.

12.34. α) $2\cdot10^{-4}\ L^2\cdot mol^{-2}\cdot s^{-1}$. β) $4\cdot10^{-4}\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$.

γ) 0 (τέλος της αντίδρασης).

12.35. α) $0{,}01\ L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$.

β) i. $1{,}2\cdot10^{-3}\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$, $2{,}4\cdot10^{-3}\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$.
ii. $1{,}67\cdot10^{-3}\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$, iii. 20 kJ.

γ) $4\cdot10^{-4}\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$.

12.36. α) 2ης τάξης.

β) $0{,}15\ L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$.

12.37. α) $8\cdot10^{-4}\ L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$.

β) 0,1 M, 0, 0,05 M, 0,15 M.

12.38. α) $0{,}05\ L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$.

β) i. $0{,}8\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$, ii. 4, 4, 8 mol, iii. 280 kJ.

12.39. α) Το 1ο στάδιο που έχει πολύ μεγαλύτερη ενέργεια ενεργοποίησης ($E_{a1} > E_{a2}$).

β) $\upsilon = k\cdot[HCl]\cdot[CH_2{=}CH_2]$, 2ης τάξης. Το αργό στάδιο καθορίζει την ταχύτητα της όλης αντίδρασης.

γ) Εξώθερμη, $\Delta H < 0$ (δες το διάγραμμα).

12.40. $\upsilon = k\cdot[CHCl_3]\cdot[Cl_2]^{1/2}$, τάξη αντίδρασης 1,5, k = 3,5 $M^{-1/2}\cdot s^{-1}$.

12.41. α) $\upsilon = k = 2{,}0\cdot10^{-2}\ mol\cdot L^{-1}\cdot h^{-1}$, μηδενικής τάξης.

β) $-\Delta[C_2H_5OH] = k\cdot t$, t = 2,2 h.

12.42. Επιλογή Β.

Ο ρυθμός κατανάλωσης του Α είναι το άθροισμα του ρυθμού κατανάλωσης του Α στην 1η και τη 2η αντίδραση.

12.43. α) 3ης τάξης. β) $k = 6\cdot10^8\ M^{-2}\cdot s^{-1}$.

12.44. Επιλογή Β. Από το δεύτερο στο τρίτο διάγραμμα έχει διπλασιαστεί η συγκέντρωση του Β (χωρίς μεταβολή στη συγκέντρωση του Α) και παράλληλα έχει διπλασιαστεί ο αριθμός των αποτελεσματικών συγκρούσεων (διπλασιασμός της ταχύτητας της αντίδρασης). Επομένως, η ταχύτητα της αντίδρασης είναι ανάλογη με τη [B] (1ης τάξης ως προς το αντιδρών Β). Από το τρίτο στο τέταρτο διάγραμμα έχει διπλασιαστεί η συγκέντρωση του Α (χωρίς μεταβολή στη συγκέντρωση του Β) και παράλληλα έχει διπλασιαστεί ο αριθμός των αποτελεσματικών συγκρούσεων (διπλασιασμός της ταχύτητας της αντίδρασης). Επομένως, η ταχύτητα είναι ανάλογη και με τη [A] (1ης τάξης και ως προς το αντιδρών Α).

12.45. α) i. $\upsilon_A = 0{,}6/40 = 1{,}5\cdot10^{-2}\ M\cdot s^{-1}$.
ii. $\upsilon_B = 0{,}6/40 = 1{,}5\cdot10^{-2}\ M\cdot s^{-1}$.

(M) A(g)	→	2B(g)
0,6		
−0,3		0,6
0,3		0,6

(M) A(g)	→	Γ(g)
0,3		
−0,3		0,3
−		0,3

$\upsilon_\Gamma = 0{,}3/40 = 7{,}5\cdot10^{-3}\ M\cdot s^{-1}$.

β)

(M) A(g)	→	2B(g)
0,6		
−x		2x
0,6 − x		2x

(M) A(g)	→	Γ(g)
0,6 − x		
−y		y
0,6 − x − y		y

Ισχύει: 0,6 − x − y = 2x = 0,3.
x = 0,15.
0,6 − x − y = 0,3, y = 0,3 − x = 0,15 M
[Γ] = y = 0,15 M

γ) Για τη στιγμή t_2 ισχύουν:

(M) A(g) → 2B(g)

0,6

−λ 2λ

0,6 – λ 2λ

(M) A(g) → Γ(g)

0,6 – λ

−μ μ

0,6 – λ – μ μ

Ισχύει: 0,6 – λ – μ = μ, 0,6 – λ = 2μ (1).

Επειδή οι δύο αντιδράσεις έχουν την ίδια σταθερά ταχύτητας θα ισχύει: $\upsilon_1 = k_1 \cdot [A]$ και $\upsilon_2 = k_2 \cdot [A]$ και άρα οι ταχύτητες των δύο αντιδράσεων θα είναι ίσες σε κάθε χρονική στιγμή. Επομένως, σε κάθε χρονική στιγμή η [B] θα είναι διπλάσια από τη [Γ]. Δηλαδή, θα ισχύει: 2λ = 2μ, μ = λ. Από τη σχέση (1): λ = μ = 0,2. Επομένως: [Γ] = μ = 0,2 M.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 12

1. Γ. **2.** Β. **3.** Γ. **4.** Α. **5.** Γ. **6.** Γ. **7.** Δ. **8.** Το διάγραμμα Ι.

9. α) $\upsilon = k \cdot [A]^2 \cdot [B]$. Είναι δύσκολη η ταυτόχρονη σύγκρουση 2 σωματιδίων Α με ένα σωματίδιο Β.

β) i. 1ης τάξης, s^{-1}. ii. Η σταθερά k δεν εξαρτάται από τη συγκέντρωση των αντιδρώντων ενώ αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

γ) Όπως φαίνεται από τη σχέση, $\upsilon = k \cdot [B]$, το διάγραμμα είναι ευθεία γραμμή και η σταθερά k προκύπτει από την κλίση της ευθείας αυτής (που ισούται με την εφαπτομένη της γωνίας).

δ) Επιλογή Γ. Η ταχύτητα της αντίδρασης καθορίζεται από το πιο αργό στάδιο.

10. α) 2ης τάξης ως προς SO_2 και μηδενικής τάξης ως προς O_3.

β) $k = 0{,}8\ M^{-1} \cdot s^{-1}$.

γ) $[O_3] = 0{,}1$ M.

ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑ (5)

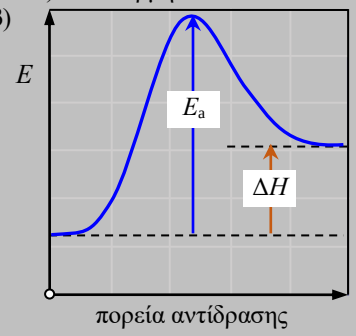
Θέμα Α Α1. Δ. Α2. Α. Α3. Α. Α4. Α. Α5. Α.

Θέμα Β

Β1. α) Λ, β) Σ, γ) Λ, δ) Σ, ε) Σ.

Β2. α) Ενδόθερμη.

β)



γ) 150 kJ.

Β3. α = 6, β = 1.

Β4. α) Με άθροιση των εξισώσεων των τριών σταδίων, προκύπτει:

$H_2O_2(aq) + 2I^-(aq) + 2H_3O^+(aq) \rightarrow I_2(aq) + 4H_2O(\ell)$

Τα ενδιάμεσα του μηχανισμού είναι το $IO^-(aq)$ και το $HIO(aq)$.

β) Ο νόμος ταχύτητας της αντίδρασης καθορίζεται από το αργό στάδιο: $\upsilon = k \cdot [H_2O_2] \cdot [I^-]$. 2ης τάξης.

γ) Καμία μεταβολή. Τα ιόντα H_3O^+ δεν συμμετέχουν στο νόμο ταχύτητας της αντίδρασης.

Θέμα Γ

Γ1. 3^4 φορές.

Γ2. α) 0,1 $M \cdot min^{-1}$, 0,2 $M \cdot min^{-1}$. β) 2 M.

Γ3. α) Η καμπύλη (1): Με την αύξηση της θερμοκρασίας η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται λόγω αύξησης του ρυθμού των αποτελεσματικών συγκρούσεων και επομένως ο χρόνος ολοκλήρωσης της αντίδρασης μειώνεται.

β) Για t = 2 min η ταχύτητα της αντίδρασης είναι μικρότερη λόγω της μείωσης των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων.

Θέμα Δ

Δ1. α) $\upsilon = k \cdot [NO]^2 \cdot [O_2]$. β) $k = 1600\ M^{-2} \cdot s^{-1}$.

Δ2. α) Η μέση ταχύτητα της αντίδρασης δίνεται από τη σχέση:

$$\upsilon = \frac{1}{2}\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{0,4-0}{10} = 0,02\ M \cdot s^{-1}$$

β) (mol) 2NO(g) + O_2(g) → 2NO_2(g)

x x

−2y −y 2y

(t_1) x – 2y x – y 2y

Ισχύει: $[NO] = [NO_2] = 0{,}4$ M, (x – 2y) = 2y = 8.

y = 4 mol, x = 16 mol.

Επομένως είχαν εισαχθεί 16 mol από το καθένα αντιδρών.

γ) Τη στιγμή t_2 = 20 s η ποσότητα του NO_2 είναι ίση με 16 mol. Με την ολοκλήρωση της αντίδρασης θα έχουμε:

(mol) 2NO(g) + O_2(g) → 2NO_2(g)

16 16

−16 −8 16

– 8 16

Επομένως, τη στιγμή t_2 η αντίδραση θα έχει ολοκληρωθεί.

Δ3. Επιλογή Γ.

Επιλογή Α: $\upsilon_{01} = k \cdot [NO]^2 \cdot [H_2] = k \cdot 0{,}1^2 \cdot 0{,}1$.

Επιλογή Β: $\upsilon_{02} = k \cdot 0{,}05^2 \cdot 0{,}25$.

Επιλογή Γ: $\upsilon_{03} = k \cdot 0{,}2^2 \cdot 0{,}2$.

Επιλογή Δ: $\upsilon_{04} = k \cdot 0{,}1^2 \cdot 0{,}3$.

Επιλογή Ε: $\upsilon_{05} = k \cdot 0{,}1^2 \cdot 0{,}5$.

ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑ (6)

Θέμα Α Α1. Α. Α2. Δ. Α3. Β. Α4. Α. Α5. Α.

Θέμα Β

Β1. α) Επιλογή Β.

β) Και στις 2 περιπτώσεις εμφανίζονται διαμοριακές δυνάμεις διασποράς ή London, που εξαρτώνται από τη σχετική μοριακή μάζα (που εδώ είναι ίδια) και από το σχήμα του μορίου. Στο διμεθυλοπροπάνιο το σχήμα είναι μάλλον σφαιρικό και η επαφή μεταξύ των μορίων μικρή με αποτέλεσμα οι δυνάμεις διασποράς να είναι ασθενέστερες και το σημείο βρασμού να είναι μικρότερο.

Β2. α) Επιλογή Β.

β) Το Δ2 έχει μικρότερη συγκέντρωση καθώς έχει η διαλυμένη ουσία έχει μεγαλύτερη M_r. Έτσι, το διάλυμα αυτό εμφανίζεται υποτονικό σε σχέση με το διάλυμα Δ1 και τα μόρια του H_2O μετακινούται προς το διάλυμα μεγαλύτερης συγκέντρωσης, δηλαδή προς τα αριστερά. Ως αποτέλεσμα, η στάθμη του διαλύματος Δ1 ανέρχεται και του Δ2 κατέρχεται.

Β3. α) Στο πείραμα 1. Με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται η ταχύτητα της αντίδρασης λόγω της αύξησης των αποτελεσματικών συγκρούσεων με αποτέλεσμα την ταχύτερη ολοκλήρωση της αντίδρασης. β) Η ταχύτητα της αντίδρασης τη χρονική στιγμή t = 1 min είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα

της αντίδρασης τη χρονική στιγμή $t = 2$ min καθώς η καμπύλη των συγκεντρώσεων γίνεται λιγότερο απότομη.
Β4. α) Αυξάνεται, λόγω της αύξησης του ρυθμού των αποτελεσματικών συγκρούσεων καθώς περισσότερα μόρια περνούν το φράγμα της ενέργειας ενεργοποίησης.
β) $3^4 = 81$ φορές.
Θέμα Γ
Γ1. α) Για $c < 0,8$ M ο $AgNO_3(aq)$ είναι σε έλλειμμα και αντιδρά όλη η ποσότητά του παράγοντας αναλογικά όλο και μεγαλύτερο ποσό θερμότητας καθώς το ποσό θερμότητας είναι ανάλογο με τις ποσότητες των αντιδρώντων σωμάτων. Για $c = 0,8$ M η ποσότητα του $AgNO_3(aq)$ είναι σε στοιχειομετρική αναλογία με την ποσότητα του Cu(s) ενώ για $c > 0,8$ M ο $AgNO_3(aq)$ είναι σε περίσσεια και δεν παράγεται μεγαλύτερο ποσό θερμότητας.
β) Για $c = 0,8$ M, $n = 0,8 \cdot 0,1 = 0,08$ mol.

$$Cu(s) + 2AgNO_3(aq) \rightarrow 2Ag(s) + Cu(NO_3)_2(aq)$$
$$0,04 \text{ mol} \quad 0,08 \text{ mol} \qquad 0,08 \text{ mol} \quad 0,04 \text{ mol}$$

Όταν αντιδρούν 0,08 mol $AgNO_3(aq)$ ελευθερώνονται 12 kJ
2 x = 300 kJ
Επομένως: $\Delta H = -300$ kJ.
Γ2. α) $[N_2O_5] = 0,01$ M, $[NO_2] = 0,02$ M, $[O_2] = 0,005$ M.
β) $\upsilon = 1,25 \cdot 10^{-5}$ M·min^{-1}, $2,5 \cdot 10^{-5}$ M·min^{-1}, $5 \cdot 10^{-5}$ M·min^{-1}, $1,25 \cdot 10^{-5}$ M·min^{-1}.
γ) $[NO_2] = 0,04$ M, $[O_2] = 0,01$ M.
δ) Αυξάνεται, λόγω αύξησης του συνολικού αριθμού mol (από καταστατική εξίσωση).
Γ3. α) 147,5 kJ·mol^{-1}.
β) Η μετατροπή, $H_2O(\ell) \rightarrow H_2O(g)$ είναι ενδόθερμο φαινόμενο ($\Delta H > 0$) και άρα η $\Delta H_f°(H_2O(g))$ θα έχει αλγεβρικά μεγαλύτερη τιμή από τη $\Delta H_f°(H_2O(\ell))$. Επομένως, η $\Delta H° = \Delta H_f°(Sb_2O_3) + 3 \cdot \Delta H_f°(H_2O(g)) - 2 \cdot \Delta H_f°(SbH_3(g))$ θα έχει μεγαλύτερη τιμή.
Θέμα Δ
Δ1. α) i. Καμπύλη (1): Β, καμπύλη (2): Γ, καμπύλη (3): Α. Η καμπύλη που λείπει αντιστοιχεί στο σώμα Δ.
ii. 0,4 mol, 0, 0,4 mol και 0,2 mol.
β) Εκλύονται 20 kJ.
γ) i. $\upsilon = k \cdot [A] \cdot [B]$, 2ης τάξης, ii. 0,2 L·mol^{-1}·s^{-1}, iii. Όχι.
δ) Το πρώτο.
Δ2. α) Σταθερή. $\upsilon = 4 \cdot 10^{-4}$ M·s^{-1}.
β) 50 s. Η συγκέντρωση μειώνεται αναλογικά με το χρόνο.

ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

13. ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ (1): ΑΠΟΔΟΣΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

13.1. Γ. Μπορεί κάποιο αντιδρών να είναι σε περίσσεια, οπότε και μετά το τέλος της μονόδρομης αντίδρασης η ποσότητά του δεν μηδενίζεται.
13.2. Γ. Δες τη θεωρία.
13.3. Α. Στο δοχείο 1 παρατηρούμε ότι οι ποσότητες των προϊόντων και των αντιδρώντων δεν μεταβάλλονται από τη χρονική στιγμή t_2 προς τη χρονική στιγμή t_3 που σημαίνει ότι έχει αποκατασταθεί χημική ισορροπία.
13.4. Δ. Στην κατάσταση ισορροπίας πραγματοποιούνται και οι δύο αντίθετης φοράς αντιδράσεις με την ίδια ταχύτητα.
13.5. Β. Στην κατάσταση ισορροπίας πραγματοποιούνται και οι δύο αντίθετης φοράς αντιδράσεις με την ίδια ταχύτητα.
13.6. i. Γ. Κατασκευάζουμε τον πίνακα της χημικής ισορροπίας. Αν x (x < 1) είναι η ποσότητα σε mol του N_2 που αντέδρασε μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας, η ποσότητα του NO που σχηματίστηκε είναι $2x < 2$.
ii. Β. Σύμφωνα με τον πίνακα της χημικής ισορροπίας οι ποσότητες στη χημική ισορροπία θα είναι $1 - x$ mol N_2, $2 - x$ mol O_2 και $2x$ mol N_2, συνολικά 3 mol.
13.7. Β. Η αντίδραση είναι αμφίδρομη (η ποσότητα του Α δεν μηδενίζεται) και ο συντελεστής του Β είναι διπλάσιος από αυτόν του Α.
13.8. Α. Λόγω της αμφίδρομης αντίδρασης το ραδιενεργό ^{14}C θα μεταφερθεί και στο CO_2 αλλά προφανώς όχι στο CaO που δεν έχει άνθρακα.
13.9. Α. Το αντιδρών σε έλλειμμα θα αντιδρούσε πλήρως αν η αντίδραση ήταν μονόδρομη.
13.10. Γ. Πριν την αποκατάσταση της ισορροπίας εκδηλώνεται αντίδραση προς τα δεξιά και η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα της αντίδρασης προς τα αριστερά.
13.11. Γ. Η σχηματιζόμενη ποσότητα του Γ θα πρέπει να είναι τριπλάσια από την ποσότητα του Α που αντέδρασε και επομένως η καμπύλη Ι αντιστοιχεί στο σώμα Α και η ΙΙ στο σώμα Β. Άρα ο συντελεστής στο σώμα Β είναι 3.
13.12. Α. Σε σχέση με την εξίσωση της χημικής ισορροπίας εξελίσσεται αντίδραση προς τα αριστερά. Έτσι, αν έχουν αντιδράσει 2x mol Γ θα έχουν παραχθεί x mol Α και 2x mol Β.
13.13. Γ. Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης προκύπτει ότι η ποσότητα του Α που αντέδρασε θα πρέπει να είναι ίση με την ποσότητα του Γ που παράχθηκε. Επίσης, η ποσότητα του Β που αντέδρασε θα πρέπει να είναι διπλάσια από την ποσότητα του Α που αντέδρασε,
13.14. α) Λ. Το αν μία αντίδραση είναι αργή ή γρήγορη δεν σχετίζεται με το αν είναι αμφίδρομη ή μονόδρομη.
β) Σ. γ) Λ. δ) Σ. ε) Σ.
13.15. α) Αν $\lambda = 6$, οι αρχικές ποσότητες των δύο αντιδρώντων είναι σε στοιχειομετρική αναλογία. Αν $\lambda > 6$, το H_2 είναι σε περίσσεια. Αν $\lambda < 6$, το N_2 είναι σε περίσσεια.
β) Από τον πίνακα της αντίδρασης προκύπτει ότι αντέδρασαν 1,5 mol N_2, οπότε το κλάσμα μετατροπής του N_2 σε NH_3 είναι 1,5/2 = 0,75 (75%). Για να είναι το κλάσμα αυτό ίσο με την απόδοση της αντίδρασης θα πρέπει το N_2 να είναι το περιοριστικό αντιδρών, δηλαδή να είναι σε έλλειμμα ή σε στοιχειομετρική αναλογία με το H_2. Επομένως, $\lambda \geq 6$.
γ) Για να είναι το κλάσμα αυτό ίσο με την απόδοση θα πρέπει το H_2 να είναι το περιοριστικό αντιδρών, δηλαδή $\lambda \leq 6$.
13.16. Στο δοχείο 2. Στο δοχείο 2 θα εξελιχθεί αντίδραση προς τα αριστερά καθώς σε αυτό δεν υπάρχει αρχική ποσότητα $NO_2(g)$. Έτσι, μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας η ποσότητα του CO(g) θα είναι (1 + x) mol. Στα δοχεία 1 και 3 θα εξελιχθεί αντίδραση προς τα δεξιά και η τελική ποσότητα του CO(g) θα είναι μικρότερη από 1 mol. Στο δοχείο 4 θα εξελιχθεί αντίδραση προς τα αριστερά αλλά η τελική ποσότητα του CO(g) θα είναι μικρότερη από 1 mol καθώς δεν μπορεί να αντιδράσει ολόκληρη η ποσότητα του $CO_2(g)$ και του NO(g).
13.17. α) Επιλογή 2.
β) Έστω x mol η αρχική ποσότητα της ουσίας Α.

mol	A(g)	⇌	2B(g)
Αρχικά	x		–
Μεταβολές	−ω		2ω
Χ.Ι.	x - ω		2ω

Για την απόδοση της αντίδρασης (1) ισχύει: 0,6 = ω/x και επομένως ω = 0,6x.

mol	B(g)	⇌	Γ(g)
Αρχικά	2ω		–
Μεταβολές	−y		y
Χ.Ι.	2ω - y		y

Για την απόδοση της αντίδρασης (2) ισχύει: 0,9 = y/2ω και επομένως y = 1,8ω = 1,08x. Η θεωρητική ποσότητα του προϊόντος Γ είναι ίση με 2x και επομένως η απόδοση της όλης διαδικασίας θα είναι: α = y/2x = 1,08x/2x = 0,54 (54%).

13.18. α) Το διάγραμμα Δ.

β) Κατά τη διάρκεια διεξαγωγής της αντίδρασης και μέχρι την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας ο συνολικός αριθμός mol των αερίων μειώνεται. Έτσι, αν x mol η αρχική ποσότητα του CO(g) στη χημική ισορροπία θα συνυπάρχουν (x – 2y) mol CO(g) και y mol CO_2(g) και θα ισχύει: x – 2y > 0 και επομένως y < x/2. Ο συνολικός αριθμός mol των αερίων θα είναι: (x – 2y) + y = x – y > x/2. Από την καταστατική εξίσωση των αερίων: $P_0 \cdot V = x \cdot R \cdot T$ και $P \cdot V = (x - y) \cdot R \cdot T$

Από τις παραπάνω σχέσεις προκύπτει ότι στη χημική ισορροπία θα ισχύει: $P_0 > P > P_0/2$.

13.19. α) [CO] = 0,96 M, [H_2] = 0,32 M, [CH_3OH] = 0,04 M. β) 4%.

13.20. 0,56 L Cl_2(g).

13.21. α) (mol) $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$

Αρχικά	0,2	0,25	
Μεταβολές	−0,15	−0,075	0,15
ΧΙ	0,05	0,175	0,15

β) Το O_2(g) είναι σε έλλειμμα και επομένως ισχύει: α = 0,15/0,2 = 0,75 (75%).

13.22. Έστω x mol H_2(g) στο αέριο μίγμα και y mol N_2(g). Θα ισχύει:

x + y = 33,6/22,4, x + y = 1,5

Στα αέρια μίγματα η αναλογία όγκων είναι και αναλογία mol και επομένως:

x = (40/100)·1,5 = 0,6 mol H_2(g)

y = (60/100)·1,5 = 0,9 mol N_2(g)

Κατασκευάζουμε τον πίνακα της αντίδρασης:

(mol) $N_2(g)$	+	$3H_2(g)$	⇌	$2NH_3(g)$
0,9		0,6		
−ω		−3ω		2ω
0,9 – ω		0,6 – 3ω		2ω

Η θεωρητική ποσότητα της NH_3(g) υπολογίζεται με βάση το αντιδρών σε έλλειμμα (H_2) ότι είναι 0,6 mol. Επομένως:

α = 3ω/0,6 = 0,1, ω = 0,02 mol.

NH_3: (M_r = 17): m = 0,04·17 = 0,68 g.

13.23. α) i. Προς τα δεξιά. ii. I: O_2, II: SO_3, III: SO_2.

β) [SO_2] = [SO_3] = 0,4 M, [O_2] = 0,7 M.

13.24. 0,1 mol, 0,1 mol και 0,2 mol, α = 2/3.

13.25. α) λ = 12 mol, μ = 10 mol, β) α = 2/3.

13.26. α) Κατασκευάζουμε τον πίνακα της ισορροπίας:

mol	$2SO_2(g)$	+	$O_2(g)$	⇌	$2SO_3(g)$
Αρχικά	x		y		
Μεταβολές	−2ω		−ω		2ω
Χ.Ι.	x – 2ω		y – ω		2ω

Ισχύει: 2ω/x = 0,8 και επομένως: x = 2,5ω.

Επίσης: ω/y = 0,5 και επομένως: y = 2ω.

Άρα το O_2 είναι σε περίσσεια και η θεωρητική ποσότητα του SO_3(g) είναι ίση με 2,5ω.

α = 2ω/2,5ω = 0,8 (80%).

β) Επιλογή 3. Κατασκευάζουμε τον πίνακα της ισορροπίας:

mol	$2SO_2(g)$	+	$O_2(g)$	⇌	$2SO_3(g)$
Αρχικά	x		x		
Μεταβολές	−2ω		−ω		2ω
Χ.Ι.	x – 2ω		x – ω		2ω

Ισχύει: ω/x = 0,25, ω = 0,25x. Η απόδοση υπολογίζεται από το αντιδρών σε έλλειμμα που είναι το SO_2.

α = 2ω/x = 0,5 (50%).

13.27. α = 0,4 (40%).

13.28. α) [A] = 0,015 M, [B] = 0,005 M. β) α = 0,75 (75%).

13.29. α) 20 atm, β) 30 atm, γ) 22,5 atm.

13.30. α) x = y = 2, β) 0,6 mol, γ) α = 2/3.

13.31. 75%, α = 0,75 (75%).

13.32. x = 2.

13.33. α) α + β − (αx/4), β) 80%.

13.34. 90%.

13.35. α) 680 mol αέρα. β) 2,5% v/v σε NH_3.

13.36. Η χημική ισορροπία είναι δυναμική και επομένως η διάσπαση ενός μορίου $O_2N^*—^*NO_2$ (M_r = 94) θα οδηγήσει στο σχηματισμό 2 μορίων $^*NO_2$ (M_r = 47). Στη συνέχεια μπορεί να συνενωθούν 1 μόριο $^*NO_2$ και ένα μόριο NO_2 προς σχηματισμό ενός μορίου $O_2N^*—NO_2$ (M_r = 93).

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 13

1. Γ **2.** Γ **3.** Γ **4.** Γ **5.** Γ **6.** Α.

7. α) Επιλογή 3. β) Καθώς δεν εισάγεται ποσότητα N_2(g) θα εξελιχθεί αντίδραση προς τα αριστερά με αποτέλεσμα αρχικά να ισχύει: $\upsilon_1 < \upsilon_2$. Με την πάροδο του χρόνου αποκαθίσταται χημική ισορροπία στην οποία θα ισχύει: $\upsilon_1 = \upsilon_2$.

8. 90%.

9. α) Καμπύλη 1: Γ, καμπύλη 2: Β, καμπύλη 3: Α, λ = 3.

β) 0,25 mol Β, 0,75 mol Γ, γ) 0,8.

10. α) (mol) $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$

λ	μ	
−2	−1	2
λ – 2	μ – 1	2

β) Επιλογή 4.

Ι. Στη χημική ισορροπία θα πρέπει να συνυπάρχουν ποσότητες από όλα τα αντιδρώντα και τα προϊόντα και επομένως:

λ – 2 > 2, λ > 2.

Επίσης θα ισχύει: μ – 1 > 0, μ > 1.

ΙΙ. Αν λ ≥ 2μ, το O_2 θα είναι το περιοριστικό αντιδρών και επομένως θα ισχύει: α = 1/μ.

ΙΙΙ. Αν λ ≤ 2μ, το SO_2 θα είναι είναι το περιοριστικό αντιδρών και επομένως θα ισχύει: α = 2/λ.

14. ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ (2): ΑΡΧΗ LE CHATELIER

14.1. Γ. Με την προσθήκη της επιπλέον ποσότητας H_2(g) είναι δυνατόν να αντιδράσουν 1 mol N_2 με 3 mol H_2 ώστε να παραχθούν τα 2 mol επιπλέον NH_3. Με τη μείωση του όγκου του δοχείου η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς τα δεξιά αλλά δεν είναι δυνατόν να αντιδράσουν 3 mol H_2 ώστε να παραχθεί η επιπλέον ποσότητα NH_3.

14.2. Γ. Με την εισαγωγή επιπλέον ποσότητας υδρατμών η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς τα δεξιά (αρχή Le Chatelier) και η ποσότητα του H_2 θα αυξηθεί.

14.3. Γ. Με την αύξηση της πίεσης η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς τα δεξιά (αρχή Le Chatelier) και η ποσότητα της NH_3 θα αυξηθεί.

14.4. i. Β. Ο αριθμός mol των αερίων στα αντιδρώντα και στα προϊόντα είναι ο ίδιος.

ii. Α. Θα αυξηθεί λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας ($P \cdot V = n_{ολ} \cdot R \cdot T$ όπου V, $n_{ολ}$, R: σταθερά).

14.5. Δ. Με την προσθήκη επιπλέον ποσότητας Cl_2 η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αριστερά ενώ με τη μείωση της θερμοκρασίας προς τα δεξιά (αρχή Le Chatelier), οπότε δεν μπορούμε να γνωρίζουμε.

14.6. Δ. Θα πρέπει η ισορροπία να μετατοπιστεί προς τα δεξιά με τη μείωση του όγκου (αύξηση της πίεσης) και επομένως προς τα δεξιά θα πρέπει να είναι τα λιγότερα mol αερίων (μικρότερο άθροισμα συντελεστών των αερίων).

14.7. Δ.Με την απομάκρυνση ποσότητας του $H_2O(g)$ η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά (αρχή Le Chatelier).

14.8. Β. Με την προσθήκη επιπλέον ποσότητας $SO_3(g)$ η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς τα αριστερά και η $[SO_2(g)]$ θα αυξηθεί.

14.9. Β. Με την προσθήκη επιπλέον ποσότητας $H_2O(\ell)$ η ισορροπία θα οδεύσει προς τα δεξιά (αρχή Le Chatelier) και η ποσότητα του οξέος θα αυξηθεί.

14.10. Β. Με μείωση της πίεσης η ισορροπία θα οδεύσει προς τα δεξιά (αρχή Le Chatelier) και η ποσότητα του BaO(s) θα αυξηθεί.

14.11. Α. Με την αύξηση της $[Fe^{2+}]$ η ισορροπία θα οδεύσει προς τα δεξιά (αρχή Le Chatelier) και η ποσότητα του Ag(s) θα αυξηθεί.

14.12. Β. Με τη χρήση επιπλέον ποσότητας O_2 η ισορροπία θα οδεύσει προς τα δεξιά (αρχή Le Chatelier) και η ποσότητα του NO θα αυξηθεί.

14.13. Α. Η προσθήκη επιπλέον ποσότητας στερεού αντιδρώντος ή προϊόντος δεν μεταβάλλει τη θέση μιας χημικής ισορροπίας.

14.14. Β. Με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνονται και οι δύο ταχύτητες και η θέση της ισορροπίας μετατοπίζεται προς τα αριστερά (προς την ενδόθερμη κατεύθυνση). Για να γίνει αυτό θα πρέπει η υ_2 να αυξηθεί περισσότερο από τη υ_1 (με τη μετατόπιση της ισορροπίας θα αποκατασταθεί νέα ισορροπία στην οποία οι δύο ταχύτητες θα γίνουν πάλι ίσες).

14.15. Β. Με την απομάκρυνση ποσότητας H_2 η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά μειώνεται απότομα. Παράλληλα η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αριστερά με βάση την αρχή Le Chatelier με αποτέλεσμα η συγκέντρωση του H_2 και του I_2 να αυξάνονται σταδιακά ενώ η συγκέντρωση του HI να μειώνεται. Έτσι, η ταχύτητα προς τα αριστερά μειώνεται και η ταχύτητα προς τα δεξιά αυξάνεται μέχρις ότου οι δύο ταχύτητες να εξισωθούν οπότε αποκαθίσταται νέα χημική ισορροπία.

14.16. Β. Με τη μείωση της θερμοκρασίας η ισορροπία θα οδεύσει προς τα αριστερά οπότε οι συγκεντρώσεις των προϊόντων θα μειωθούν και των αντιδρώντων θα αυξηθούν.

14.17. Β. Με την αύξηση της θερμοκρασίας η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς τα αριστερά (ενδόθερμη κατεύθυνση) και η ποσότητα του $Ca(OH)_2(s)$ θα αυξηθεί.

14.18. Α. Η χαμηλή πίεση ευνοεί τη μετατόπιση της ισορροπίας προς τα αριστερά και επομένως το $NO_2(g)$ έχει σκοτεινότερο χρώμα. Αφού το χρώμα του συστήματος γίνεται σκοτεινότερο και με την αύξηση της θερμοκρασίας σημαίνει ότι η ισορροπία προς τα αριστερά είναι ενδόθερμη και άρα προς τα δεξιά εξώθερμη.

14.19. Β. Με τη διάλυση της $NH_3(g)$ στο νερό απομακρύνεται από την ισορροπία και επομένως αυτή μετατοπίζεται προς τα δεξιά.

14.20. Δ. Με το διπλασιασμό του όγκου του δοχείο η πίεση απότομα υποδιπλασιάζεται. Στη συνέχεια η ισορροπία οδεύει προς τα αριστερά (προς τα περισσότερα mol αερίων) και η πίεση αυξάνεται χωρίς να φθάσει στην αρχική τιμή των 50 atm.

14.21. Α. Με το διπλασιασμό του όγκου η συγκέντρωση του $PCl_5(g)$ γίνεται απότομα 0,2 Μ. Στην συνέχεια η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά και η η συγκέντρωση του $PCl_5(g)$ γίνεται μικρότερη από 0,2 Μ.

14.22. α) Λ, β) Σ, γ) Λ, δ) Λ, ε) Λ, στ) Σ, ζ) Σ.

14.23. n_5, n_3, n_1, n_0, n_2, n_4.

14.24. α) Ετερογενής, I: Α, II: Γ, λ = 2.

β) i. Δεξιά. ii. Δεν θα μεταβληθεί.

14.25. α) Το διάγραμμα Β. β) Με τον υποδιπλασιασμό του όγκου του δοχείου υπό σταθερή θερμοκρασία η ισορροπία σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier μετακινείται προς τα δεξιά (περισσότερα mol αερίων) με αποτέλεσμα να αυξηθεί η ποσότητα του Β μέχρι την αποκατάσταση νέας χημικής ισορροπίας οπότε και σταθεροποιείται.

14.26. Αυξήσαμε τη θερμοκρασία. Από τις μεταβολές στις συγκεντρώσεις των δύο σωμάτων συμπεραίνουμε ότι η επάνω καμπύλη αντιστοιχεί στο N_2O_4 και η κάτω στο NO_2. Επομένως, η ισορροπία μετατοπίστηκε προς τα αριστερά. Καθώς δεν υπάρχει απότομη μεταβολή σε κάποια συγκέντρωση, η μεταβολή οφείλεται σε μεταβολή της θερμοκρασίας και μάλιστα σε αύξηση της θερμοκρασίας (αρχή Le Chatelier).

14.27. α) Καμία μεταβολή.

β) Η επιπλέον προσθήκη ή η αφαίρεση ενός στερεού συστατικού μιας χημικής ισορροπίας δεν αλλάζει τη θέση της καθώς δεν υπάρχει μεταβολή της συγκέντρωσης.

14.28. α) Α. Με την αύξηση του όγκου οι συγκεντρώσεις όλων των συστατικών των ισορροπίας μειώνονται και επομένως μειώνονται και οι δύο ταχύτητες υ_1 και υ_2. Όμως, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier η θέση της ισορροπίας μετατοπίζεται προς τα δεξιά και επομένως η υ_1 θα είναι μεγαλύτερη από τη υ_2 μέχρι την αποκατάσταση της νέας ισορροπίας στην οποία οι δύο ταχύτητες θα εξισωθούν εκ νέου.

14.29. α) Προσθήκη επιπλέον ποσότητας Γ(g), 1-Α(g), 2-Β(g), 3-Γ(g). β) i. Προς τα δεξιά, ii. προς τα αριστερά.

14.30. α) i. Δεξιά, ii. δεξιά. β) Εξελίσσεται αντίδραση προς τα δεξιά, μέχρι να αποκατασταθεί χημική ισορροπία.

14.31. α) Με την προσθήκη της επιπλέον ποσότητας Α(g) και σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά με αποτέλεσμα η ποσότητα του Γ(g) να αυξάνεται. Καθώς ο όγκος του δοχείου είναι σταθερός, αυξάνεται και η συγκέντρωση του Γ(g).

β) Αρχικά, το αντιδρών Α(g) είναι σε έλλειμα και η θεωρητική ποσότητα του προϊόντος είναι x mol. Με την προσθήκη επιπλέον ποσότητας του Α(g) η θεωρητική ποσότητα του προϊόντος Γ(g) γίνεται 2x mol. Παράλληλα αυξάνεται και η πρακτική ποσότητα του Γ(g) αλλά προφανώς η αύξηση της

πρακτικής ποσότητας του Γ(g) είναι αναλογικά μικρότερη από την αύξηση της θεωρητικής ποσότητας και η απόδοση μειώνεται.

14.32. Επιλογή Γ. Με τη διάλυση ποσότητας $I_2(s)$ στη στιβάδα του βενζολίου, η ισορροπία (1) μετατοπίζεται προς τα δεξιά και άρα η $[Cu^{2+}(aq)]$ μειώνεται οπότε η ποσότητα CuI(s) αυξάνεται.

14.33. Επιλογή 4. Με την αραίωση του διαλύματος η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά (υ_1) δεν μεταβάλλεται καθώς το PbI_2 είναι στερεό. Αντίθετα, οι συγκεντρώσεις των Pb^{2+} και I^- μειώνονται απότομα και μειώνεται και η υ_2. Με την πάροδο του χρόνου και σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier η ισορροπία οδεύει προς τα δεξιά, οι $[Pb^{2+}]$ και $[I^-]$ αυξάνονται οπότε αυξάνεται και η υ_2 μέχρις ότου να εξισωθεί με τη υ_1.

14.34. Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier έχουμε τα εξής: Με την προσθήκη ποσότητας του Ε(g) η ισορροπία (2) μετατοπίζεται προς τα δεξιά και επομένως η ποσότητα του Δ(g) αυξάνεται ενώ η ποσότητα του Α(g) μειώνεται. Ως επακόλουθο η ισορροπία (1) μετατοπίζεται προς τα αριστερά και η ποσότητα του Β(g) αυξάνεται. Έτσι, η ισορροπία (3) μετατοπίζεται προς τα αριστερά και η ποσότητα του Σ(s) μειώνεται.

14.35. α) Υψηλότερη πίεση και χαμηλότερη θερμοκρασία.

β) Εξώθερμη: Με την αύξηση της θερμοκρασίας η απόδοση σχηματισμού της NH_3 μειώνεται και επομένως η ισορροπία οδεύει προς τα αριστερά (αρχή Le Chatelier).

γ) Με την αύξηση της πίεσης η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα λιγότερα mol αερίων και επομένως οδηγεί στην παραγωγή μεγαλύτερης ποσότητας NH_3 (αρχή Le Chatelier).

δ) i. Μειώνεται καθώς αυξάνονται και οι δύο αντίθετης φοράς αντιδράσεις και η ισορροπία αποκαθίσταται ταχύτερα. ii. Μειώνεται καθώς με την αύξηση της θερμοκρασίας η ισορροπία οδεύει προς τα αριστερά.

14.36. α) Αντίδραση (1): ενδόθερμη και (2): εξώθερμη.

β) i. Αύξηση της επιφάνειας επαφής του Α(s). ii. Θα αυξηθεί.

γ) i. Θα αυξηθούν. ii. Θα μειωθεί.

δ) i. Θα μειωθούν. ii. Θα μειωθεί.

14.37. α) Παρατηρούμε ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας (στην ίδια πίεση) η απόδοση μειώνεται που σημαίνει ότι η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά. Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, με την αύξηση της θερμοκρασίας η ισορροπία μετατοπίζεται προς την ενδόθερμη κατεύθυνση και επομένως η αντίδραση προς τα αριστερά είναι ενδόθερμη και προς τα δεξιά εξώθερμη.

β) Παρατηρούμε ότι στην ίδια θερμοκρασία η απόδοση είναι μεγαλύτερη στην πίεση P_2 και επομένως ισχύει $P_2 > P_1$. Πράγματι, με την αύξηση της πίεσης και σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά (προς τα λιγότερα mol αερίων) και η απόδοση αυξάνεται.

14.38. Με προσθήκη επιπλέον ποσότητας Α(g) η ισορροπία, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, θα μετατοπιστεί προς τα δεξιά.

(mol)	A(g)	+ **B(s)**	⇌	Γ(g)
Αρχική ΧΙ	0,1	0,1		0,1
Προσθήκη	λ			
Μεταβολές	−x	−x		x
Νέα ΧΙ	0,1 + λ – x	0,1 – x		0,1 + x

Ο συνολικός αριθμός mol των αερίων στην αρχική ισορροπία είναι 0,2 mol ενώ στη νέα χημική ισορροπία είναι:

$n' = 0,1 + \lambda - x + 0,1 + x = 0,2 + \lambda$ (1)

Από την καταστατική εξίσωση των αερίων στην αρχική και στη νέα χημική ισορροπία, έχουμε:

$P \cdot V = 0,2 \cdot R \cdot T$

$2P \cdot V = n' \cdot R \cdot T$

Από τις δύο παραπάνω σχέσεις, προκύπτει: $n' = 0,4$ mol, οπότε από τη σχέση (1): $\lambda = 0,2$ mol.

14.39. α) Το διάγραμμα ΙΙΙ.

β) Με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνονται και οι δύο αντίθετης φοράς αντιδράσεις με αποτέλεσμα την ταχύτερη αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας. Όμως, με την αύξηση της θερμοκρασίας η χημική ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αριστερά, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, με αποτέλεσμα τη μείωση της παραγόμενης ποσότητας NH_3.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 14

1.Α **2.**Δ **3.**Δ **4.**Δ **5.**Α **6.** Α.

7. Με την αύξηση του όγκου του δοχείου η πίεση μειώνεται οπότε σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς τα περισσότερα mol των αερίων, δηλαδή προς τα αριστερά. Έτσι η ποσότητα του $H_2(g)$ θα αυξηθεί.

8. α) Με την προσθήκη NaCl(s) στο διάλυμα προκύπτουν ιόντα Cl^- ($NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$). Η αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων αυτών έχει ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση της ισορροπίας προς τα δεξιά και το κίτρινο χρώμα ενισχύεται (αρχή Le Chatelier). β) Με την αύξηση της θερμοκρασίας, η ισορροπία μετατοπίζεται αριστερά (προς την ενδόθερμη κατεύθυνση). Άρα, η αντίδραση προς τα δεξιά είναι εξώθερμη (αρχή Le Chatelier).

9. α) Την καμπύλη (2). Η θέση της χημικής ισορροπίας δεν μεταβάλλεται με τη χρήση καταλύτη και η υ_2 αυξάνεται το ίδιο με τη χρήση καταλύτη.

β) Την καμπύλη (4). Η θέση της χημικής ισορροπίας δεν μεταβάλλεται με τη μεταβολή του όγκου του δοχείου ($\Delta n = 0$) και η υ_2 μειώνεται το ίδιο.

γ) Οι δύο αντίθετης φοράς ταχύτητας μειώθηκαν και άρα ο όγκος του δοχείου αυξήθηκε καθώς με τον τρόπο αυτό μειώθηκαν οι συγκεντρώσεις των σωμάτων της ισορροπίας. Λόγω της μείωσης των συγκεντρώσεων του H_2 και του I_2 η υ_1 μειώνεται ενώ λόγω της μείωσης της [HI] μειώνεται και η υ_2.

10. Β (αρχή Le Chatelier).

11. α) $\theta_1 = 25^oC$. Με την αύξηση της θερμοκρασίας και σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αριστερά και η απόδοση της αντίδρασης μειώνεται.

β) Ετερογενής, καθώς ο καταλύτης και τα αντιδρώντα είναι σε διαφορετική φάση.

γ) Ο καταλύτης αυξάνει την ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά αλλά και την ταχύτητα της αντίδρασης προς τα αριστερά με αποτέλεσμα τη μείωση του χρόνου για την αποκατάσταση της ισορροπίας. Παράλληλα, ο καταλύτης δεν είναι παράγοντας της χημικής ισορροπίας και επομένως δεν έχει καμία επίδραση στη θέση της χημικής ισορροπίας.

12. α) Αρχικά, με διπλασιασμό του όγκου του δοχείου η ισορροπία 1 δεν θα μετατοπιστεί καθώς δεν υπάρχει μεταβολή των mol των αερίων. Η ισορροπία 2 θα μετατοπιστεί προς τα αριστερά σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier και έτσι η ποσότητα του NO_2 θα αυξηθεί. Ως επακόλουθο η ισορροπία 1 θα μετατοπιστεί προς τα αριστερά και η ποσότητα του NOCl θα μειωθεί.

β) Θα μειωθεί καθώς μειώνεται ο αριθμός των mol ενώ παράλληλα αυξάνεται και ο όγκος του δοχείου (μείωση του αριθμητή και αύξηση του παρονομαστή).

13. Με την απομάκρυνση ποσότητας του Γ(g) η ισορροπία, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, μετατοπίζεται προς τα δεξιά.

(mol)	A(s)	+ B(g)	⇌ Γ(g)
Αρχική ΧΙ	0,5	1	1
Αφαίρεση			−0,5
Μεταβολές	−x	−x	x
Νέα ΧΙ	0,5 – x	1 – x	0,5 + x

Ισχύει: 1 – x = 0,5 + x, x = 0,25 mol.
Επομένως, στη νέα ισορροπία θα συνυπάρχουν 0,25 mol A(s), 0,75 mol B(g) και 0,75 mol Γ(g).

15. ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ (3): ΣΤΑΘΕΡΑ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ

15.1. Δ. Η ισορροπία περιλαμβάνει μόνο αέρια.

15.2. Β. Στην έκφραση της σταθεράς μιας χημικής ισορροπίας τα στερεά παραλείπονται.

15.3. Α. $K_c = [N_2]\cdot[O_2] / [NO]^2$: M^2/M^2: καθαρός αριθμός.

15.4. Β. Εφόσον η ισορροπία είναι ομογενής, η έκφραση της K_c συμπεριλαμβάνει όλα τα σώματα που συμμετέχουν στην ισορροπία (Α, Β: προϊόντα, Γ, Δ: αντιδρώντα).

15.5. Α. Οι πρακτικά μονόδρομες αντιδράσεις έχουν πολύ μεγάλη τιμή της σταθεράς ισορροπίας.

15.6. Γ. $K_c = 1 / [CO_2]$.

15.7. Δ. Με την αντιστροφή μιας χημικής ισορροπίας αντιστρέφεται η τιμή της σταθεράς K_c.

15.8. i. Β. $K_c = [N_2O_4] / [NO_2]^2 = B/A^2$.

ii. Γ. (mol ή M) $2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$

	x	−
	−2y	y
ΧΙ	x – 2y	y

Ισχύουν: x – 2y = A και y = B. Από τις δύο αυτές σχέσεις προκύπτει: x = A + 2B.

15.9. Γ. $K_c = [NO]^2 / [N_2]\cdot[O_2] = 8$.

15.10. Γ. Η K_c της δεύτερης ισορροπίας είναι αντίστροφη της πρώτης. Η πολύ μικρή τιμή της δεύτερης ισορροπίας δείχνει ότι δεν ευνοείται ο σχηματισμός των προϊόντων και επομένως ο σχηματισμός το NO.

15.11. Γ. Με την αύξηση της θερμοκρασίας η ισορροπία οδεύει προς τα αριστερά και η τιμή της K_c μειώνεται.

15.12. Β. Με την αύξηση της θερμοκρασίας και σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά και επομένως η K_c θα πρέπει να αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

15.13. α) $K_c = [NO_2]^2 / [N_2O_4]$, μονάδα: M
β) $K_c = [H_2]^2\cdot[S_2] / [H_2S]^2$, μονάδα: M
γ) $K_c = 1 / ([Cl_2]^3\cdot[I_2])$, μονάδα: M^{-4}
δ) $K_c = [CO]^2 / [CO_2]$, μονάδα: M
ε) $K_c = [Cr^{3+}] / [Ag^+]^3$, μονάδα: M^{-2}
στ) $K_c = [Ca^{2+}]\cdot[F^-]^2$, μονάδα: M^3
ζ) $K_c = [CO_2]^2 / [CO]^2$, καθαρός αριθμός
η) $K_c = [Fe(SCN)^{2+}] / ([Fe^{3+}]\cdot[SCN^-])$, μονάδα: M^{-1}
θ) $K_c = [CO_2]/[CO]$, καθαρός αριθμός
ι) $K_c = [CH_3COOCH_3]\cdot[H_2O] / ([CH_3COOH]\cdot[CH_3OH])$, καθαρός αριθμός.
κ) $K_c = [CO_2]/[CO]$, καθαρός αριθμός.

15.14. Επιλογή Α. Με την αύξηση του όγκου το δοχείο η ισορροπία οδεύει προς τα δεξιά, η ποσότητα του CO_2 αυξάνεται αλλά η $[CO_2]$ παραμένει σταθερή καθώς θα πρέπει να ισχύει: $K_c = [CO_2]$ = σταθερή, αν δεν αλλάξει η θερμοκρασία.

15.15. α) Λ, β) Λ, γ) Σ, δ) Λ, ε) Σ.

15.16. α) Η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά δίνεται από τη σχέση: $\upsilon_1 = k_1\cdot[A]^2\cdot[B]$ και η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα αριστερά από τη σχέση: $\upsilon_2 = k_2\cdot[\Gamma]^2$. Στη χημική ισορροπία θα ισχύει: $\upsilon_1 = \upsilon_2$ και επομένως:

$k_1\cdot[A]^2\cdot[B] = k_2\cdot[\Gamma]^2$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\Gamma]^2}{[A]^2\cdot[B]} = K_c$$

β) Επιλογή 3. Για την ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά, ισχύει:

$\upsilon_1 = k_1\cdot[N_2O_4]$

Για την ταχύτητα της αντίδρασης προς τα αριστερά, ισχύει:

$\upsilon_2 = k_2\cdot[NO_2]^2$

Στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας: $\upsilon_1 = \upsilon_2$ και επομένως:

$k_1\cdot[N_2O_4] = k_2\cdot[NO_2]^2$

$k_1/k_2 = [NO_2]^2/[N_2O_4] = K_c$

Καθώς $k_1 < k_1$ προκύπτει τελικά: $K_c < 1$

15.17. α) Γράφουμε τις εκφράσεις των σταθερών K_c για τις τρεις ισορροπίες και τις συνδυάζουμε αλγεβρικά. Προκύπτει:

$$K_{c_3} = \frac{1}{K_{c_1}^2 . K_{c_2}}$$

β) Όμοια: $K_{c3} = 0{,}55$.

15.18. $\Delta H^o = 500$ kJ > 0 και επομένως με την αύξηση της θερμοκρασίας η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά οπότε η σταθερά K_c αυξάνεται.

15.19. α), β) i. Με την αύξηση της θερμοκρασίας και σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η ισορροπία κατευθύνεται προς την ενδόθερμη κατεύθυνση και επομένως προς τα δεξιά. Άρα ο λόγος αυξάνεται καθώς η [Γ] αυξάνεται και η [Α] μειώνεται.

ii. Με την προσθήκη επιπλέον ποσότητας του Α η ισορροπία οδεύει προς τα δεξιά και επομένως, η [Α] αυξάνεται (λόγω της επιπλέον προσθήκης Α), η [Β] μειώνεται και η [Γ] αυξάνεται. Από την έκφραση της σταθεράς K_c, έχουμε:

$$K_c = \frac{[\Gamma]}{[A]\cdot[B]} = \frac{1}{[B]}\cdot\frac{[\Gamma]}{[A]}$$

Από την παραπάνω σχέση, επειδή η K_c μένει σταθερή και η [Β] μειώνεται ο λόγος $\lambda = [\Gamma] / [A]$ θα πρέπει να μειώνεται.

15.20. α) Καμπύλη (1): σώμα Δ, καμπύλη (2): σώμα Α.

β) Με την αύξηση της θερμοκρασίας και σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς τα δεξιά (ενδόθερμη κατεύθυνση) και επομένως η σταθερά K_c θα αυξηθεί.

γ) $\upsilon_\Gamma/\upsilon_B = 3/2$ (αναλογία συντελεστών).

15.21. Με τη μείωση του όγκου του δοχείου η ισορροπία οδεύει προς τα αριστερά (αρχή Le Chatelier) και επομένως η ποσότητα του N_2O_4 αυξάνεται και του NO_2 μειώνεται. Άρα, η $[N_2O_4] = n(N_2O_4)/V$ αυξάνεται. Η σταθερά $K_c = [NO_2]^2/[N_2O_4]$ είναι επίσης σταθερή με τη μεταβολή του όγκου και καθώς η $[N_2O_4]$ αυξάνεται θα πρέπει να αυξηθεί και η $[NO_2]^2$.

15.22. α) Χρόνος για την αποκατάσταση της ισορροπίας. Μεταβολή 1: Μείωση, μεταβολή 2: μείωση, μεταβολή 3: μείωση.

β) Ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης. Μεταβολή 1: Μείωση και στις 2 αντίθετης φοράς αντιδράσεις, μεταβολή 2: καμία μεταβολή, μεταβολή 3: καμία μεταβολή.
γ) Σταθερά χημικής ισορροπίας (K_c). Μεταβολή 1: Καμία μεταβολή, μεταβολή 2: αύξηση, μεταβολή 3: καμία μεταβολή.
δ) Συγκέντρωση του Γ(g) στην ισορροπία. Μεταβολή 1: καμία μεταβολή 2: αύξηση, μεταβολή 3: αύξηση, καθώς η ποσότητα του Γ αυξάνεται και ο όγκος μειώνεται.

15.23. α) Σωστή επιλογή η i.

β) Έστω c_1 η αρχική συγκέντρωση του $COCl_2$. Από τον πίνακα της χημικής ισορροπίας και αντικατάσταση στην έκφραση της K_c προκύπτει:

$K_c = \frac{\alpha_1^2 \cdot c_1}{1-\alpha_1}$. Από τη σχέση αυτή καταλαβαίνουμε ότι αν η αρχική συγκέντρωση αυξηθεί ($c_2 > c_1$) θα πρέπει η απόδοση της αντίδρασης να μειωθεί ($\alpha_2 < \alpha_1$) καθώς με τη μείωση της απόδοσης ο λόγος $\frac{\alpha^2}{1-\alpha}$ μειώνεται (μείωση του αριθμητή με παράλληλη αύξηση του παρονομαστή). Έτσι, στη δεύτερη περίπτωση η προσθήκη της επιπλέον ποσότητας $COCl_2$ θα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσής του και επομένως η απόδοση της αντίδρασης θα μειωθεί.

15.24. Με βάση την εξίσωση (2) συμπεραίνουμε ότι το CO δεσμεύει ποσότητα της Hb που έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της διαθέσιμης ποσότητάς της για τη μεταφορά O_2 από τους πνεύμονες στους ιστούς. Η μείωση αυτή της διαθέσιμης ποσότητας Hb έχει ως αποτέλεσμα μετατόπιση της ισορροπίας (1) προς τα αριστερά, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, που μειώνει τη διαθέσιμη ποσότητα της οξυγονωμένης μορφής, HbO_2. Το φαινόμενο εντείνεται από το γεγονός ότι η σταθερά K_c της ισορροπίας (2) είναι πολύ μεγαλύτερη από τη σταθερά της ισορροπίας (1) καθώς μικρή συγκέντρωση CO είναι ικανή να δεσμεύσει πολύ μεγαλύτερες ποσότητες Hb σε σχέση με το O_2. Έτσι, το CO ακόμη και σε μικρές συγκεντρώσεις μπορεί να αποβεί θανατηφόρο.

15.25. α) Κατασκευάζουμε τον πίνακα της ισορροπίας:

(mol)	$N_2(g)$	+	$3H_2(g)$	⇌	$2NH_3(g)$
	λ		μ		–
	−x		−3x		2x
(XI)	λ – x		μ – 3x		2x

Ισχύουν: $[NH_3] = 2x/10 = 1$ M, x = 5 mol.
$[H_2] = (\mu - 3x)/10 = 1$ M, μ – 3x = 10, μ = 25 mol.
Από την έκφραση της σταθεράς ισορροπίας K_c, έχουμε:

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2]\cdot[H_2]^3} = \frac{1^2}{[N_2]\cdot 1^3} = 2,\ [N_2] = 0,5\ \text{M}$$

$[N_2] = (\lambda - x)/10 = 0,5$ M, λ = 10 mol
β) Το H_2 είναι σε έλλειμμα και επομένως:
$\alpha = 3x/\mu = 15/25 = 0,6$ (60%).

15.26. α) α = 0,5, β = 3. β) $K_c = 0,2$.

15.27. α) (100/3) %. β) $[G6P] = 4\cdot10^{-3}$ M, $[F6P] = 2\cdot10^{-3}$ M.

15.28. α) $N_2O_4(g)$: $M_r = 92$, $n = 46/92 = 0,5$ mol. Από αυτά διασπώνται $(20/100)\cdot0,5 = 0,1$ mol.

(mol)	$N_2O_4(g)$	⇌	$2NO_2(g)$
	0.5		–
	−0,1		0,2
(XI)	0,4		0,2

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{\left(\frac{0,2}{2}\right)^2}{\frac{0,4}{2}} = \frac{0,01}{0,2} = 0,05$$

β) Διασπώνται $(50/100)\cdot0,5 = 0,25$ mol N_2O_4.

(mol)	$N_2O_4(g)$	⇌	$2NO_2(g)$
	0.5		–
	−0,25		0,5
(XI)	0,25		0,5

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{\left(\frac{0,5}{V}\right)^2}{\frac{0,25}{V}} = \frac{1}{V} = 0,05,\ V = 20\ \text{L}$$

15.29. $K_c = [Li^+]^2\cdot[CO_3^{2-}] = 0,2^2\cdot0,1 = 4\cdot10^{-3}$.

15.30. Από 100 mol το καθένα.

15.31. α) Από τον πίνακα της χημικής ισορροπίας, έχουμε:

(mol)	**A(s)**	+	B(g)	⇌	Γ(g)	+	Δ(g)
	1		0,6		–		–
	−x		−x		x		x
(XI)	1 – x		0,6 – x		x		x

$n_{ολ}$(αερίων) = 0,6 – x + x + x = 0,6 + x
$P\cdot V = n_{ολ}\cdot R\cdot T$, $n_{ολ} = P\cdot V/R\cdot T = 16,4\cdot 2/0,082\cdot 400 = 1$ mol.
Επομένως: x = 0,4 mol.
Το B(g) είναι σε έλλειμμα και άρα η απόδοση είναι:
α = x/0,6 = 2/3.

$$\beta)\ K_c = \frac{[\Gamma]\cdot[\Delta]}{[A]} = \frac{\left(\frac{0,4}{2}\right)^2}{\frac{0,2}{2}} = 0,4$$

γ) Στα αέρια η αναλογία όγκων είναι και αναλογία mol και επομένως:
B: $(n_B/n_{ολ})\cdot100 = (0,2/1)\cdot100 = 20\%$ v/v.
Γ: $(n_\Gamma/n_{ολ})\cdot100 = (0,4/1)\cdot100 = 40\%$ v/v.
Δ: $(n_\Delta/n_{ολ})\cdot100 = (0,4/1)\cdot100 = 40\%$ v/v.

15.32. α) Από τον πίνακα της χημικής ισορροπίας, έχουμε:

(mol)	$CH_3OH(g)$	⇌	$CO(g)$	+	$2H_2(g)$
	1		–		–
	−x		x		2x
(XI)	1 – x		x		2x = 1,5, x = 0,75 mol
(XI)	0,25		0,75		1,5

Άρα στην ισορροπία υπάρχουν 0,25 mol CH_3OH.
α = x/1 = 0,75 (75%).

$$\beta)\ K_c = \frac{[CO]\cdot[H_2]}{[CH_3OH]} = \frac{\left(\frac{0,75}{10}\right)\cdot\left(\frac{1,5}{10}\right)^2}{\frac{0,25}{10}} = 3\cdot\left(\frac{1,5}{10}\right)^2 = 0,0675$$

γ) Έστω ότι πρέπει να εισάγουμε ταυτόχρονα λ mol $CH_3OH(g)$ ώστε να μην εξελιχθεί αντίδραση.

(mol)	$CH_3OH(g)$	⇌	$CO(g)$	+	$2H_2(g)$
	1		6,75		λ

Στην κατάσταση αυτή θα πρέπει να έχουμε χημική ισορροπία:

$$K_c = \frac{[CO]\cdot[H_2]}{[CH_3OH]} = \frac{\left(\frac{6,75}{1}\right)\cdot\left(\frac{\lambda}{1}\right)^2}{1} = 0,0675,$$

λ = 0,1 mol.

15.33. α) 0,25.

β) 0,4 mol CO_2, 0,4 mol H_2, 0,2 mol CO και 0,2 mol H_2O.

γ) Όχι, γιατί δεν ικανοποιείται ο νόμος της χημικής ισορροπίας.

15.34. α) Από τον πίνακα της χημικής ισορροπίας, έχουμε:

(mol)	A(g)	⇌	2B(g)	+	**Γ(s)**
	x		–		–
	−ω		2ω		ω
(XI)	x – ω		2ω		ω

a = ω/x, ω = 0,5x

Άρα στη χημική ισορροπία συνυπάρχουν 0,5x mol A(g), x mol B(g) και 0,5x mol Γ(s).

$$K_c = \frac{[B]^2}{[A]} = \frac{\left(\frac{x}{V}\right)^2}{\frac{0,5x}{V}} = \frac{2x}{V} \quad (1)$$

(mol)	A(g)	⇌	2B(g)	+	**Γ(s)**
	y		–		–
	−ξ		2ξ		ξ
(XI)	y – ξ		2ξ		ξ

0,6 = ξ/y, ξ = 0,6y

Άρα στη χημική ισορροπία συνυπάρχουν 0,4y mol A(g), 1,2y mol B(g) και 0,6y mol Γ(s).

$$K_c = \frac{[B]^2}{[A]} = \frac{\left(\frac{1,2y}{V}\right)^2}{\frac{0,4y}{V}} = \frac{3,6y}{V} \quad (2)$$

Από τις σχέσεις (1) και (2): x/y = 1,8.

15.35. α) 0,6 mol, x = 1. β) a = 0,6 (60%). γ) K_c = 3.

15.36. Έστω x g η μάζα της καφεΐνης του παρέμεινε διαλυμένη στο H_2O οπότε τα υπόλοιπα (0,5 – x) g πέρασαν στη στιβάδα του $CHCl_3$. Στην ισορροπία θα ισχύει:

$$K_c = \frac{[\text{καφεΐνη}(CHCl_3)]}{[\text{καφεΐνη}(H_2O)]} = 4, \ \frac{\frac{0,5-x}{M_r \cdot 0,01}}{\frac{x}{M_r \cdot 0,04}} = 4,$$

$$\frac{4 \cdot (0,5-x)}{x} = 4, \ x = 0,25 \text{ g}$$

15.37. α) i. Οι ενώσεις Α και Β από 10 mol η κάθε μία.

ii. α = 1, β = 2, γ = 2.

β) a = 0,4 και K_c = 1/9.

15.38. α) Φιάλη 1:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = \frac{0,8^2}{0,2 \cdot 0,1} = 32$$

Φιάλη 2:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = \frac{0,5^2}{0,05 \cdot 0,1} = \frac{0,25}{0,05 \cdot 0,1} = \frac{5}{0,1} = 50$$

Φιάλη 3:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = \frac{2^2}{0,25 \cdot 0,5} = \frac{4}{0,125} = 32$$

β) Στη φιάλη 2. Η τιμή της σταθεράς K_c εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία και επομένως η θερμοκρασία είναι διαφορετική στη φιάλη 2.

γ) Με την αύξηση της θερμοκρασίας η ισορροπία, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, μετατοπίζεται προς τα δεξιά και η τιμή της K_c αυξάνεται. Έτσι, η θερμοκρασία στη φιάλη 2 θα είναι μεγαλύτερη ενώ στις άλλες φιάλες 1 και 3 η θερμοκρασία θα είναι η ίδια.

15.39. α) K_c = 0,04, a = 0,4 (40%).

β) Ακόμη και αν διασπαστεί όλη η ποσότητα του $CaCO_3$ δεν θα μπορεί να ισχύει η σχέση $K_c = [CO_2]$ = 0,04 M.

15.40. Με την απομάκρυνση του Γ(g) η ισορροπία, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, μετατοπίζεται προς τα δεξιά.

(mol)	A(s)	+	B(g)	⇌	Γ(g)
Αρχική ΧΙ	0,5		1		1
Αφαίρεση					−0,5
Μεταβολές	−x		−x		x
Νέα ΧΙ	0,5 – x		1 – x		0,5 + x

Από την αρχική χημική ισορροπία προκύπτει ότι:

$K_c = [Γ]/[B]$ = 1.

Στη νέα χημική ισορροπία θα ισχύει:

K_c = 1, 1 – x = 0,5 + x, x = 0,25 mol.

Επομένως, στη νέα χημική ισορροπία συνυπάρχουν 0,25 mol A(s), 0,75 mol B(g) και 0,75 mol Γ(g).

15.41. α) Από τον πίνακα της χημικής ισορροπίας, έχουμε:

(mol)	A(g)	⇌	2B(g)
	x		–
	−ω		2ω
(XI)	x – ω		2ω

Αρχικά: $P \cdot V = x \cdot R \cdot T$ (1)

Στη χημική ισορροπία: $1,5 \cdot P \cdot V = (x + \omega) \cdot R \cdot T$ (2)

Με διαίρεση κατά μέλη των σχέσεων (1) και (2), έχουμε: ω = 0,5x.

Επομένως: a = ω/x = 0,5 (50%).

β) Στη χημική ισορροπία θα συνυπάρχουν 0,5x mol A(g) και x mol B(g).

$$K_c = \frac{[B]^2}{[A]} = \frac{\left(\frac{x}{V}\right)^2}{\frac{0,5x}{V}} = \frac{2x}{V} = 2c_0,$$

όπου c_0 = x/V η αρχική συγκέντρωση της A(g).

15.42. α) λ = 4,6 mol, μ = 2,4 mol.

β) K_c = 0,6, a = 0,75.

γ) i. Προς τα αριστερά, μείωση της K_c.

ii. Προς τα δεξιά, καμία μεταβολή στην K_c.

15.43. α) Έστω x mol N_2 και x mol H_2 στο αρχικό ισομοριακό αέριο μίγμα. Κατασκευάζουμε τον πίνακα της ισορροπίας.

(mol)	$N_2(g)$	+	$3H_2(g)$	⇌	$2NH_3(g)$
	x		x		–
	−ω		−3ω		2ω
(XI)	x – ω		x – 3ω		2ω

$n_{ολ}$ = x – ω + x – 3ω + 2ω = 2x – 2ω.

Στα αέρια η αναλογία mol είναι και αναλογία όγκων και επομένως ισχύει:

$n(NH_3) = (20/100) \cdot n_{ολ}$, 2ω = 0,2·(2x – 2ω) = 0,4x – 0,4ω, 6ω = x.

Το H_2 είναι το αντιδρών σε έλλειμμα και επομένως:

a = 3ω/x = 0,5.

β) Ισχύει: 2x – 2ω = 12ω – 2ω = 10, ω = 1 mol. Επομένως: x = 6 mol.

Στην ισορροπία συνυπάρχουν x – ω = 5 mol $N_2(g)$, x – 3ω = 3 mol $H_2(g)$ και 2ω = 2 mol $NH_3(g)$. Από την έκφραση της σταθεράς ισορροπίας, έχουμε:

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2]\cdot[H_2]^3} = \frac{\left(\frac{2}{V}\right)^2}{\frac{5}{V}\cdot\left(\frac{3}{V}\right)^3} = \frac{20}{27}$$

$$\frac{4V^2}{5\cdot 27} = \frac{20}{27},\ V = 5\ L$$

15.44. α) Το σύστημα είναι αρχικά σε κατάσταση ισορροπίας.

(mol) $CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$

(XI) 1 1 2 2

$$K_c = \frac{[CO]\cdot[H_2O]}{[CO_2]\cdot[H_2]} = \frac{\left(\frac{2}{V}\right)^2}{\left(\frac{1}{V}\right)^2} = 4$$

Με την προσθήκη 3 mol CO_2 και 3 mol H_2 η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς τα δεξιά, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier.

(mol) $CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$

(XI) 1 1 2 2

3 3

−ω −ω 2 + ω 2 + ω

(NXI) 4 – ω 4 – ω 2 + ω 2 + ω

Η τιμή της σταθεράς ισορροπίας δεν μεταβάλλεται καθώς η θερμοκρασία παραμένει σταθερή.

$$K_c = \frac{[CO]\cdot[H_2O]}{[CO_2]\cdot[H_2]} = \frac{\left(\frac{2+\omega}{V}\right)^2}{\left(\frac{4-\omega}{V}\right)^2} = 4$$

$$\frac{2+\omega}{4-\omega} = 2,\ 2+\omega = 8-2\omega,\ \omega = 2\ mol$$

Επομένως, στη νέα χημική ισορροπία θα συνυπάρχουν 2 mol $CO_2(g)$, 2 mol $H_2(g)$, 4 mol $CO(g)$ και 4 mol $H_2O(g)$.

15.45. α) Αυξήθηκε (αρχή Le Chatelier). β) $V_2/V_1 = 1{,}8$.

15.46. Το σύστημα είναι αρχικά σε κατάσταση ισορροπίας.

(mol) $A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons 2\Gamma(g)$

(XI) 4 4 8

$$K_c = \frac{[\Gamma]^2}{[A]\cdot[B]^2} = \frac{\left(\frac{8}{1}\right)^2}{\left(\frac{4}{1}\right)^3} = 1$$

Με τη μεταφορά του αερίου μίγματος της χημικής ισορροπίας από το δοχείο Α στο δοχείο Β η ποσότητα του Γ(g) μειώνεται και επομένως η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αριστερά.

(mol) $A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons 2\Gamma(g)$

(XI) 4 4 8

+1 +2 −2

(NXI) 5 6 6

Η τιμή της σταθεράς ισορροπίας δεν μεταβάλλεται καθώς η θερμοκρασία παραμένει σταθερή.

$$K_c = \frac{[\Gamma]^2}{[A]\cdot[B]^2} = \frac{\left(\frac{6}{V_B}\right)^2}{\left(\frac{5}{V_B}\right)\cdot\left(\frac{6}{V_B}\right)^2} = 1$$

$V_B = 5$ L.

15.47. α) $V \leq 2$ L. β) 4,4 g $CO_2(g)$.

15.48. $[Fe^{3+}]_B/[Fe^{3+}]_A = 8$.

15.49. α) 4, β) 0,8, γ) 3 ή 1/3.

15.50. α) $[Br_2] = 1$ M, $[C_2H_4Br_2] = 1{,}5$ M. β) 0,6. γ) 2,8 mol. δ) Εξώθερμη.

15.51. α) 1 L, β) 2,02 mol, γ) 2 L.

15.52. 8,1 mol.

15.53. α) 8 mol, 12 mol, 8 mol. β) 4,8% w/w.

15.54. α) $K_c = 1$, α = 2/3.

β) 3 mol. γ) $[SO_3] = 0{,}8$ M, $[NO] = 0{,}2$ M, $[SO_2] = [NO_2] = 0{,}4$ M (η ισορροπία δεν αλλάζει θέση, αλλά ο υποδιπλασιασμός του όγκου επιφέρει διπλασιασμό όλων των συγκεντρώσεων).

15.55. α) $\alpha_1 = 2/3$. β) $\alpha_2 = 0{,}5$.

15.56. α) 3 mol N_2O_4 και 6 mol NO_2, β) 8/3, γ) ενδόθερμη, δ) $K_c/K_c' = 15$.

15.57. α) $K_c = 8$.

β) α = 5 mol και β = 14 mol.

γ) Η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα της αντίδρασης προς τα αριστερά.

δ) Τη στιγμή t_2 έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία.

ε) Προς τα δεξιά η αντίδραση είναι εξώθερμη.

15.58. α) $\alpha = 2/3$, β) 15,75 g, γ) x = 0,125 mol ή x = 0,32 mol.

15.59. α) $K_c = 3$. β) 0,34 mol.

15.60. Δ. Αν $Q_c = K_c$ έχουμε κατάσταση χημικής ισορροπίας. Αν $Q_c > K_c$ εξελίσσεται αντίδραση προς τα αριστερά ενώ αν $Q_c < K_c$ εξελίσσεται αντίδραση προς τα δεξιά.

15.61. Β. Αν $Q_c > K_c$ τότε εκδηλώνεται αντίδραση προς τα αριστερά.

15.62. Δ. Δεν μπορούμε να προβλέψουμε αν ισχύει $Q_c > K_c$ ή $Q_c < K_c$ ή $Q_c = K_c$.

15.63. Γ. Με την προσθήκη επιπλέον ποσότητας B(g) χωρίς μεταβολή της θερμοκρασίας η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς τα δεξιά και επομένως θα πρέπει να ισχύει: $Q_c < K_c$.

15.64. Β. Με την αύξηση της θερμοκρασίας η σταθερά K_c μειώνεται και επομένως το πηλίκο αντίδρασης γίνεται μεγαλύτερο από την K_c και η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αριστερά (προς την ενδόθερμη κατεύθυνση).

15.65. α) Επιλογή Α.

β) Υπολογίζουμε την τιμή της K_c και στη συνέχεια την Q_c για το μίγμα:

$$K_c = \frac{4}{V},\ Q_c = \frac{(2+x)^2}{(1+x)\cdot V},\ \frac{(2+x)^2}{(1+x)\cdot V} > \frac{4}{V}$$

Μετά από πράξεις: $x^2 > 0$ (ισχύει).

15.66. Αρχικά ισχύει: $Q_c = [CO_2(g)] > K_c = x$ και επομένως θα πρέπει να εκδηλωθεί αντίδραση προς τα αριστερά. Καθώς όμως δεν υπάρχει στο δοχείο ποσότητα CaO δεν μπορεί να εκδηλωθεί αντίδραση και επομένως δεν μπορεί να αποκατασταθεί χημική ισορροπία.

15.67. Γράφουμε την έκφραση για την K_c και για το Q_c. Επειδή, $Q_c > K_c$ δεν θα έχουμε ισορροπία και θα εκδηλωθεί αντίδραση προς τα αριστερά.

15.68. α) Με την αύξηση της θερμοκρασίας και σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς αριστερά και επομένως η ποσότητα του B(s) θα αυξηθεί.

β) Η σταθερά K_c δίνεται από τη σχέση:

$$K_c = \frac{[\Gamma]\cdot[\Delta]^2}{[A]^2} = \frac{n_\Gamma \cdot n_\Delta^2}{n_A^2 \cdot V_1}$$

Αμέσως μετά την αραίωση το πηλίκο της αντίδρασης (Q_c) είναι:

$$Q_c = \frac{n_\Gamma \cdot n_\Delta^2}{n_A^2 \cdot V_2} < K_c$$

Επομένως, η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς τα δεξιά.

15.69. α) Θα πρέπει $Q_c = K_c$ και επομένως (πράξεις): $V = 0{,}5$ L.

β) Θα πρέπει $Q_c < K_c$ και επομένως (πράξεις): $V > 0{,}5$ L.

γ) Θα πρέπει $Q_c > K_c$ και επομένως (πράξεις): $V < 0{,}5$ L.

15.70. Αν θεωρήσουμε μόνο την 1η ισορροπία έχουμε: $[Hg(g)] = 13\cdot 2^{2/3}$ M και επομένως για τη 2η αμφίδρομη αντίδραση θα ισχύει: $Q_c < K_{c2}$ που σημαίνει ότι για την αποκατάσταση της 2ης ισορροπίας αυτή θα πρέπει να μετατοπιστεί προς τα δεξιά που αποκλείεται γιατί αρχικά δεν υπάρχει Hg(ℓ).

15.71. α) Το διάγραμμα Β. Τη χρονική στιγμή $t = 0$ η τιμή του λόγου $\lambda = [B] / [A]$ είναι ίση με τη σταθερά K_c της ισορροπίας. Τη χρονική στιγμή t_1 η τιμή του λόγου λ μειώνεται απότομα λόγω της αύξησης της [A]. Στη συνέχεια λόγω της αρχής Le Chatelier η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά με αποτέλεσμα η [A] να μειώνεται και η [B] αυξάνεται. Έτσι, ο λόγος λ αυξάνεται μέχρι να αποκατασταθεί η νέα ισορροπία στην οποία αποκτάται η αρχική τιμή και ίση με τη σταθερά K_c.

15.72. α) $Q_c = [N_2O_4]/[NO_2]^2$.

β) Σημείο 1: Το σημείο αντιστοιχεί πριν από την αποκατάσταση της 1ης ισορροπίας οπότε $Q_c < K_c$.

Σημείο 2: Με την απομάκρυνση ποσότητας NO_2 η $[NO_2]$ στο δοχείο μειώνεται απότομα και σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier η ισορροπία οδεύει προς τα αριστερά. Έτσι, $Q_c > K_c$.

Σημείο 3: Στο σημείο αυτό έχει ήδη αποκατασταθεί η νέα χημική ισορροπία και θα ισχύει: $Q_c = K_c$.

15.73. α) $V_1 = 10$ L, $V_2 = 20$ L. β) Σε ισορροπία.

15.74. Δοχείο Α. $K_c = 0{,}01$. $Q_c = [CO_2] = 0{,}05 / 10 = 0{,}005$ M $< 0{,}01$ και επομένως θα εξελιχθεί αντίδραση προς τα δεξιά.

(mol)	$CaCO_3(s)$	$\rightleftharpoons$	$CaO(s)$	+	$CO_2(g)$
Αρχ.	0,1		0,05		0,05
	−x		x		x
ΧΙ	0,1 – x		0,05 + x		0,05 + x

Ισχύει: $(0{,}05 + x) / 10 = 0{,}01$, $x = 0{,}05$ mol. Επομένως, στην ισορροπία θα υπάρχουν 0,05 mol $CaCO_3(s)$.

Δοχείο Β. $Q_c = [CO_2] = 0{,}1 / 20 = 0{,}005 < 0{,}01$ και επομένως θα εξελιχθεί αντίδραση προς τα δεξιά.

(mol)	$CaCO_3(s)$	$\rightleftharpoons$	$CaO(s)$	+	$CO_2(g)$
Αρχ.	0,15		0,1		0,1
	−y		y		y
ΧΙ	0,15 – y		0,1 + y		0,1 + y

Ισχύει: $(0{,}1 + y) / 20 = 0{,}01$, $y = 0{,}1$ mol. Επομένως, στην ισορροπία θα υπάρχουν 0,05 mol $CaCO_3(s)$.

Τελικά στα δύο δοχεία οι ποσότητες του $CaCO_3(s)$ θα είναι ίσες.

15.75. α) Εξετάζουμε την τιμή του πηλίκου αντίδρασης τη χρονική στιγμή t.

$$Q_c = \frac{[CO]^2}{[CO_2]} = \frac{(2/10)^2}{4/10} = 0{,}1 < 10$$

Επομένως, θα πρέπει να εξελιχθεί αντίδραση προς τα δεξιά.

β) Θεωρούμε ότι αντιδρά όλη η ποσότητα του C(s) που είναι το αντιδρών σε έλλειμμα.

(mol)	$C(s)$	+	$CO_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$2CO(g)$
	2		4		2
	−2		−2		+4
	−		2		6

Εξετάζουμε πάλι την τιμή του πηλίκου αντίδρασης:

$$Q_c = \frac{[CO]^2}{[CO_2]} = \frac{(6/10)^2}{2/10} = 1{,}8 < 10$$

Επομένως, για να αποκατασταθεί χημική ισορροπία θα πρέπει να εξελιχθεί αντίδραση προς τα δεξιά. Αυτό όμως δεν είναι δυνατόν καθώς έχει αντιδράσει όλη η ποσότητα του C(s). Έτσι, δεν μπορεί να αποκατασταθεί χημική ισορροπία.

15.76. 0,2 mol A(g). Προφανώς στη νέα κατάσταση δεν μπορεί να έχω χημική ισορροπία καθώς η πίεση στην περίπτωση αυτή θα ήταν η ίδια με την αρχική. Η μοναδική περίπτωση για να έχουμε μεγαλύτερη πίεση είναι να έχω προσθέσει ποσότητα μεγαλύτερη από 0,1 mol ώστε να έχει αντιδράσει όλη η ποσότητα του B(s) και η επιπλέον ποσότητα A(g) να αυξήσει την πίεση στο δοχείο.

15.77. α) Κατασκευάζουμε τον πίνακα της ισορροπίας:

mol	$CO(g)$	+	$2H_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$CH_3OH(g)$
Αρχικά	5		2		
Μεταβολές	−ω		−2ω		ω
Χ.Ι.	5 – ω		2 – 2ω		ω

Το H_2 είναι σε έλλειμμα και επομένως ισχύει: $0{,}5 = 2\omega/2 = \omega$.

$$K_c = \frac{[CH_3OH]}{[CO]\cdot[H_2]^2} = \frac{0{,}5}{4{,}5\cdot 1}\cdot 3^2 = 1$$

β) Το ποσό θερμότητας που εκλύεται μέχρι το σύστημα να φτάσει σε ισορροπία θα είναι: $\omega\cdot 130 = 65$ kJ.

Έστω x mol CO και x mol H_2 στο μίγμα. Ισχύει: $2x = 11{,}2/22{,}4 = 0{,}5$, $x = 0{,}25$ mol. Από τις αντιδράσεις (1), (2) και (3) και με βάση το νόμο του Hess υπολογίζουμε την ενθαλπία της αντίδρασης (4): $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g)$

Αφήνουμε ως έχει την αντίδραση (1) και την αντίδραση (2) και αντιστρέφουμε την (3) οπότε προκύπτει για την (4): $\Delta H = -130 - 750 + 280 = -600$ kJ.

Έτσι, το ποσό θερμότητας από την καύση του μίγματος θα είναι: $280\cdot 0{,}25 + 300\cdot 0{,}25 = 145$ kJ. Άρα, ο ισχυρισμός του μαθητή είναι λανθασμένος.

Σημείωση: Κατά την καύση του μίγματος δεν γνωρίζουμε αν το νερό που σχηματίστηκε από την καύση του H_2 είναι σε υγρή μορφή ή σε αέρια μορφή, δηλαδή $H_2O(g)$ ή $H_2O(l)$. Καθώς η μετατροπή του $H_2O(g)$ σε $H_2O(l)$ είναι ενδόθερμο φαινόμενο, η ενθαλπία της αντίδρασης, $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l)$, θα είναι πιο αρνητική από την ενθαλπία της αντίδρασης (4) και τελικά από την καύση του μίγματος θα παράγεται ποσό θερμότητας μεγαλύτερο από 145 kJ οπότε ο ισχυρισμός του μαθητή θα είναι λανθασμένος σε κάθε περίπτωση.

15.78. α) Στο δοχείο Α πραγματοποιείται αρχικά μόνο η αντίδραση προς τα δεξιά καθώς η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα αριστερά είναι ίση με το μηδέν. Ισχύει:

$\upsilon_{01} = k_1\cdot[PCl_5]$, $k_1 = 5\cdot 10^{-2}/2\cdot 10^{-2} = 2{,}5\ s^{-1}$

Στο δοχείο Β πραγματοποιείται αρχικά μόνο η αντίδραση προς τα αριστερά καθώς η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά είναι ίση με το 0. Ισχύει:
$\upsilon_{02} = k_2 \cdot [PCl_3] \cdot [Cl_2]$, $k_2 = 10^{-4}/4 \cdot 10^{-4}$, $k_2 = 0{,}25\ M^{-1} \cdot s^{-1}$.
β) Για μία χημική ισορροπία που αποτελείται από απλές αντιδράσεις, ισχύει: $K_c = k_1/k_2 = 10$.
γ) (mol) $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$

0,1		
−y	y	y
0,1 − y	y	y

Ισχύει: $[Cl_2] = y/5 = 0{,}01$, $y = 0{,}05$ mol.
Επομένως, τη στιγμή t στο δοχείο συνυπάρχουν: 0,05 mol $PCl_5(g)$, 0,05 mol $PCl_3(g)$ και 0,05 mol $Cl_2(g)$. Υπολογίζουμε την τιμή του πηλίκου της αντίδρασης:
$Q_c = [PCl_3] \cdot [Cl_2]/[PCl_5] = 0{,}05/5 = 0{,}01 < K_c$
Επομένως, δεν θα έχει αποκατασταθεί χημική ισορροπία, καθώς ισχύει $Q_c < K_c$.
δ) (mol) $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$

0,1 + x		
−ω	ω	ω
0,1 + x − ω	ω	ω = 1 mol

Από την έκφραση της K_c έχουμε:
$10 = 0{,}04/[PCl_5]$, $[PCl_5] = 0{,}004$ M, $n(PCl_5) = 0{,}02$ mol
$0{,}1 + x - \omega = 0{,}02$, $x = 0{,}92$ mol.
ε) i. Στη νέα θερμοκρασία, ισχύει:
(mol) $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$

	0,1	0,1
λ	−λ	−λ
λ	0,1 − λ	0,1 − λ = 0,09

Ισχύει: $0{,}1 - \lambda = 0{,}09$, $\lambda = 0{,}01$ mol.
Στη χημική ισορροπία στη νέα θερμοκρασία θα συνυπάρχουν 0,09 mol $PCl_3(g)$, 0,09 mol $Cl_2(g)$ και 0,01 mol $PCl_5(g)$. Υπολογίζουμε τη σταθερά ισορροπίας στη νέα θερμοκρασία: $K_c' < K_c$. Επομένως, ο λόγος $k_1/k_2 = K_c'$ μειώθηκε.
ii. Η K_c μειώθηκε και επομένως με τη μεταβολή της θερμοκρασίας η ισορροπία μετατοπίστηκε προς τα αριστερά. Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier για να μετατοπιστεί η ισορροπία προς τα αριστερά (εξώθερμη κατεύθυνση) θα πρέπει η θερμοκρασία να μειωθεί.

15.79. α) Το σύστημα είναι αρχικά σε κατάσταση ισορροπίας.
(mol) $SO_2(g) + NO_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g) + NO(g)$

(XI)	1	1,5	8	3

$$K_c = \frac{[SO_3] \cdot [NO]}{[SO_2] \cdot [NO_2]} = \frac{\left(\frac{8}{V}\right) \cdot \left(\frac{3}{V}\right)}{\left(\frac{1}{V}\right) \cdot \left(\frac{1,5}{V}\right)} = 16$$

β) Με την προσθήκη 0,5 mol SO_2 και 5 mol NO υπολογίζουμε το πηλίκο αντίδρασης.

$$Q_c = \frac{[SO_3] \cdot [NO]}{[SO_2] \cdot [NO_2]} = \frac{8 \cdot 8}{1,5 \cdot 1,5} > 16$$

Η χημική ισορροπία θα μετατοπιστεί προς τα αριστερά.
(mol) $SO_2(g) + NO_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g) + NO(g)$

(XI)	1	1,5	8	3
	0,5			5
	ω	ω	−ω	−ω
(NXI)	1,5 + ω	1,5 + ω	8 − ω	8 − ω

Η τιμή της σταθεράς ισορροπίας δεν μεταβάλλεται καθώς η θερμοκρασία θεωρούμε ότι παραμένει σταθερή.

$$Q_c = \frac{[SO_3] \cdot [NO]}{[SO_2] \cdot [NO_2]} = \frac{\left(\frac{8-\omega}{V}\right)^2}{\left(\frac{1,5+\omega}{V}\right)^2} = 16 = 4^2$$

$$\frac{8-\omega}{1,5+\omega} = 4,\ 8-\omega = 6+4\omega,\ \omega = 0,4\ \text{mol}$$

Επομένως, στη νέα χημική ισορροπία θα συνυπάρχουν 1,9 mol $SO_2(g)$, 1,9 mol $NO_2(g)$, 8,4 mol $SO_3(g)$ και 8,4 mol NO(g).
β) Όταν αντέδρασαν 0,4 mol NO απορροφήθηκαν 10 kJ
1 x = 25 kJ
Η αντίδραση προς τα δεξιά θα είναι εξώθερμη με $\Delta H = -25$ kJ.

15.80. α) Κατασκευάζουμε τους πίνακες για τις 2 ισορροπίες:

mol	$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$		
Αρχικά	0,2	–	–
Μεταβολές	–x	x	x
mol	$COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$		
Αρχικά	0,2	–	–
Μεταβολές	–y	y	y

Μετά την αποκατάσταση και των δύο ισορροπιών στο δοχείο θα συνυπάρχουν: (0,2 – x) mol PCl_5, x mol PCl_3, (x + y) = 0,15 mol Cl_2, (0,2 – x) mol $COCl_2$, y mol CO. Από την έκφραση της σταθεράς για την 1η ισορροπία, έχουμε:

$$0{,}15 = \frac{x \cdot (x+y)}{0,2-x},\ x = 0{,}1\ \text{mol}.$$

x + y = 0,15, y = 0,05 mol. Το ποσοστό διάσπασης του $COCl_2$ είναι 25%.

β) $$K_{c2} = \frac{[CO] \cdot [Cl_2] \cdot}{[COCl_2]} = \frac{y \cdot (x+y)}{0,2-y} = \frac{0,05 \cdot 0,15}{0,15} = 0,05$$

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 15

1.Δ. **2.**Β. **3.**Β. **4.**Β. **5.**Β. **6.** Στο δοχείο Ι στο οποίο ικανοποιείται η συνθήκη ισορροπίας: $K_c = 4$.
7. α) Η ποσότητα της NH_3 θα μειωθεί και η τιμή της K_c θα μειωθεί. β) Η ποσότητα της NH_3 θα μειωθεί και η τιμή της K_c θα μείνει σταθερή.
8. α) Στο 1ο δοχείο στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας θα συνυπάρχουν (1 – x) mol PbO(s), (1 – x) mol CO, x mol Pb(ℓ) και x mol CO_2 και ισχύει:

$$K_c = \frac{[CO_2]}{[CO]} = \frac{x}{1-x}\ (1)$$

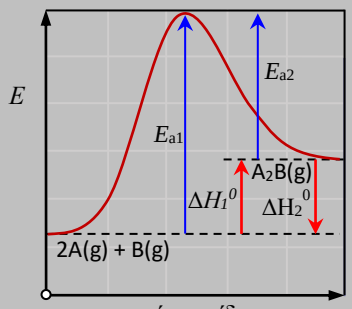
Στο 2ο δοχείο στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας θα συνυπάρχουν y mol PbO(s), y mol CO, (1 – y) mol Pb(ℓ) και (1 – y) mol CO_2 και ισχύει:

$$K_c = \frac{[CO_2]}{[CO]} = \frac{1-y}{y}\ (2)$$

Από τις (1) και (2), μετά από πράξεις, προκύπτει: 1 – x = y και επομένως οι ποσότητες του CO(g) στα δύο δοχεία είναι ίσες.
β) Η προσθήκη της επιπλέον ποσότητας Pb*O(s) δεν θα επηρεάσει τη θέση της χημικής ισορροπίας καθότι στερεό σώμα. Η ισορροπία $PbO(s) + CO(g) \rightleftharpoons Pb(\ell) + CO_2(g)$ (1) είναι όμως δυναμική και αντιδρούν συνεχώς ποσότητες PbO(s) και CO(g) προς παραγωγή Pb(ℓ) και CO_2(g), αλλά και ποσότητες

Pb(ℓ) και $CO_2(g)$ προς παραγωγή PbO(s) και CO(g). Έτσι, το *O θα υπάρχει σε οποιοδήποτε σώμα έχει O, δηλαδή στο PbO(s), στο CO(g) και στο $CO_2(g)$.

9. Κατασκευάζουμε το ενεργειακό διάγραμμα της αντίδρασης.



πορεία αντίδρασης

i. Σωστό. Από το νόμο Lavoisier - Laplace η αντίστροφη αντίδραση θα έχει την αντίθετη ενθαλπία στις ίδιες συνθήκες.

ii. Λάθος. Από το ενεργειακό διάγραμμα προκύπτει ότι $E_{a2} = E_{a1} - \Delta H_1^0$.

iii. Λάθος. Όταν οι δύο αντίστροφης πορείας αντιδράσεις είναι απλές ισχύει: $K_c = k_1/k_2$.

10. α) Δεν μηδενίζεται η συγκέντρωση κανενός αντιδρώντος, α = γ = 2.

β) $K_c = 2{,}5$, $\alpha = 0{,}5$.

γ) i. Εξώθερμη. ii. $K_c = 30$.

δ) i. Η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αριστερά και επομένως η ποσότητα του Δ(s) θα μειωθεί. ii. $V = 31{,}25$ L.

11. α) i. 0,2 mol KO_2 και 0,2 mol CO_2. ii. 0,8 (80%). iii. $K_c = 1{,}2$.

β) i. Θα μειωθεί. ii. Θα αυξηθεί.

γ) Όχι. Ακόμη και αν αντιδράσει όλη η ποσότητα του KO_2 θα ισχύει: $Q_c < K_c$.

12. α) Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier η μείωση της θερμοκρασίας ευνοεί τις εξώθερμες αντιδράσεις και επομένως με την ψύξη η απόδοση θα είναι μεγαλύτερη.

β) $K_c = 4$.

γ) Με τη μεταβολή του όγκου η ποσότητα του NO_2 θα γίνει 25 mol και επομένως η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς τα δεξιά. Από την έκφραση της $K_c = 4$ υπολογίζουμε το νέο όγκο του δοχείου: $V' = 1{,}2$ L και άρα ο όγκος μειώνεται κατά 8,8 L.

δ) Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier με την αύξησης της πίεσης η ισορροπία οδεύει προς τα λιγότερα mol αερίων, οπότε θα ευνοήσει και την παραγωγή μεγαλύτερης ποσότητας HNO_3.

13. Με την αφαίρεση CO_2 η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier. Κατασκευάζουμε τον πίνακα της αντίδρασης.

(mol)	FeO(s)	+ CO(g)	→	Fe(s)	+	CO_2(g)
ΧΙ	0,25	0,25		1,25		1,25
	−	−		−		−λ
	−x	−x		x		x
ΝΧΙ	0,25 − x	0,25 − x		1,25 + x		1,25 − λ + x

Στη νέα χημική ισορροπία υπάρχει (1/5)·0,25 = 0,05 mol CO(g) και επομένως x = 0,2 mol.

Στην αρχική χημική ισορροπία:

$$K_c = \frac{[CO_2]}{[CO]} = \frac{1{,}25}{0{,}25} = 5 \text{ (οι όγκοι απλοποιούνται)}$$

Στη νέα χημική ισορροπία:

$$K_c = \frac{[CO_2]}{[CO]} = \frac{1{,}45 + \lambda}{0{,}05} = 5,\ 1{,}45 + \lambda = 0{,}25,\ \lambda = 1{,}2 \text{ mol}$$

ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑ (7)

Θέμα Α Α1. Β. Α2. Β. Α3. Β. Α4. Β. Α5. Α.

Θέμα Β Β1. α) Σ. β) Σ. γ) Σ. δ) Σ.

Β2. α) Με την αύξηση του όγκου του δοχείου και σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά με αποτέλεσμα τη μείωση της ποσότητας του $CaCO_3(s)$ και την αύξηση της ποσότητας του CaO(s).

β) Στην κατάσταση της ισορροπίας ισχύει: $K_c = [CO_2]$, και η σταθερά K_c εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία. Επομένως, με τη μεταβολή του όγκου η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά αλλά η συγκέντρωση του CO_2 παραμένει σταθερή.

Β3. Επιλογή Α. Έστω x mol $SO_2(g)$ και y mol $O_2(g)$ οι αρχικές ποσότητες. Η ποσότητα του $SO_2(g)$ που αντιδρά είναι 2ω = 0,8x (1) ενώ η ποσότητα του $O_2(g)$ που αντιδρά είναι ω = 0,2y (2). Από τη σχέση (1) προκύπτει: x = 2,5ω, ενώ από τη σχέση (2): y = 5ω. Το $SO_2(g)$ είναι σε έλλειμμα και επομένως η απόδοση της αντίδρασης υπολογίζεται με βάση το συστατικό αυτό: α = 2ω/x = 0,8 (80%).

Β4. α) Επιλογή 4.

β) Έστω α (M) η $[Ag^+]$ στην αρχική χημική ισορροπία. Θα ισχύει: $K_c = x/\alpha^2$. Με την αραίωση στο διπλάσιο όγκο οι αρχικές συγκεντρώσεις γίνονται: $[Cu^{2+}(aq)] = x/2$ και $[Ag^+(aq)] = \alpha/2$ και ισχύει: $Q_c > K_c$. Επομένως εξελίσσεται αντίδραση προς τα αριστερά και στη νέα ισορροπία θα ισχύει: $[Cu^{2+}(aq)] < x/2$.

Θέμα Γ

Γ1. Έστω x mol η αρχική ποσότητα της ουσίας A(g). Για την αρχική κατάσταση ισχύει: $P \cdot V = x \cdot R \cdot T$ (1)

Έστω ότι μέχρι την κατάστασης της ισορροπίας αντιδρούν 2y mol της ουσίας A(g) με y mol της ουσίας B(s) και προκύπτουν 2y mol της ουσίας Γ(g) καθώς και y mol της ουσίας Δ(g). Ο συνολικός αριθμός mol των αερίων στην ισορροπία θα είναι: $n_{ολ} = x + y$ και επομένως θα ισχύει: $1{,}2P \cdot V = (x + y) \cdot R \cdot T$ (2).

Από τις εξισώσεις (1) και (2) προκύπτει: 0,2x = y. Η απόδοση της αντίδρασης είναι: $\alpha = 2y/x = 0{,}4$ (40%).

Γ2. α) $\alpha = 0{,}75$ (75%), 0,5 mol NO, 1,25 mol O_2, 1,5 mol NO_2.

β) $K_c = 36$.

Γ3. α) Ισχύει: $Q_c = K_c = 49$.

β) i. $Q_c < K_c$. Άρα, το σύστημα δεν είναι σε χημική και θα εξελιχθεί αντίδραση προς τα δεξιά. ii. 0,7 mol HI.

Θέμα Δ

Δ1. α) $\alpha = 2/3$. β) 0,2625. γ) x = 0,32 mol ή x = 0,125 mol.

Δ2. α) $\alpha = 0{,}8$ (80%). β) $\alpha = 2/3$.

γ) Αυξήθηκε η ποσότητα του προϊόντος αλλά αυξήθηκε και η θεωρητική ποσότητά του, αναλογικά περισσότερο.

Δ3. α) Με την αύξηση του όγκου του διαλύματος δεν έχουμε πια ισορροπία και ισχύει $Q_c < K_c$ και επομένως θα εκδηλωθεί αντίδραση προς τα δεξιά με αποτέλεσμα την αύξηση του ποσοστού διάσπασης του σακχάρου.

β) $V = 400$ mL.

ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑ (8)

Θέμα Α Α1. Β. Α2. Δ. Α3. Γ. Α4. Β. Α5. Γ.

Θέμα Β

Β1. α) Η περίπτωση αντίδρασης κατά την οποία ένα από τα προϊόντα της λειτουργεί ως καταλύτης.

β) i. Η καμπύλη Γ. ii. Η αντίδραση γίνεται αρχικά με μικρή ταχύτητα λόγω της απουσίας των ιόντων Mn^{2+} που λειτουργούν

ως καταλύτης. Στη συνέχεια και λόγω της δημιουργίας $MnSO_4$ η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται. Τέλος, η ταχύτητα της αντίδρασης μειώνεται καθώς η συγκέντρωση των αντιδρώντων έχει μειωθεί σημαντικά.
γ) Αν προστεθούν από την έναρξη της αντίδρασης ιόντα Mn^{2+} η αντίδραση θα ξεκινήσει με μεγάλη ταχύτητα.
Β2. α) Α(g): Καμπύλη (2), Δ(g): καμπύλη (1). Η μεταβολή της συγκέντρωσης του Α(g) είναι κατ' απόλυτη τιμή ίση με τη μεταβολή της συγκέντρωσης του Δ(g) καθώς έχουν τον ίδιο συντελεστή (1).
β) i. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, η ισορροπία οδεύει προς τα δεξιά (αρχή Le Chatelier) και επομένως η τιμή της σταθεράς ισορροπίας αυξάνεται. ii. Και οι δύο ταχύτητες αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας καθώς αυξάνεται ο ρυθμός των αποτελεσματικών συγκρούσεων και για τις δύο αντιδράσεις (η ταχύτητα προς τα δεξιά αυξάνεται περισσότερο καθώς η ισορροπία κατευθύνεται προς τα δεξιά).
Β3. Σωστή επιλογή η Γ. Αφού για κάθε 1 mol H_2O απαιτείται ενέργεια E_o τότε για κάθε 1 μόριο H_2O απαιτείται ενέργεια E_o/N_A. Η ενέργεια αυτή θεωρούμε ότι αποδίδεται με την απορρόφηση ενός φωτονίου και επομένως ισχύει: $E_\varphi = h\cdot\nu \geq E_o/N_A$ και άρα $h\cdot c/\lambda \geq E_o/N_A$. Αν επιλύσουμε την εξίσωση ως προς λ προκύπτει η επιλογή Γ.
Β4. +22 kJ.

Θέμα Γ

Γ1. α) $K_c = [\Gamma]/[A]$ και επομένως $[A] = [\Gamma]/K_c$, που αντιστοιχεί στη γενική εξίσωση της ευθείας $y = \alpha x$, όπου $\alpha = 1/K_c$.
β) $K_c = 0{,}4/0{,}5 = 0{,}8$.
Γ2. α) 1 mol Α, 6 mol Γ.
β) 0,1 $M\cdot s^{-1}$.
γ) Πολύπλοκης μορφής (σε στάδια).
δ) $k = 0{,}2\ M^{-1}\cdot s^{-1}$.
Γ3. α) Έστω c η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος της σακχαρόζης και x (mol/L) η συγκέντρωση που διασπάστηκε μέχρι τη χρονική στιγμή t. Επομένως, τη χρονική στιγμή t στο διάλυμα θα συνυπάρχουν σακχαρόζη σε συγκέντρωση $(c - x)$, γλυκόζη σε συγκέντρωση x και φρουκτόζη σε συγκέντρωση x. Με βάση το νόμο του van't Hoff, θα ισχύουν:
$t = 0$: $10 = c\cdot R\cdot T$. Χρονική στιγμή t: $15 = (c + x)\cdot R\cdot T$. Επομένως: $1{,}5c = (c + x)$, $x = 0{,}5c$.
Άρα διασπάται το 50% της σακχαρόζης.
β) $\Pi = 20$ atm.

Θέμα Δ

Δ1. $K_c = [Cl_2] = 1{,}2$.
Δ2. α) i. 2 mol Α και 4 mol Β, ii. 0,5.
β) 8,5 mol.
γ) προς τα αριστερά.
Δ3. α) Α(g): 0,4 $mol\cdot min^{-1}$, Β(s): 0,2 $mol\cdot min^{-1}$.
β) 0,4 $mol\cdot min^{-1}$.
γ) Συνεχής ροή ψυχρού νερού στο εξωτερικό μέρος του μεγάλου αντιδραστήρα.

ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑ (9)

Θέμα Α Α1. Α. Α2. Δ. Α3. Δ. Α4. Γ. Α5. Α.

Θέμα Β

Β1. α) Επιλογή Β.
β) Αν αντιστοιχούσε στο συστατικό Α τότε το Β θα αντιδρούσε πλήρως.
Β2. Ι. Απάντηση γ. Τα τρία στοιχεία ανήκουν στην ίδια περίοδο του Περιοδικού Πίνακα αλλά το $_8O$ είναι πιο δεξιά (16η ομάδα). Καθώς σε μία περίοδο η ενέργεια ιοντισμού αυξάνεται προς τα δεξιά το Ο θα έχει τη μεγαλύτερη ενέργεια ιοντισμού.
ΙΙ. Απάντηση α. Τα τρία σωματίδια είναι ισοηλεκτρονιακά καθώς διαθέτουν από 18 ηλεκτρόνια. Καθώς το ιόν $_{17}Cl^-$ έχει το μικρότερο πυρηνικό φορτίο θα ασκεί μικρότερες έλξεις στα εξωτερικά και επομένως θα έχει το μεγαλύτερο μέγεθος.
ΙΙΙ. Απάντηση β. Από τα τρία αυτά στοιχεία ο Ρ είναι πιο πάνω και πιο δεξιά στον Περιοδικό Πίνακα. Καθώς η ατομική ακτίνα μειώνεται προς τα δεξιά και προς τα πάνω ο Ρ θα έχει τη μικρότερη ατομική ακτίνα.
IV. Απάντηση α. Από τα τρία αυτά στοιχεία της 3ης περιόδου μόνο το Na έχει ένα ηλεκτρόνιο στην εξωτερική στιβάδα και επομένως η απόσπαση του δεύτερου ηλεκτρονίου γίνεται από εσωτερική στιβάδα που είναι πολύ πιο κοντά στον πυρήνα και επιπλέον καταστρέφει δομή ευγενούς αερίου. Επομένως, το άτομο του στοιχείου αυτού θα έχει μεγαλύτερη E_{i2}.
Β3. α) Διάγραμμα Α. Αρχικά έχουμε απότομη αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων CrO_4^{2-}. Στη συνέχεια με βάση την αρχή Le Chatelier η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά και η συγκέντρωση των CrO_4^{2-} μειώνεται ενώ των ιόντων $Cr_2O_7^{2-}$ αυξάνεται διπλάσια.
β) Αυξάνεται, λόγω αύξησης της συγκέντρωσης του CrO_4^{2-}.
Β4. α) Σωστή επιλογή 3.
Δοχείο Α

(mol)	$H_2(g)$	+ $I_2(g)$	⇌ $2HI(g)$
	1	1	–
	−x	−x	2x
	1 − x	1 − x	2x

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2]\cdot[I_2]} = \left(\frac{2x}{1-x}\right)^2 \quad (1)$$

Δοχείο Β

(mol)	$H_2(g)$	+ $I_2(g)$	⇌ $2HI(g)$
	–	–	2
	y	y	−2y
	y	y	2 −2y

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2]\cdot[I_2]} = \left(\frac{2-2y}{y}\right)^2 \quad (2)$$

Από τις σχέσεις (1) και (2) προκύπτει: $2 - 2y = 2x$. Άρα, τα δοχεία Α και Β θα περιέχουν την ίδια ποσότητα HI(g).

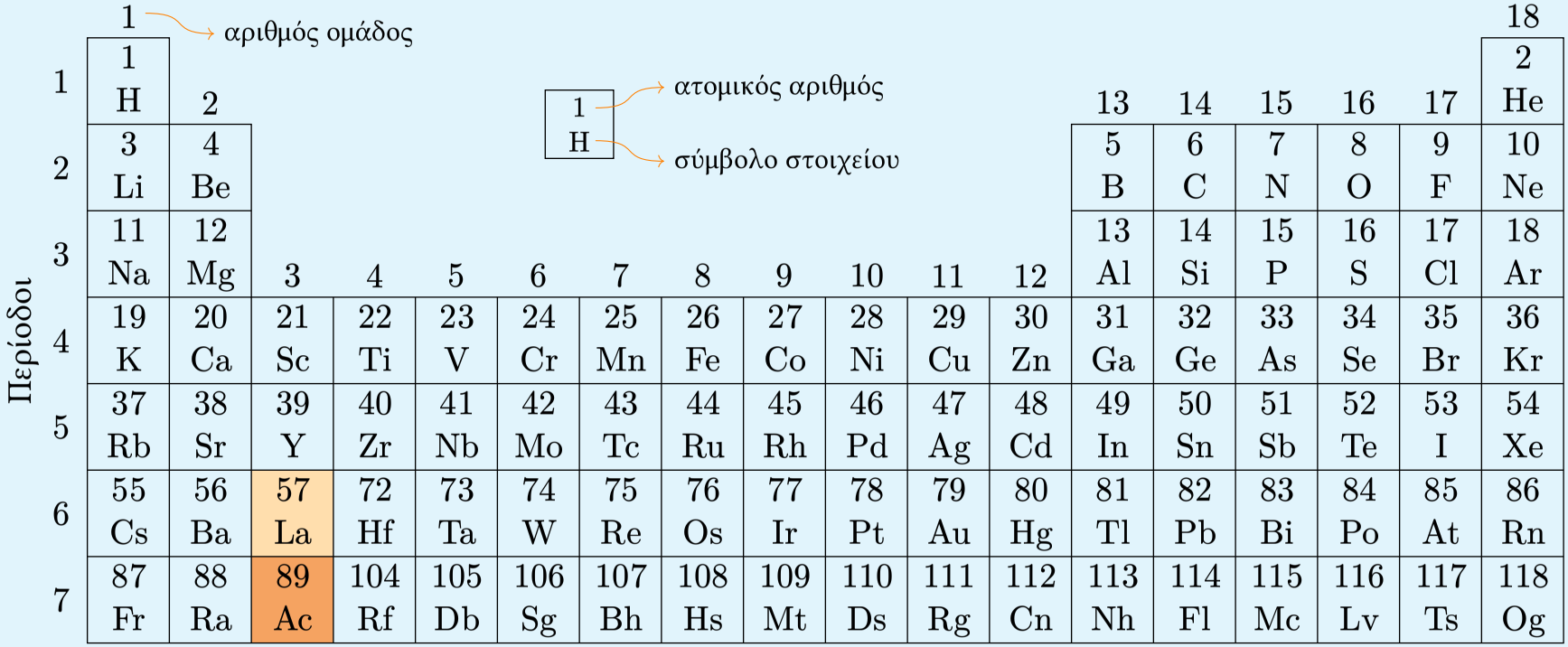
Θέμα Γ

Γ1. α) $\upsilon = 2\cdot10^{-4}\ M\cdot s^{-1}$.
β) Μεγαλύτερη (η ταχύτητα της αντίδρασης συνήθως μειώνεται με την πάροδο του χρόνου).
Γ2. α) i. $\upsilon = [HgCl_2]\cdot[C_2O_4^{2-}]^2$, 3ης τάξης. ii. $k = 8\cdot10^{-3}\ M^{-2}\cdot min^{-1}$. iii. Πολύπλοκης μορφής.
β) $\upsilon_{o4} = 3{,}2\cdot10^{-6}\ M\cdot min^{-1}$. $\upsilon = 0$ (τέλος αντίδρασης).
γ) $\theta_2 > \theta_1$, γιατί $k_2 > k_1$.
Γ3. $K_c = 2$.
Γ4. 49200.

Θέμα Δ

Δ1. α) α = 4 mol, β = 6 mol, $K_c = 4$, απόδοση = 2/3.
β) γ = 12 mol.
γ) $V' = 12$ L. δ) Εξώθερμη, $K_c = 2/3$.
Δ2. Επιλογή Δ. Από το διάγραμμα παρατηρούμε ότι ο ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης του προϊόντος Β παραμένει σταθερός κατά την διάρκεια της αντίδρασης και επομένως η ταχύτητα της αντίδρασης είναι σταθερή.

Περιοδικός Πίνακας των Στοιχείων



Περίοδοι	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og

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

Κατάλογος χημικών στοιχείων

Z	Όνομα	Σύμβολο	A_r
1	Υδρογόνο	H	1,0080
2	Ήλιο	He	4,0026
3	Λίθιο	Li	6,94
4	Βηρύλλιο	Be	9,0122
5	Βόριο	B	10,81
6	Άνθρακας	C	12,011
7	Άζωτο	N	14,007
8	Οξυγόνο	O	15,999
9	Φθόριο	F	18,998
10	Νέον	Ne	20,180
11	Νάτριο	Na	22,990
12	Μαγνήσιο	Mg	24,305
13	Αργίλιο	Al	26,982
14	Πυρίτιο	Si	28,085
15	Φωσφόρος	P	30,974
16	Θείο	S	32,06
17	Χλώριο	Cl	35,45
18	Αργό	Ar	39,95
19	Κάλιο	K	39,098
20	Ασβέστιο	Ca	40,078
21	Σκάνδιο	Sc	44,956
22	Τιτάνιο	Ti	47,867
23	Βανάδιο	V	50,942
24	Χρώμιο	Cr	51,996
25	Μαγγάνιο	Mn	54,938
26	Σίδηρος	Fe	55,845
27	Κοβάλτιο	Co	58,933
28	Νικέλιο	Ni	58,693
29	Χαλκός	Cu	63,546
30	Ψευδάργυρος	Zn	65,38
31	Γάλλιο	Ga	69,723
32	Γερμάνιο	Ge	72,630
33	Αρσενικό	As	74,922
34	Σελήνιο	Se	78,971
35	Βρώμιο	Br	79,904
36	Κρυπτό	Kr	83,798
37	Ρουβίδιο	Rb	85,468
38	Στρόντιο	Sr	87,62
39	Ύτριο	Y	88,906
40	Ζιρκόνιο	Zr	91,224
41	Νιόβιο	Nb	92,906
42	Μολυβδένιο	Mo	95,95
43	Τεχνήτιο	Tc	97
44	Ρουθήνιο	Ru	101,07
45	Ρόδιο	Rh	102,91
46	Παλλάδιο	Pd	106,42
47	Άργυρος	Ag	107,87
48	Κάδμιο	Cd	112,41
49	Ίνδιο	In	114,82
50	Κασσίτερος	Sn	118,71
51	Αντιμόνιο	Sb	121,76
52	Τελλούριο	Te	127,60
53	Ιώδιο	I	126,90
54	Ξένο	Xe	131,29
55	Καίσιο	Cs	132,91
56	Βάριο	Ba	137,33
57	Λανθάνιο	La	138,91
58	Δημήτριο	Ce	140,12
59	Πρασινοδύμιο	Pr	140,91

Z	Όνομα	Σύμβολο	A_r
60	Νεοδύμιο	Nd	144,24
61	Προμήθειο	Pm	145
62	Σαμάριο	Sm	150,36
63	Ευρώπιο	Eu	151,96
64	Γαδολίνιο	Gd	157,25
65	Τέρβιο	Tb	158,93
66	Δυσπρόσιο	Dy	162,50
67	Όλμιο	Ho	164,93
68	Έρβιο	Er	167,26
69	Θούλιο	Tm	168,93
70	Υττέρβιο	Yb	173,05
71	Λουτήτιο	Lu	174,97
72	Άφνιο	Hf	178,49
73	Ταντάλιο	Ta	180,95
74	Βολφράμιο	W	183,84
75	Ρήνιο	Re	186,21
76	Όσμιο	Os	190,23
77	Ιρίδιο	Ir	192,22
78	Λευκόχρυσος	Pt	195,08
79	Χρυσός	Au	196,97
80	Υδράργυρος	Hg	200,59
81	Θάλλιο	Tl	204,38
82	Μόλυβδος	Pb	207,2
83	Βισμούθιο	Bi	208,98
84	Πολώνιο	Po	209
85	Άστατο	At	210
86	Ραδόνιο	Rn	222
87	Φράνκιο	Fr	223
88	Ράδιο	Ra	226
89	Ακτίνιο	Ac	227
90	Θόριο	Th	232,04
91	Πρωτακτίνιο	Pa	231,04
92	Ουράνιο	U	238,03
93	Ποσειδώνιο	Np	237
94	Πλουτώνιο	Pu	244
95	Αμερίκιο	Am	243
96	Κιούριο	Cm	247
97	Μπερκέλιο	Bk	247
98	Καλιφόρνιο	Cf	251
99	Αϊνσταΐνιο	Es	252
100	Φέρμιο	Fm	257
101	Μεντελέβιο	Md	258
102	Νομπέλιο	No	259
103	Λωρένσιο	Lr	262
104	Ραδερφόρντιο	Rf	267
105	Ντούμπνιο	Db	268
106	Σιμπόργκιο	Sg	269
107	Μπόριο	Bh	270
108	Χάσιο	Hs	269
109	Μαϊτνέριο	Mt	277
110	Νταρμστάντιο	Ds	281
111	Ρεντγκένιο	Rg	282
112	Κοπερνίκιο	Cn	285
113	Νιχόνιο	Nh	286
114	Φλερόβιο	Fl	290
115	Μοσκόβιο	Mc	290
116	Λιβερμόριο	Lv	293
117	Τενέσιο	Ts	294
118	Ογκανέσσιο	Og	294

Οι τιμές των σχετικών ατομικών μαζών είναι από τον περιοδικό πίνακα της IUPAC.

Σχετικές ατομικές μάζες (A_r) στοιχείων

Όνομα	Σύμβολο	A_r
Άζωτο	N	14
Άνθρακας	C	12
Αργίλιο	Al	27
Άργυρος	Ag	108
Ασβέστιο	Ca	40
Βάριο	Ba	137
Βρώμιο	Br	80
Θείο	S	32
Ιώδιο	I	127
Κάλιο	K	39
Κασσίτερος	Sn	119
Μαγγάνιο	Mn	55
Μαγνήσιο	Mg	24
Μόλυβδος	Pb	207
Νάτριο	Na	23
Νικέλιο	Ni	59
Οξυγόνο	O	16
Πυρίτιο	Si	28
Σίδηρος	Fe	56
Υδράργυρος	Hg	201
Υδρογόνο	H	1
Φθόριο	F	19
Φωσφόρος	P	31
Χαλκός	Cu	63,5
Χλώριο	Cl	35,5
Χρώμιο	Cr	52
Ψευδάργυρος	Zn	65



http://chemistrytopics.xyz/