

ΧΗΜΕΙΑ

Κανονική εξέταση χειμερινού εξαμήνου ακαδημαϊκού έτους 2024-25

Εξάμηνο 1^ο

Διδάσκοντες: Καθ. Δημήτριος Πάνιας, Υ.Δ. Μιχαήλ Βαφείας

Ομάδα Θεμάτων Γ

Θέματα για όλους τους φοιτητές.

Θέμα 1^ο

Για κάθε έναν από τους συνδυασμούς κβαντικών αριθμών του Πίνακα:

(α) Αναφέρετε, αν είναι δυνατό να ισχύουν για ένα ηλεκτρόνιο σε ένα άτομο (1 μονάδα).

(β) Αιτιολογήστε τις απαντήσεις σας. (1 μονάδα)

	n	l	m_l	m_s
(i)	2	1	0	+1/2
(ii)	3	0	+1	-1/2
(iii)	3	2	-2	-1/2

Λύση

Ο κύριος κβαντικός αριθμός **n** μπορεί να πάρει όλες τις ακέραιες θετικές τιμές, δηλαδή **n=1, 2, 3...**

Ο κβαντικός αριθμός της στροφορμής (ή αζιμουθιακός ή δευτερεύων) **l** παίρνει ακέραιες θετικές τιμές μεταξύ 0 και **n-1**, όπου **n** η τιμή του κύριου κβαντικού αριθμού.

Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός λαμβάνει και αυτός ακέραιες τιμές μεταξύ **-l** και **+l**, όπου **l** η τιμή του κβαντικού αριθμού της στροφορμής. Δηλαδή, **-l, l+1, ... 0 ... l-1, l**

Τέλος, ο κβαντικός αριθμός του spin για ένα ηλεκτρόνιο μπορεί να λάβει τις τιμές **m_s = -1/2** και **m_s = +1/2**.

Ηλεκτρόνια μπορούν να βρίσκονται μόνο σε τροχιακά για τα οποία ικανοποιούνται οι παραπάνω μαθηματικές σχέσεις/συνθήκες.

(i) Για τον συνδυασμό που δίνεται, η τιμή **n=2** είναι αποδεκτή.

Ο **l** μπορεί να πάρει τιμές από **0** έως **n-1 = 2-1 = 1**. Δηλαδή, **l = {0, 1}**. Συνεπώς η τιμή **l=1** είναι αποδεκτή.

Για **l=0** η τιμή που είναι επιτρεπτή για τον μαγνητικό κβαντικό αριθμό είναι **m_l = 0** και για **l=1** είναι **m_l = {-1, 0, 1}**.

Κατά συνέπεια ο συνδυασμός (2, 1, 0, +1/2) είναι επιτρεπτός και ισχύει για ένα ηλεκτρόνιο σε ένα άτομο.

(ii) Η τιμή **n=3** είναι αποδεκτή.

Ο **l** μπορεί να πάρει τιμές από **0** έως **n-1 = 3-1 = 2**. Δηλαδή, **l = {0, 1, 2}**. Συνεπώς η τιμή **l=0** είναι αποδεκτή.

Για **l=0** η τιμή που είναι επιτρεπτή για τον μαγνητικό κβαντικό αριθμό είναι **m_l = 0**. Οπότε η τιμή **m_l = +1** δεν είναι αποδεκτή για τη συγκεκριμένη τιμή του **l** και κατά συνέπεια ο συνδυασμός (2, 0, +1, -1/2) δεν μπορεί να ισχύει για ένα ηλεκτρόνιο σε ένα άτομο.

(iii) Όπως δείξαμε στο (ii) η τιμή **n=3** είναι αποδεκτή και επίσης, επειδή **l = {0,1,2}** και η τιμή **l=2** είναι αποδεκτή.

Για **l=2**, οι τιμές που είναι επιτρεπτές για τον μαγνητικό κβαντικό αριθμό είναι **m_l = {-2, -1, 0, 1, 2}**. Οπότε η τιμή **m_l = -2** είναι αποδεκτή.

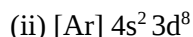
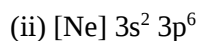
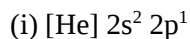
Κατά συνέπεια ο συνδυασμός (3, 2, -2, -1/2) είναι επιτρεπτός και ισχύει για ένα ηλεκτρόνιο σε ένα άτομο.

Σχόλια για τη βαθμολόγηση: Η ζητούμενη άσκηση έχει ως στόχο να εξετάσει την ικανότητα σας να χρησιμοποιείται τις αριθμητικές συσχετίσεις μεταξύ των κβαντικών αριθμών ώστε. Η εύρεση των επιτρεπόμενων συνδυασμών σας δίνει 1 μονάδα. Πλήρης αιτιολόγηση θεωρείται όταν έχετε αναφέρει (i) τις ακριβείς μαθηματικές

σχέσεις/συνθήκες που ισχύουν για κάθε κβαντικό αριθμό και (ii) έχετε δείξει με πράξεις για κάθε υποερώτημα τους λόγους για τους οποίους επιτρέπεται (ή όχι) ο συνδυασμός κβαντικών αριθμών που δίνεται. Απουσία μιας εξ αυτών ή και των δύο πληροφοριών, επιφέρει αφαίρεση βαθμολογίας.

Θέμα 2°

(α) Χρησιμοποιώντας μόνο τον περιοδικό πίνακα που δίνεται στη σελίδα 3, βρείτε ποια στοιχεία έχουν την παρακάτω ηλεκτρονιακή δομή (1 μονάδα).



(β) Ποιο από τα παραπάνω στοιχεία αναμένετε να έχει τη μεγαλύτερη πρώτη ενέργεια ιονισμού; Αιτιολογήστε την απάντησή σας ξανά με βάση τη θέση τους τον Περιοδικό Πίνακα στη σελίδα 3 (1 μονάδα).

Λύση

(α) Στον περιοδικό πίνακα των στοιχείων που δίνεται, υπάρχουν ως μοναδικές πληροφορίες οι περίοδοι και οι ομάδες του πίνακα. Αυτές οι πληροφορίες αρκούν για να εντοπίσουμε τη θέση κάθε στοιχείου στον πίνακα γνωρίζοντας μόνο την ηλεκτρονιακή του δομή. Πιο συγκεκριμένα:

- Η τιμή του κύριου κβαντικού αριθμού n , η οποία, στα στοιχεία που δίνονται, ταυτίζεται με την αριθμητική τιμή της στοιβάδας σθένους, δίνει την τιμή της περιόδου στην οποία αναμένουμε να βρούμε το στοιχείο.

Πρέπει να σημειωθεί ότι, για λόγους ελαχιστοποίησης της συνολικής ενέργειας του ατόμου, οι υποστοιβάδες $4s$ και $5s$ συμπληρώνονται πριν τη συμπλήρωση των υποστοιβάδων $3d$ και $4d$ αντίστοιχα. Συνεπώς, τα στοιχεία της $4^{\text{ης}}$ και $5^{\text{ης}}$ περιόδου ακολουθούν τη σειρά συμπλήρωσης: $4s \rightarrow 3d \rightarrow 4p$ και $5s \rightarrow 4d \rightarrow 5p$ αντίστοιχα. Ο αριθμός της περιόδου σε αυτές τις περιπτώσεις ταυτίζεται με τη τιμή του μεγαλύτερου κύριου κβαντικού αριθμού.

Εναλλακτικά, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την πληροφορία ότι η περίοδος που αναζητούμε είναι αμέσως επόμενη από το Ευγενές Αέριο που δίνεται στο συμβολισμό του στοιχείου, καθώς τα τροχιακά μέχρις σε αυτή τη δομή είναι πλήρως συμπληρωμένα με ηλεκτρόνια.

- Στη συνέχεια, είναι εύκολο να εντοπίσουμε ποιο στοιχείο από τη συγκεκριμένη περίοδο είναι το ζητούμενο. Με τη προϋπόθεση ότι το στοιχείο βρίσκεται ανάμεσα στην $2^{\text{η}}$ και την $5^{\text{η}}$ περίοδο, αν αναφέρουμε ότι κινούμαστε από αριστερά προς τα δεξιά στην περίοδο, μια θέση ανά ηλεκτρόνιο της στοιβάδας σθένους, είμαστε σωστοί στον εντοπισμό του στοιχείου.

Με βάση αυτό το συλλογισμό, έχουμε για τα ζητούμενα στοιχεία:

- (i) $[\text{He}] 2s^2 2p^1$: Το στοιχείο ανήκει στην $2^{\text{η}}$ περίοδο του περιοδικού πίνακα και είναι το 3^{o} στοιχείο της περιόδου ($2+1=3$ ηλεκτρόνια σθένους – $13^{\text{η}}$ Ομάδα). Είναι το **βόριο, B**.

Εναλλακτικά, μπορεί να ειπωθεί ότι ανήκει στην $2^{\text{η}}$ περίοδο του πίνακα γιατί είναι η αμέσως επόμενη μετά το τελευταίο στοιχείο της $1^{\text{ης}}$ περιόδου, που είναι το $[\text{He}]$.

- (ii) $[\text{Ne}] 3s^2 3p^6$: Το στοιχείο ανήκει στην $3^{\text{η}}$ περίοδο του περιοδικού πίνακα και είναι το 8^{o} στοιχείο της περιόδου ($2+6=8$ ηλεκτρόνια σθένους – $18^{\text{η}}$ Ομάδα). Είναι το **αργό, Ar**.

Εναλλακτικά, μπορεί να ειπωθεί ότι ανήκει στην $3^{\text{η}}$ περίοδο του πίνακα γιατί είναι η αμέσως επόμενη μετά το τελευταίο στοιχείο της $2^{\text{ης}}$ περιόδου, που είναι το $[\text{Ne}]$.

- (iii) $[\text{Ar}] 4s^2 3d^8$: Το στοιχείο ανήκει στην $4^{\text{η}}$ περίοδο του περιοδικού πίνακα και είναι το 10^{o} στοιχείο της περιόδου ($2+8=10$ ηλεκτρόνια σθένους – $10^{\text{η}}$ Ομάδα). Είναι το **νικέλιο, Ni**.

Εναλλακτικά, μπορεί να ειπωθεί ότι ανήκει στην $4^{\text{η}}$ περίοδο του πίνακα γιατί είναι η αμέσως επόμενη μετά το τελευταίο στοιχείο της $3^{\text{ης}}$ περιόδου, που είναι το $[\text{Ar}]$.

Σχόλια για τη βαθμολόγηση: Η ζητούμενη άσκηση έχει ως στόχο να εξετάσει την ικανότητα σας να κινείστε με τη βοήθεια της ηλεκτρονιακής δομής και των στοιβάδων σθένους στον περιοδικό πίνακα. Επειδή ο Πίνακας ΔΕΝ διαθέτει στοιχεία ατομικών και μαζικών αριθμών, παρά μόνο περιόδους και ομάδες, η δικαιολόγηση με απαρίθμηση ατομικού αριθμού δεν μπορεί να θεωρηθεί έγκυρη. Η εύρεση των στοιχείων, ανεξαρτήτως δικαιολόγησης παίρνει τη μισή μονάδα. Η σωστή δικαιολόγηση, όπως παραπάνω, δίνει την άλλη μισή μονάδα.

(β) Η ενέργεια ιονισμού (ή ιοντισμού) είναι η ελάχιστη ενέργεια (σε kJ/mol) που απαιτείται για την απομάκρυνση ενός e^- από ένα άτομο στη θεμελιώδη κατάσταση σε αέρια φάση. Πρώτη ενέργεια ιονισμού είναι συνεπώς η ενέργεια για την απομάκρυνση του πρώτου εκ των e^- σθένους. Όταν ένα e^- αφαιρείται από ένα άτομο οι απωστικές δυνάμεις μεταξύ των υπόλοιπων e^- ελαττώνονται. Ταυτόχρονα, επειδή το φορτίο του πυρήνα παραμένει σταθερό, περισσότερη ενέργεια απαιτείται για την προοδευτική απομάκρυνση άλλων e^- . Σύμφωνα με τον παραπάνω συλλογισμό, θα παρατηρούμε αύξηση της πρώτης ενέργειας ιονισμού καθώς κινούμαστε από αριστερά προς τα δεξιά σε μια περίοδο – δηλαδή η πρώτη ενέργεια ιονισμού σε μια περίοδο αυξάνει με αύξηση του ατομικού αριθμού, λόγω αύξηση του του δραστικού φορτίου του πυρήνα. Για αυτό το λόγο τα ευγενή αέρια αναμένεται να έχουν και τις υψηλότερες ενέργειες ιονισμού, σε συνδυασμό με την σταθερότητα στη δομή τους που προέρχεται από τη συμπλήρωση όλων διαθέσιμων τροχιακών της στοιβάδας σθένους.

Για στοιχεία που βρίσκονται στην ίδια ομάδα, η ενέργεια ιονισμού ελαττώνεται με αύξηση του ατομικού αριθμού, δηλαδή καθώς κινούμαστε από πάνω προς τα κάτω. Τα στοιχεία της ίδιας ομάδας έχουν παρόμοια ηλεκτρονιακή δομή. Ωστόσο, καθώς αυξάνεται ο κύριος κβαντικός αριθμός n , αυξάνεται και η μέση απόσταση ενός ηλεκτρονίου σθένους από τον πυρήνα. Η μεγαλύτερη απόσταση μεταξύ e^- και του πυρήνα σημαίνει και ασθενέστερη έλξη, έτσι ώστε να γίνεται ευκολότερο να αφαιρεθεί το πρώτο e^- παρόλο που το ενεργό πυρηνικό φορτίο αυξάνεται επίσης προς την ίδια κατεύθυνση.

Με βάση τα παραπάνω, το Ar, ως Ευγενές Αέριο, αναμένουμε να έχει τη μεγαλύτερη πρώτη ενέργεια ιονισμού από τα τρία στοιχεία που δίνονται.

Σχόλια για τη βαθμολόγηση: Η ζητούμενη άσκηση έχει ως στόχο να εξετάσει την κατανόηση της ενέργειας ιονισμού και την περιοδικότητα αυτής με βάση το πυρηνικό φορτίο και την απόσταση των ηλεκτρονίων σθένους από τον πυρήνα. Σωστή επιλογή του στοιχείου δίνει τη μισή μονάδα. Η αιτιολόγηση που αναφέρεται παραπάνω δίνει την άλλη μισή μονάδα.

Θέμα 3^ο

(α) Ποια είναι η διαφορά μεταξύ ηλεκτραρνητικότητας και ηλεκτρονιακής συγγένειας; (1 μονάδα)

(β) Το $AlCl_3$ ή το KCl αναμένετε να είναι πιο διαλυτό στο νερό; Χρησιμοποιήστε τον πίνακα τιμών ηλεκτραρνητικότητας που δίνεται στην σελίδα 4 για να αιτιολογήσετε την απάντησή σας. (1 μονάδα).

Λύση

(α) Η ηλεκτρονιακή συγγένεια είναι η ενέργεια η οποία απελευθερώνεται ή απορροφάται όταν ένα ηλεκτρόνιο προσλαμβάνεται από ένα ουδέτερο άτομο στοιχείου σε αέρια κατάσταση για να γίνει ανιόν. Η ηλεκτραρνητικότητα δείχνει την τάση που παρουσιάζει ένα άτομο να προσελκύει προς το μέρος του τα κοινά ηλεκτρόνια ενός χημικού δεσμού. Παρότι και η ηλεκτρονιακή συγγένεια και η ηλεκτραρνητικότητα αποτελούν περιοδικές συναρτήσεις του ατομικού αριθμού των χημικών στοιχείων (και οι δύο αναμένεται να είναι μικρότερες όσο κινούμαστε προς τα κάτω και προς τα αριστερά στον Περιοδικό Πίνακα) εκεί σταματούν οι ομοιότητες τους. Η ηλεκτρονιακή συγγένεια μπορεί να μετρηθεί και να ποσοτικοποιηθεί για κάθε στοιχείο γιατί εκφράζει ένα ποσό ενέργειας. Η ηλεκτραρνητικότητα δεν ποσοτικοποιείται αλλά εκφράζεται συνήθως σε μια κλίμακα (πχ. Κλίμακα Pauling) και σημασία δεν έχει τόσο η τιμή της για ένα στοιχείο, όσο η διαφορά μεταξύ δύο στοιχείων που συμμετέχουν σε ένα δεσμό. Επίσης, η ηλεκτρονιακή συγγένεια υπολογίζεται για άτομα στοιχείων που βρίσκονται αποκλειστικά στην αέρια κατάσταση ενώ ο υπολογισμός διαφορών ηλεκτραρνητικότητας δεν περιορίζεται σε μια μόνο φάση.

(β) Το μόριο του νερού είναι ισχυρά πολικό εξαιτίας της ύπαρξης δύο ασύζευκτων ζευγών ηλεκτρονίων (δίπολο μόριο). Εξαιτίας αυτής της ιδιότητας, το νερό ως διαλύτης διαλύει ενώσεις που έχουν ιοντικό χαρακτήρα. Αν

υπολογίσουμε με τη βοήθεια των τιμών του πίνακα τη διαφορά ηλεκτραρνητικότητας στο δεσμό Al και Cl και την αντίστοιχη διαφορά στο δεσμό K και Cl, μπορούμε να υποστηρίξουμε ότι αυτό με τον πιο ιοντικό χαρακτήρα θα αναμένουμε να είναι πιο διαλυτό στο νερό.

Τιμή Ηλεκτραρνητικότητας Cl – Τιμή Ηλεκτραρνητικότητας Al = $3.0 - 1.5 = 1.5$

Τιμή Ηλεκτραρνητικότητας Cl – Τιμή Ηλεκτραρνητικότητας K = $3.0 - 0.8 = 2.2$

Συνεπώς, πιο διαλυτό στο νερό αναμένεται να είναι το KCl εξαιτίας του μεγαλύτερου ιοντικού χαρακτήρα που έχει ο δεσμός K-Cl.

Σχόλια για τη βαθμολόγηση: Η ζητούμενη άσκηση έχει ως στόχο να εξετάσει την κατανόηση σας στο ζήτημα του ιοντικού χαρακτήρα δεσμού σε ένα μόριο και τις συνέπειες που έχει αυτό για τη διαλυτότητα του σε συγκεκριμένους διαλύτες (πολικούς ή μη πολικούς).

- Στο ερώτημα (α) πλήρης αιτιολόγηση θεωρείται αυτή που αναδεικνύει τις κύριες διαφορές μεταξύ των δύο εννοιών (Ενεργειακό Μέγεθος – Ποιοτικό μέγεθος, Μετρήσιμη Ποσότητα – Συγκρίσιμη Ποσότητα, Υπολογισμός στην Αέρια φάση – Εφαρμογή για όλες τις φάσεις). Απουσία κάποιας από αυτές επιφέρει απώλεια βαθμών.
- Στο ερώτημα (β) πλήρης αιτιολόγηση θεωρείται ξανά ο ακριβής υπολογισμός της διαφοράς ηλεκτραρνητικότητας με βάση τις τιμές του πίνακα και η αναφορά στο νερό ως πολικό μόριο που μπορεί να δράσει ως διαλύτης για ιόντα ή ενώσεις ιοντικού χαρακτήρα. Μισή μονάδα δίνεται για την σωστή επιλογή της ένωσης και μισή μονάδα για την πλήρη αιτιολόγηση. Αιτιολογήσεις που δεν λαμβάνουν υπόψη τον πίνακα τιμών ηλεκτραρνητικότητας δε θεωρούνται αποδεκτές ακόμη και αν είναι θεωρητικά σωστές. Αιτιολογήσεις που δεν αναφέρονται στις ιδιότητες του νερού που σημειώθηκαν πιο πάνω δεν θεωρούνται πλήρους.

Θέμα 4^ο

(α) Χρησιμοποιώντας τα δεδομένα του Πίνακα τοποθετήστε σε σειρά τα ακόλουθα οξέα, από το πιο ισχυρό στο πιο ασθενές και αιτιολογήστε την απάντησή σας. (0.5 μονάδες)

Οξύ	pK _a
NH ₄ ⁺	9.25
H ₂ CO ₃	6.37
HSO ₄ ⁻	1.92

(β) Ποιες είναι οι συζυγείς τους βάσεις όταν διαλύονται στο H₂O και ποια είναι η τιμή pK_b τους; (1 μονάδα)

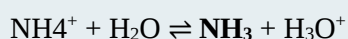
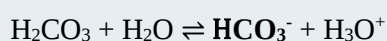
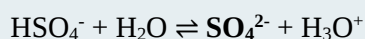
(γ) Τοποθετήστε τις συζυγείς βάσεις αντίστοιχα σε σειρά από την πιο ισχυρή στην πιο ασθενή. (0.5 μονάδες)

Λύση

(α) Το pK_a είναι ο αρνητικός φυσικός λογάριθμός της σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης ιονισμού ενός ασθενούς οξέος (K_a). Αφού η ισχύς ενός οξέος αυξάνει με αύξηση της K_a, έπεται από το μαθηματικό ορισμό του pK_a ότι τα πιο ισχυρά οξέα έχουν την μικρότερη τιμή pK_a. Συνεπώς η σειρά ισχύος είναι:



(β) Η συζυγής βάση ενός οξέος προκύπτει με αφαίρεση ενός ιόντος H⁺ από το χημικό τύπο του οξέος. Δέκτης των H⁺ όταν διαλύονται στο νερό είναι το μόριο H₂O. Οι αντιδράσεις οξέος – βάσεως για τα παραπάνω οξέα είναι κατά σειρά δραστηριότητας:



Οι συζυγείς βάσεις είναι συνεπώς: SO_4^{2-} , HCO_3^- και NH_3 .

Για κάθε ζευγάρι συζυγούς οξέος – συζυγούς βάσης ισχύει η σχέση $\text{pK}_a + \text{pK}_b = \text{pK}_w$. Με κατάλληλη αναδιάταξη είναι προφανές ότι θα ισχύει: $\text{pK}_b = \text{pK}_w - \text{pK}_a$. Θεωρώντας κανονικές συνθήκες (από τη στιγμή που δεν δίνεται καμία άλλη πληροφορία), η τιμή του $\text{pK}_w = 14$ και συνεπώς οι τιμές pK_b των ανωτέρων συζυγών βάσεων είναι:

Βάση	pK_b
SO_4^{2-}	12.08
HCO_3^-	7.63
NH_3	4.75

(γ) Το pK_b είναι ο αρνητικός φυσικός λογάριθμός της σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης ιονισμού μιας ασθενούς βάσης (K_b). Αφού η ισχύς μιας βάσης αυξάνει με αύξηση της K_b , έπεται από το μαθηματικό ορισμό του pK_b ότι οι πιο ισχυρές βάσεις έχουν την μικρότερη τιμή pK_b . Συνεπώς η σειρά ισχύος των βάσεων που υπολογίστηκαν παραπάνω είναι:



Όπως αναμενόταν, το πιο ισχυρό οξύ του ερωτήματος (α) έχει την πιο ασθενή συζυγή βάση και αντίστροφα, το πιο ασθενές οξύ την πιο ισχυρή συζυγή βάση.

Σχόλια για τη βαθμολόγηση: Η ζητούμενη άσκηση έχει ως στόχο να εξετάσει την κατανόησή σας στο ζήτημα των οξέων και των βάσεων κατά Bronsted, την εκτίμηση της ισχύος τους και τη συμπληρωματική σχέση που υπάρχει ανάμεσα στην ισχύ ενός οξέος και της συζυγούς του βάσης και αντίστροφα. Στα ερωτήματα (α) και (γ) πλήρης αιτιολόγηση, που παίρνει όλες τις μονάδες που αντιστοιχούν, περιλαμβάνει την αναφορά στον μαθηματικό ορισμό του pK_a (ή pK_b) και τη συσχέτιση του με το K_a (και το K_b αντίστοιχα). Απουσία αναφοράς σε αυτούς τους ορισμούς χάνει μονάδες. Στο ερώτημα (β) προσδιορίζεται συγκεκριμένα το νερό στην εκφώνηση για να δείχτεί μέσω χημικών αντιδράσεων ότι για κάθε οξύ υπάρχει μια συζυγής βάση και για κάθε βάση ένα συζυγές οξύ. Το μόριο του H_2O παίζει το ρόλο της βάσης ή του οξέος ανάλογα με την περίπτωση. Λάθη στη γραφή ή τα σθένη των οξέων και των βάσεων χάνουν κάποιες μονάδες ανάλογα με τη σοβαρότητα τους. Επίσης, οποιαδήποτε αναφορά στις συζυγείς βάσεις ή τα συζυγή οξέα χωρίς τις εξισώσεις χάνει μονάδες. Για τον προσδιορισμό του pK_b λαμβάνεται ως τιμή αναφοράς η τιμή σε κανονικές συνθήκες. Αριθμητικά λάθη στον υπολογισμό χάνουν κάποιες μονάδες ανάλογα με τη σοβαρότητα τους.

Επιπλέον Θέμα για φοιτητές που δεν έχουν κάνει τις εργαστηριακές ασκήσεις.

Θέμα 5^ο

Το γινόμενο διαλυτότητας του AgBr(s) στο νερό είναι ίσο με $K_{sp} = 7.7 \cdot 10^{-13}$ στους 25°C .

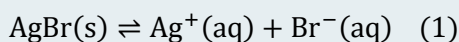
(α) Υπολογίστε τη γραμμομοριακή του διαλυτότητα στους 25°C . Θεωρήστε συμπεριφορά ιδανικού διαλύματος. (1 μονάδα).

(β) Τι αναμένετε να συμβεί στη γραμμομοριακή διαλυτότητα του AgBr(s) , αν στο διάλυμά του προστεθούν $0.10\text{M CaBr}_2(\text{aq})$; Αιτιολογήστε την απάντησή σας. (0.5 Μονάδες)

(γ) Ποιοι παράγοντες επηρεάζουν τη διαλυτότητα ενός στερεού και με ποιο τρόπο; (0.5 Μονάδες)

Λύση

(α) Η χημική αντίδραση διάλυση του AgBr(s) στο νερό είναι:



Η αντίστοιχη έκφραση του γινομένου διαλυτότητας είναι:

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] \quad (2)$$

Από την εξίσωση (1) προκύπτει ότι αναλογία mol είναι $1 \text{ mol Ag}^+(\text{aq}) \approx 1 \text{ mol AgBr(s)}$ και $1 \text{ mol Br}^-(\text{aq}) \approx 1 \text{ mol AgBr(s)}$. Αν εκφράσουμε ως s τη συγκέντρωση του $\text{Ag}^+(\text{aq})$ στην ισορροπία έχουμε:

$$[\text{Ag}^+] = s$$

και αντίστοιχα:

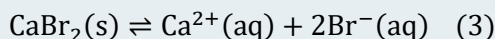
$$[\text{Br}^-] = s$$

Τώρα μπορούμε να εκφράσουμε το γινόμενο διαλυτότητας της εξίσωσης (2) σαν συνάρτηση της s :

$$K_{SP} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = s \times s = s^2$$

Συνεπώς, $s = (K_{SP})^{1/2} \approx 1 \times 10^{-6}$

(β) Η χημική αντίδραση διάλυση του $\text{CaBr}_2(\text{s})$ στο νερό είναι:



Συνεπώς, η προσθήκη του $\text{CaBr}_2(\text{s})$ θα προσθέσει στο διάλυμα ιόντα $\text{Br}^-(\text{aq})$. Λόγω επίδρασης κοινού ιόντος η γραμμομοριακή διαλυτότητα του AgBr(s) πρόκειται να ελαττωθεί καθώς σύμφωνα με την Αρχή Le Chatelier, η ισορροπία της αντίδρασης (1) θα μετακινηθεί προς τη μεριά των αντιδρώντων (προς τα αριστερά).

(γ) Η διαλυτότητα των ιοντικών στερεών επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες σημαντικότεροι των οποίων είναι η θερμοκρασία, η επίδραση κοινού και μη κοινού ιόντος, ο σχηματισμός συμπλόκου ιόντος, η υδρόλυση ανιόντων και κατιόντων, η φύση του διαλύτη και τέλος, το μέγεθος των τεμαχιδίων του στερεού. Η επίδραση τους είναι η ακόλουθη:

- **Θερμοκρασία:** Η διαλυτότητα στο νερό των περισσότερων ιοντικών στερεών αυξάνει με τη θερμοκρασία. Παρ' όλα αυτά, υπάρχουν αρκετές εξαιρέσεις, πχ. έχει παρατηρηθεί ότι η παρουσία ανιόντων, όπως SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , AsO_4^{3-} , SeO_4^{2-} και PO_4^{3-} , στα ιοντικά στερεά έχει ως αποτέλεσμα γενικά τη μείωση της διαλυτότητάς τους με την αύξηση της θερμοκρασίας. Τέλος, η διαλυτότητα του NaCl παραμένει πρακτικά ανεξάρτητη της θερμοκρασίας.
- **Επίδραση κοινού ιόντος:** Εάν σε κορεσμένο διάλυμα δυσδιάλυτου ηλεκτρολύτη προστεθεί ένα άλλο περισσότερο διαλυτό ιοντικό στερεό που έχει κοινό ιόν με αυτόν, η ισορροπία του γινομένου διαλυτότητας θα μετατοπιστεί προς την πλευρά των αντιδρώντων. Αυτό έχει ως συνέπεια τη μείωση της διαλυτότητας των ιοντικών στερεών με την παρουσία κοινού ιόντος.
- **Επίδραση μη κοινού ιόντος:** Η προσθήκη ισχυρού ηλεκτρολύτη σε κορεσμένο διάλυμα δυσδιάλυτου ιοντικού στερεού με το οποίο δεν έχει κοινό ιόν, έχει ως συνέπεια την αύξηση της διαλυτότητας του δυσδιάλυτου ιοντικού στερεού.
- **Επίδραση υδρόλυσης ιόντων:** Η υδρόλυση των κατιόντων ή ανιόντων του δυσδιάλυτου ιοντικού στερεού έχει ως συνέπεια την αύξηση της διαλυτότητάς του.
- **Επίδραση σχηματισμού συμπλόκων:** Η συμπλοκοποίηση των κατιόντων του δυσδιάλυτου ιοντικού στερεού έχει πάντα ως συνέπεια την αύξηση της διαλυτότητάς του.
- **Επίδραση της φύσης του διαλύτη:** Η προσθήκη οργανικού διαλύτη σε υδατικό διάλυμα, συνήθως, προκαλεί μείωση της διαλυτότητας των διαλυμένων ουσιών.
- **Επίδραση μεγέθους τεμαχιδίων του στερεού:** Η διαλυτότητα ενός ιοντικού στερεού και εν γένει ενός οποιουδήποτε στερεού στο νερό δεν είναι ανεξάρτητη του μεγέθους των τεμαχιδίων του στερεού, αλλά αυξάνει καθώς μειώνεται το μέγεθος τεμαχιδίων. Γενικά, οι μεγάλοι κρύσταλλοι είναι καθαρότεροι και περισσότερο δυσδιάλυτοι από τους μικρότερους.

Σχόλια για τη βαθμολόγηση: Η ζητούμενη άσκηση έχει ως στόχο να εξετάσει την κατανόηση σας σε θέματα που αφορούν τη διαλυτότητα αλάτων και τη συμπεριφορά των ιόντων σε υδατικά διαλύματα. Η ακριβής γραφή των

χημικών αντιδράσεων, η αναλυτική αιτιολόγηση όπως παραπάνω και οι σωστές αριθμητικές πράξεις στο ερώτημα (α) είναι προϋποθέσεις για να λάβετε το μέγιστο της βαθμολογίας. Δε θα κοπούν βαθμοί αν δεν υπολογίστηκε αριθμητικά η τιμή της τετραγωνικής ρίζας στο υποερώτημα (α). Στο ερώτημα (γ) αφαιρούνται για βαθμοί κάθε παράγοντα που δεν έχει αναφερθεί.