

Άσκηση 10.7

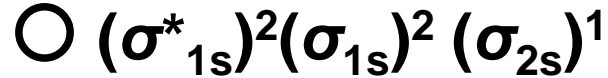
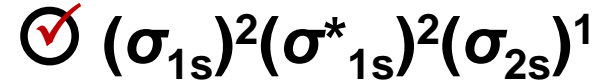
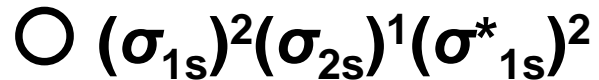
Περιγράψτε τους δεσμούς στο διοξείδιο του άνθρακα, CO_2 , εφαρμόζοντας τη θεωρία του δεσμού σθένους.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

1. Γράφουμε τη δομή Lewis του μορίου: $\ddot{\text{O}} = \text{C} = \ddot{\text{O}}$
2. Η διεύθυνση των ηλεκτρονικών ζευγών γύρω από το κεντρικό άτομο είναι γραμμική (μοντέλο VSEPR).
3. Άρα τα υβριδικά τροχιακά που χρησιμοποιεί το κεντρικό άτομο είναι sp
4. Κάθε διπλός δεσμός αποτελείται από ένα σ και έναν π δεσμό.
 - (a) Κάθε sp υβριδικό τροχιακό του C επικαλύπτεται με ένα $2p$ τροχιακό ενός ατόμου O σχηματίζοντας ένα σ δεσμό.
 - (b) Οι π δεσμοί σχηματίζονται με επικάλυψη ενός $2p$ ανυβριδοποίητου τροχιακού του C με ένα $2p$ τροχιακό του O

Άσκηση

(α) Ποια από τις παρακάτω ηλεκτρονικές δομές είναι η σωστή για το ιόν Li_2^+ ;



(β) Περιμένετε αυτό το ιόν να είναι διαμαγνητικό ή παραμαγνητικό; **Παραμαγνητικό**

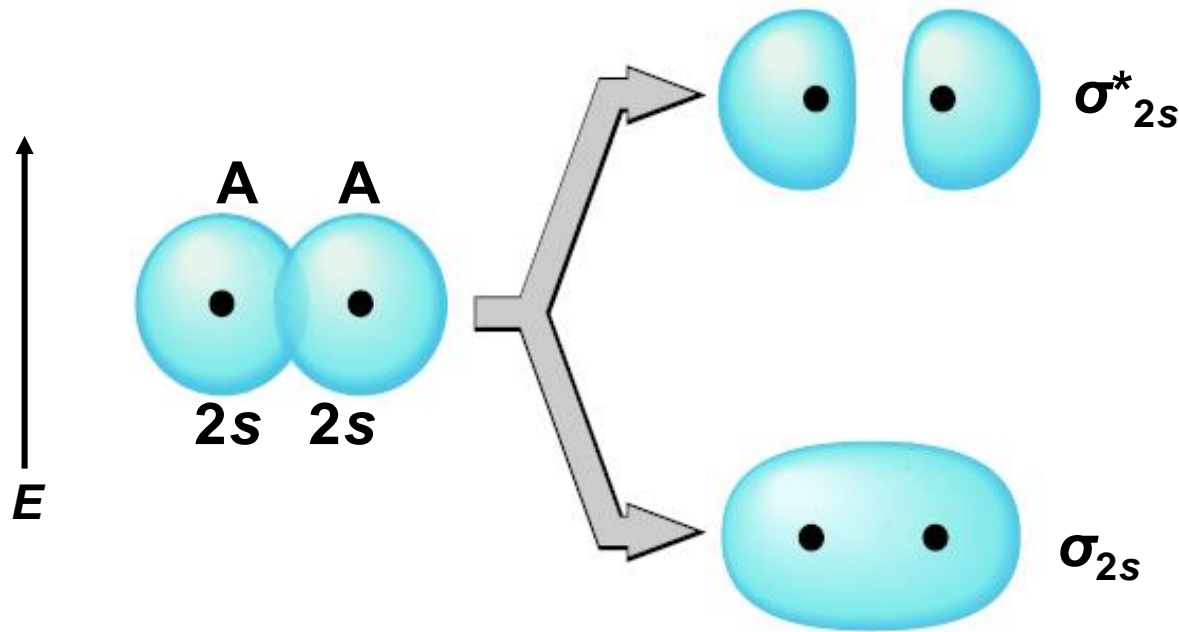
(γ) Πόση είναι η τάξη δεσμού στο Li_2^+ ;

$$\text{Τάξη δεσμού } \text{Li}_2^+ = \frac{1}{2}(3 - 2) = 0,5$$

Έξι κανόνες για την κατασκευή διαγραμμάτων MO για διατομικά μόρια της 2ης περιόδου

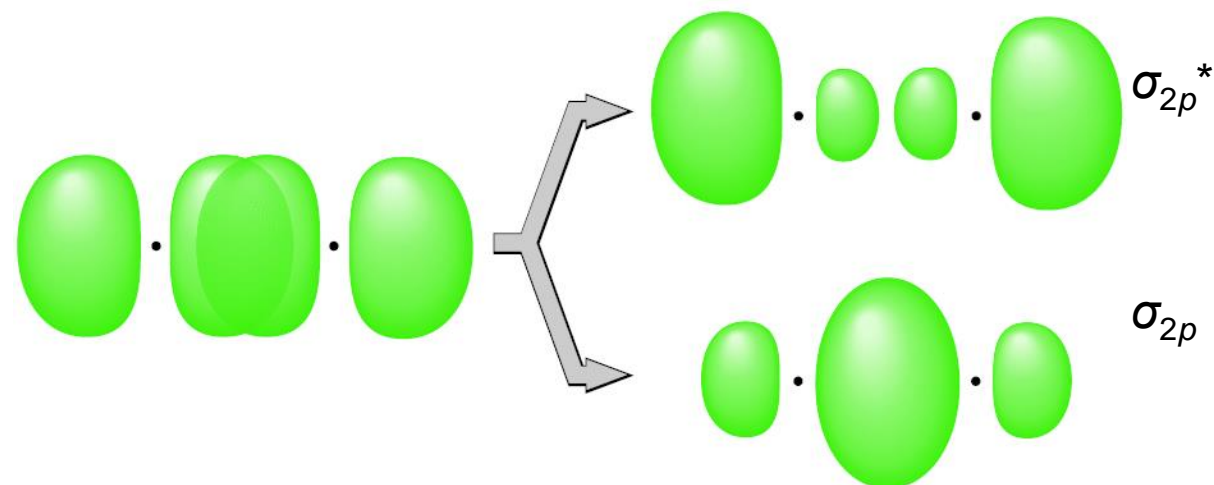
1. Ο αριθμός των MO που σχηματίζονται, ισούται με τον αριθμό των συνδυαζόμενων ατομικών τροχιακών (AO).
2. Τα AO συνδυάζονται (επικαλύπτονται) με άλλα τροχιακά παρόμοιας ενέργειας, άσχετα αν τα τροχιακά αυτά περιέχουν ή όχι ηλεκτρόνια και πόσα.
3. Όσο μεγαλύτερη είναι η έκταση της επικάλυψης δύο τροχιακών, τόσο σταθερότερο (δηλαδή χαμηλότερης ενέργειας) είναι το δεσμικό MO και τόσο ασταθέστερο (δηλαδή υψηλότερης ενέργειας) το αντιδεσμικό MO.
4. Κάθε MO μπορεί να δεχθεί το πολύ δυο ηλεκτρόνια με αντίθετα spin (απαγορευτική αρχή του Pauli).
5. Σε MO της ίδιας ενέργειας (εκφυλισμένα τροχιακά) τα ηλεκτρόνια τοποθετούνται αρχικά ένα-ένα με παράλληλα spin (κανόνας του Hund).
6. Τα MO σ_{1s} και σ^*_{1s} θα είναι συμπληρωμένα με τέσσερα e και δεν συνεισφέρουν στο σχηματισμό του δεσμού, οπότε δεν τα λαμβάνουμε υπ' όψιν και συγκεντρώνουμε την προσοχή μας στα τροχιακά $2s$ και $2p$ του φλοιού σθένους.

Διατομικά μόρια της 2ης περιόδου Επικάλυψη των τροχιακών σθένους 2s

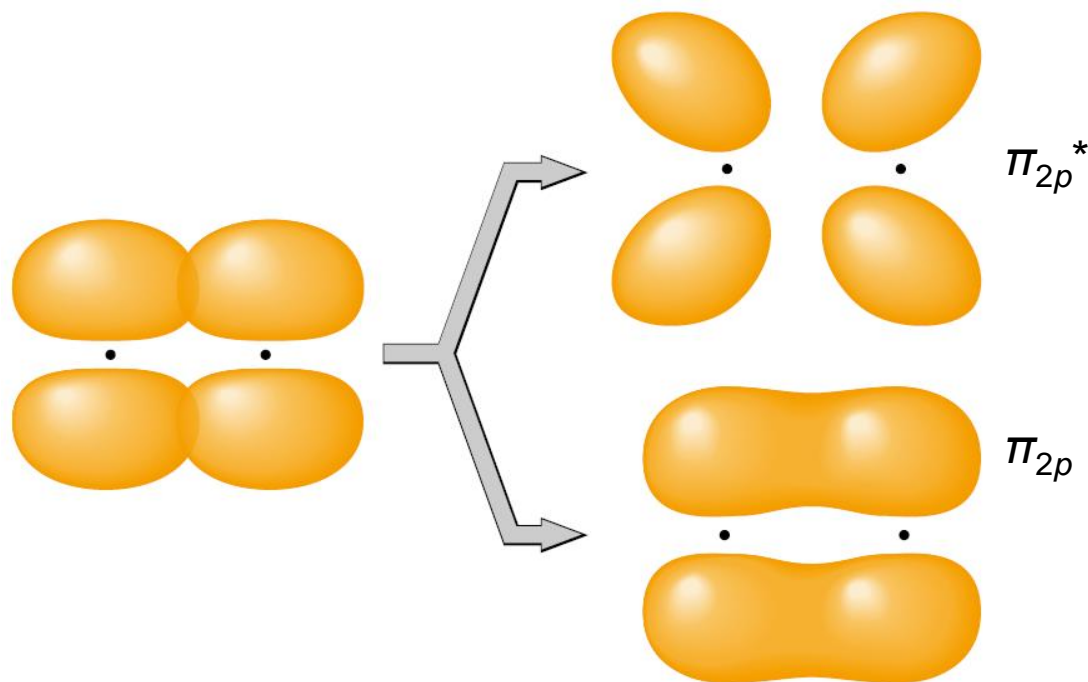


✓ Τα τροχιακά $2s$ των δύο ατόμων A συνδυάζονται όπως ακριβώς και τα $1s$, που είδαμε στο σχηματισμό του μορίου του υδρογόνου, και δίνουν ένα δεσμικό MO σ_{2s} και ένα αντιδεσμικό σ^*_{2s} .

Οι διαφορετικοί τρόποι με τους οποίους μπορούν να αλληλεπιδράσουν τα τροχιακά $2p$



1. Με επικάλυψη κατά μήκος των αξόνων σχηματίζονται τα μοριακά τροχιακά σ_{2p} και σ_{2p}^* .



2. Με επικάλυψη από πλάγιες θέσεις σχηματίζονται τα μοριακά τροχιακά π_{2p} και π_{2p}^* .

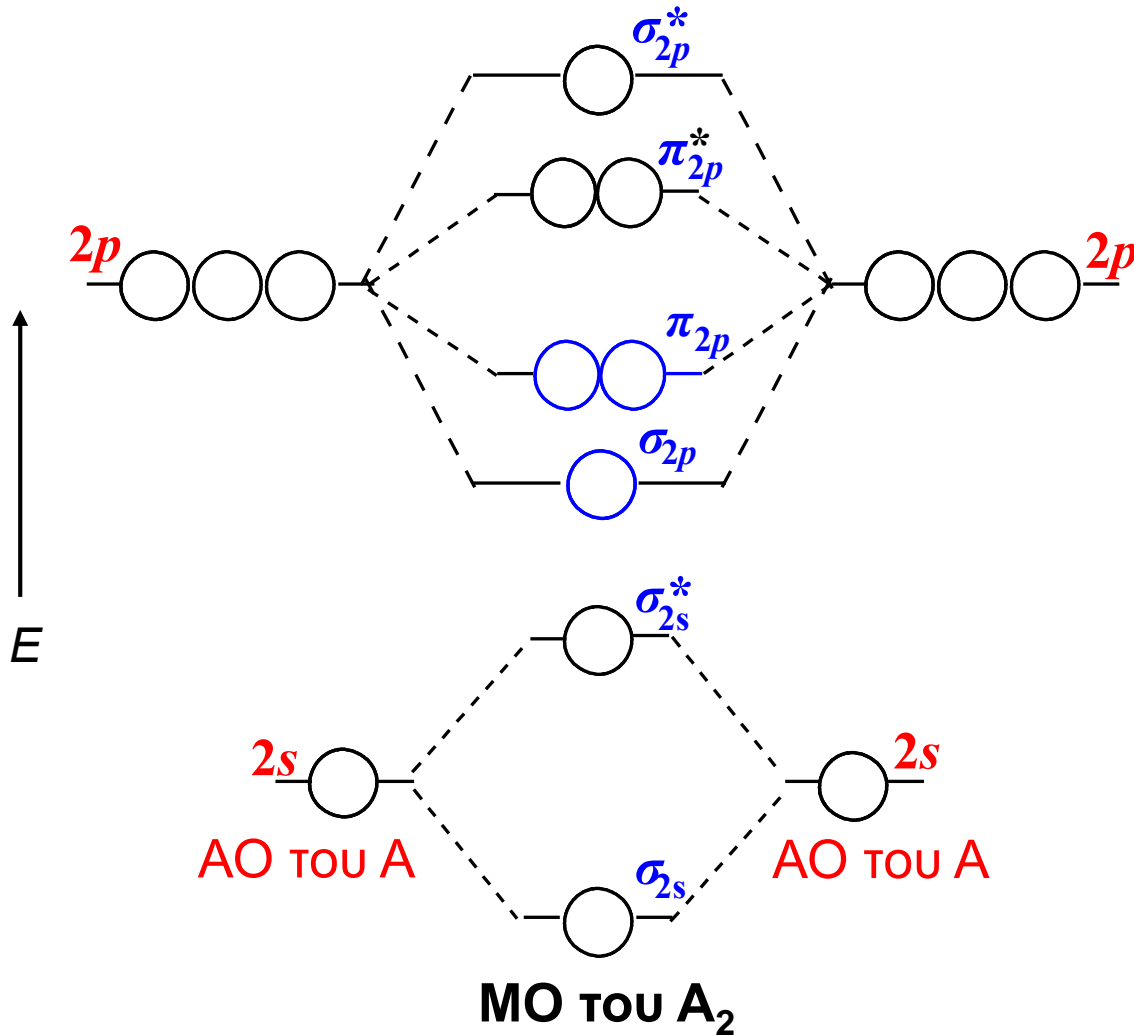
Κατάταξη των οκτώ MO κατά σειρά αυξανόμενης ενέργειας

1. Τα MO σ_{2s} και σ_{2s}^* θα έχουν τη χαμηλότερη ενέργεια από κάθε MO που προκύπτει από συνδυασμούς των $2p$ AO, αφού τα $2s$ AO βρίσκονται ενεργειακά χαμηλότερα από τα $2p$.
2. Μεταξύ των MO σ_{2s} και σ_{2s}^* , ενεργειακά υψηλότερα θα βρίσκεται ασφαλώς το αντιδεσμικό σ_{2s}^* .
3. Τα δύο δεσμικά MO π_{2p} , προκύπτουν με τον ίδιο ακριβώς τρόπο, γι' αυτό έχουν την ίδια ενέργεια, δηλαδή είναι ενεργειακά εκφυλισμένα. Το ίδιο ισχύει προφανώς και για το ζεύγος των αντιδεσμικών MO π_{2p}^* .
4. Ως προς το σ_{2p} τροχιακό, τα π_{2p} και π_{2p}^* θα είναι ασταθέστερα, δηλαδή ενεργειακά θα βρίσκονται υψηλότερα, αφού η επικάλυψη από πλευρικές θέσεις γίνεται σε μικρότερη έκταση, απ' ό,τι η επικάλυψη κατά μήκος του διαπυρηνικού άξονα. Ανάλογα, το σ_{2p}^* MO θα είναι σε υψηλότερο ενεργειακό επίπεδο από τα π_{2p}^* MO.

★ Έτσι, οι σχετικές ενέργειες των 8 MO θα είναι:

$$\sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2p} < \pi_{2p} = \pi_{2p} < \pi_{2p}^* = \pi_{2p}^* < \sigma_{2p}^*$$

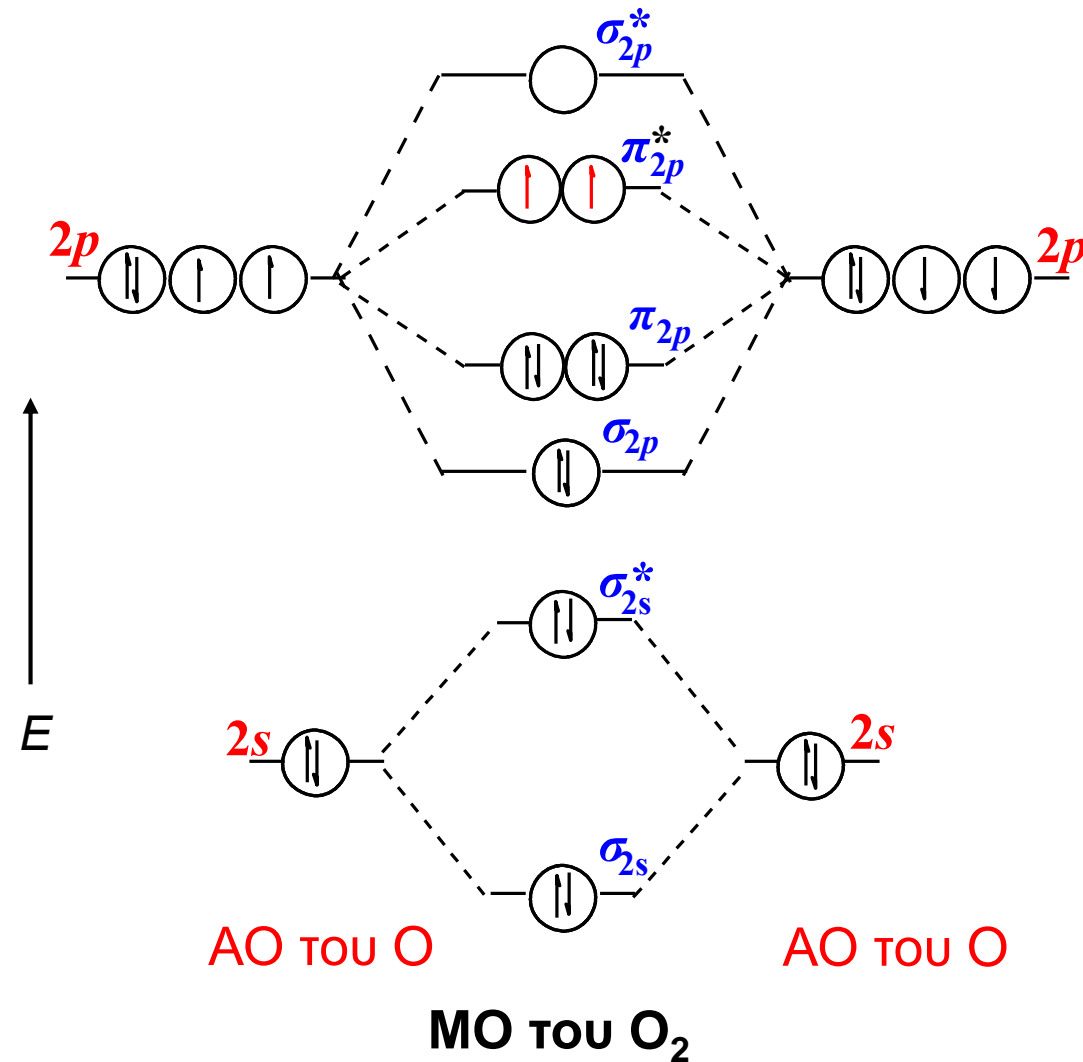
Ενεργειακό διάγραμμα MO για τα ομοπυρηνικά διατομικά μόρια της 2ης περιόδου



Το διάγραμμα αυτό ισχύει για τα μόρια O_2 , F_2 και Ne_2 , όπου η διαφορά ενέργειας ανάμεσα στα ατομικά τροχιακά $2s$ και $2p$ είναι μεγάλη.

!! Για τα ομοπυρηνικά μόρια Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 και N_2 , το τροχιακό σ_{2p} βρίσκεται ενεργειακά υψηλότερα από τα τροχιακά π_{2p}

Ενεργειακό διάγραμμα MO του O₂



☞ 12 e σθένους στο O₂ (6 e από κάθε άτομο), καταλαμβάνουν τα MO με τον τρόπο που δείχνει το διπλανό διάγραμμα τροχιακών.

☞ Υπάρχουν δύο μονήρη e στα αντιδεσμικά τροχιακά π_{2p}^* \Rightarrow το μοριακό οξυγόνο είναι **παραμαγνητικό**.

☞ Υπάρχουν 8 δεσμικά και 4 αντιδεσμικά ηλεκτρόνια \Rightarrow τάξη δεσμού = $\frac{1}{2}(8 - 4) = 2$ (διπλός δεσμός).

☞ Ηλεκτρονική δομή του O₂ με συμπυκνωμένη μορφή:
 $KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p})^4(\pi_{2p}^*)^2$

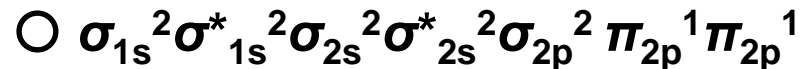
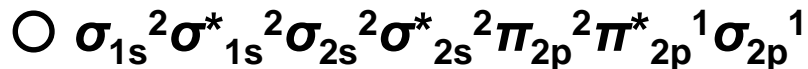
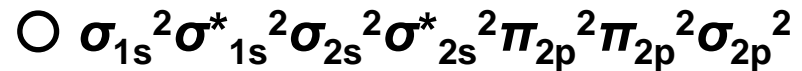
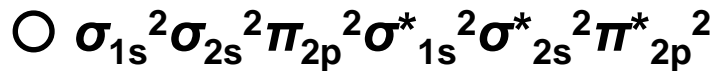
Άσκηση 10.9

Περιγραφή δομών μοριακών τροχιακών (ομοπυρηνικά διατομικά μόρια)

Το μόριο C_2 ανιχνεύεται στη φάση ατμού πάνω από άνθρακα σε υψηλή θερμοκρασία. Περιγράψτε τη δομή των μοριακών τροχιακών αυτού του μορίου. Δηλαδή: **(α)** δώστε το διάγραμμα μοριακών τροχιακών και την ηλεκτρονική δομή. **(β)** Περιμένετε η μοριακή αυτή ουσία να είναι διαμαγνητική ή παραμαγνητική; **(γ)** Πόση είναι η τάξη δεσμού στο C_2 ;

Άσκηση

Ποια από τις παρακάτω ηλεκτρονικές δομές είναι η σωστή για το ιόν C_2^{2-} ;

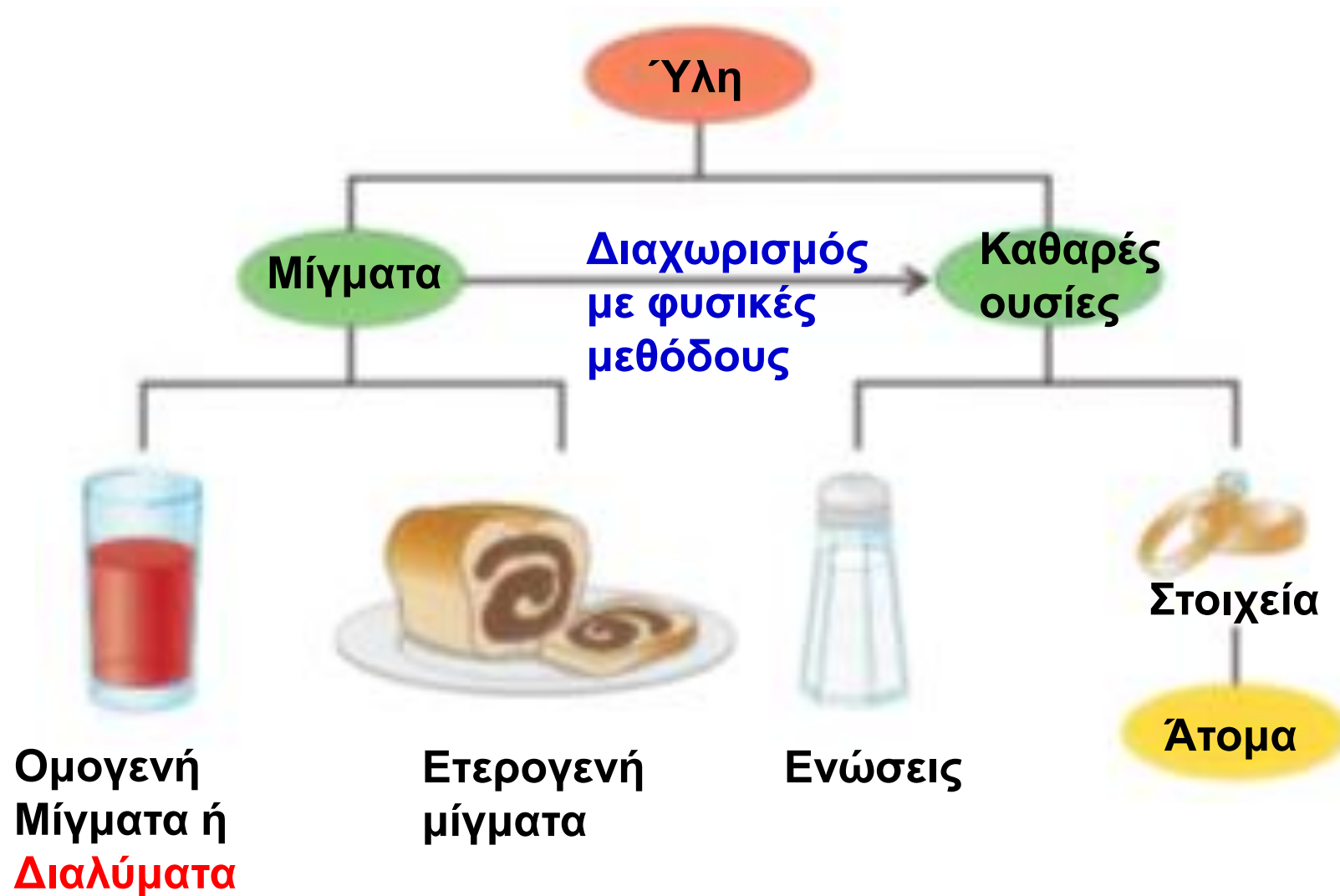


8. ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

- Τύποι διαλυμάτων
- Διαλυτότητα και η διαδικασία διάλυσης
- Επιδράσεις θερμοκρασίας και πίεσης πάνω στη διαλυτότητα
- Τρόποι έκφρασης της συγκέντρωσης
- Τάση ατμών διαλύματος
- Ανύψωση σημείου ζέσεως και ταπείνωση σημείου πήξεως
- Ώσμωση
- Αθροιστικές ιδιότητες ιοντικών διαλυμάτων
- Κολλοειδή

Η ύλη εμφανίζεται ως μίγματα και ως καθαρές ουσίες



Μίγματα

Μίγμα: ένα υλικό που μπορεί να διαχωριστεί με φυσικό τρόπο σε δύο ή περισσότερες ουσίες.

Ετερογενές μίγμα: το μίγμα που δεν έχει ενιαία σύσταση σε όλη του την έκταση και έτσι τα συστατικά του διακρίνονται είτε με γυμνό οφθαλμό είτε με το μικροσκόπιο.

Ομογενές μίγμα ή διάλυμα: το μίγμα που εμφανίζει ενιαία σύσταση και ίδιες ιδιότητες σε όλη του την έκταση.

Φάση: ένα τμήμα φυσικού συστήματος (αερίου, υγρού ή στερεού) το οποίο είναι ομογενές στη σύσταση και τις ιδιότητές του και μπορεί να διαχωριστεί από άλλες φάσεις με φυσικό τρόπο.



Ομογενή μίγματα = διαλύματα



Πολλές ουσίες, μεταξύ αυτών και το μπλε στερεό που βλέπουμε πάνω στην **ύαλο ωρολογίου**, διαλύονται πλήρως στο νερό σχηματίζοντας διαλύματα.

Το μπλε στερεό είναι ένυδρος θειικός χαλκός (II) ή πενταϋδρικός θειικός χαλκός (II) (κοινώς **γαλαζόπετρα**).

Γιατί παρασκευάζουμε διαλύματα;

Τύποι διαλυμάτων

Ανάλογα με τη φυσική κατάσταση υπό την οποία εμφανίζονται σε συνηθισμένες συνθήκες, τα διαλύματα διακρίνονται σε:

- ❖ Αέρια (ή αεριώδη),
- ❖ Στερεά και
- ❖ Υγρά

☆ Όλα τα αέρια μίγματα είναι ομογενή, άρα θα είναι και διαλύματα (π.χ. ο ατμοσφαιρικός αέρας).

☆ Από τα στερεά διαλύματα σπουδαιότερα είναι τα κράματα, τα οποία λαμβάνονται με σύντηξη δύο ή περισσότερων μετάλλων (π.χ. ο ορείχαλκος ή μπρούντζος: κράμα Cu/Zn).

☆ Υγρά διαλύματα σχηματίζονται με διάφορους τρόπους, όπως είναι η ανάμιξη δύο υγρών (π.χ. νερό και αιθανόλη), η διάλυση ενός στερεού σε υγρό (π.χ. NaCl σε νερό) και η διάλυση ενός αερίου σε υγρό (π.χ. αμμωνία σε νερό).

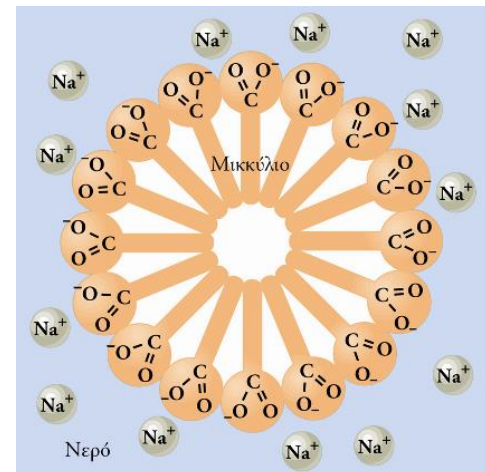
Χαρακτηριστικά των Διαλυμάτων

Διαλυμένη ουσία, στην περίπτωση διαλύματος αερίου ή στερεού διαλυμένου σε υγρό, είναι το αέριο ή το στερεό. Σε άλλες περιπτώσεις, η διαλυμένη ουσία είναι το συστατικό με τη μικρότερη αναλογία.

Διαλύτης, σε ένα διάλυμα αερίου ή στερεού σε ένα υγρό, είναι το υγρό. Σε άλλες περιπτώσεις, ο διαλύτης είναι το συστατικό με τη μεγαλύτερη αναλογία. Ο διαλύτης λέγεται και διαλυτικό μέσο.

☞ Στα διαλύματα οι διαλ. ουσίες μπορούν να βρίσκονται υπό μορφή:

- (α) Μορίων (μοριακά διαλύματα)
- (β) Ιόντων (ιοντικά διαλύματα)
- (γ) Μικυλλίων ή Συγκροτημάτων Μορίων (Κολλοειδή Διαλύματα, με $\varnothing \approx 10^3-10^5 \text{ pm}$)



Στεατικό νάτριο ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$) σε νερό

Παραδείγματα διαλυμάτων

Κατάσταση
διαλύματος

Κατάσταση
διαλύτη

Κατάσταση
διαλυμένης
ουσίας

Παράδειγμα

Αέριο

Αέριο

Αέριο

Αέρας (O_2 , N_2 , Ar κ.λπ.)

Υγρό

Υγρό

Αέριο

Οξυγόνο σε νερό

Υγρό

Υγρό

Υγρό

Αλκοόλη σε νερό

Υγρό

Υγρό

Στερεό

$NaCl$ σε νερό

Υγρό

Στερεό

Στερεό

Κάλιο και νάτριο

Στερεό

Στερεό

Αέριο

Υδρογόνο σε παλλάδιο

Στερεό

Στερεό

Στερεό

Άργυρος σε χρυσό



Αυτά τα κηροπήγια είναι φτιαγμένα από κράμα (στερεό διάλυμα) αργύρου – χαλκού (92,5% Ag και 7,5% Cu)

Αναμίξιμα και μη αναμίξιμα ρευστά

Αναμίξιμα ρευστά: Τα ρευστά (αέρια ή υγρά) που αναμιγνύονται ή διαλύονται το ένα στο άλλο σε κάθε αναλογία.

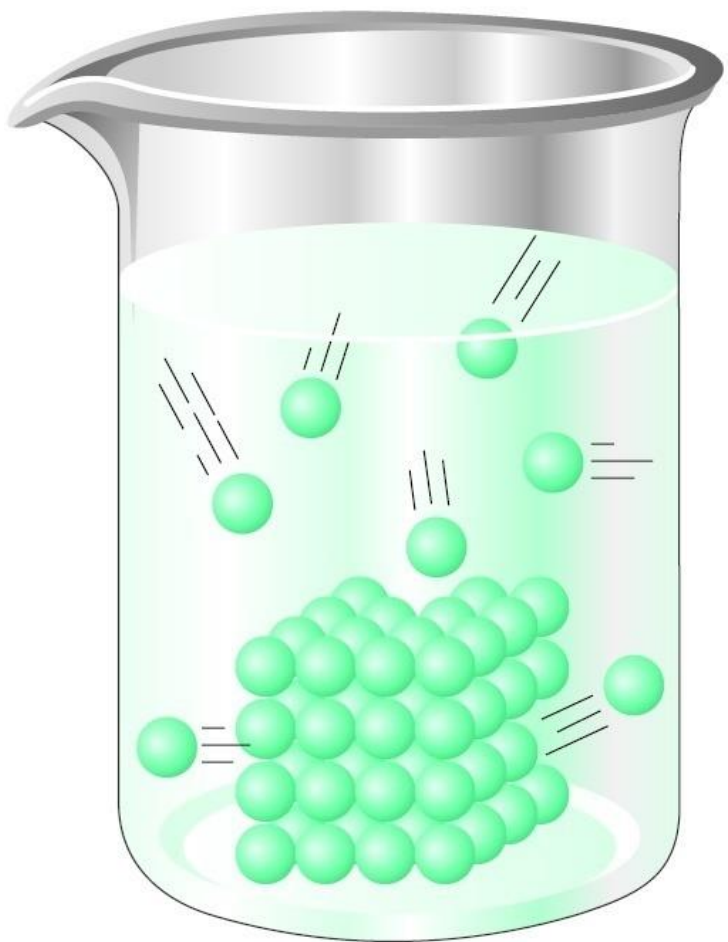
Π.χ. Τα αέρια είναι αναμίξιμα!

Μη αναμίξιμα ρευστά: τα ρευστά που δεν αναμιγνύονται αλλά σχηματίζουν ξεχωριστές στιβάδες

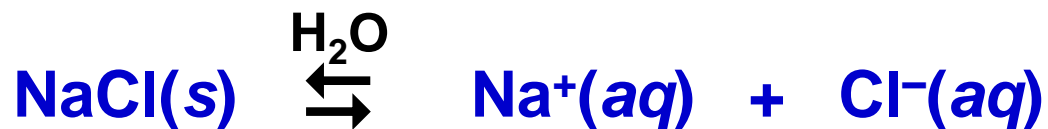


Πετρέλαιο και νερό είναι μη αναμίξιμα υγρά

Διαλυτότητα και η διαδικασία διάλυσης



Όταν η ταχύτητα με την οποία τα ιόντα Na^+ και Cl^- εγκαταλείπουν τον κρύσταλλο εξισωθεί με την ταχύτητα με την οποία τα ιόντα επιστρέφουν στον κρύσταλλο, αποκαθίσταται η ακόλουθη **δυναμική** ισορροπία:



Χημικές οντότητες (μόρια ή ιόντα) που εγκαταλείπουν ή επιστρέφουν στη στερεά φάση

Κορεσμένο διάλυμα και διαλυτότητα

Κορεσμένο διάλυμα: το διάλυμα το οποίο, ως προς μια συγκεκριμένη διαλυμένη ουσία, βρίσκεται σε ισορροπία (ταχύτητα εισόδου χημικών οντοτήτων στο διάλυμα = ταχύτητα επιστροφής χημικών οντοτήτων στη στερεά φάση)

Διαλυτότητα: η μάζα μιας ουσίας που διαλύεται σε ορισμένη ποσότητα διαλύτη (π.χ. νερού) και σε δεδομένη θερμοκρασία για να προκύψει ένα κορεσμένο διάλυμα.

Διαλυτότητα NaCl = 36,0 g/100 mL νερού (= S)

Αν σε 100 mL νερού (20 °C) προσθέσουμε 40 g NaCl, η μέγιστη ποσότητα που μπορεί να διαλυθεί είναι όση η διαλυτότητα του NaCl, δηλαδή 36,0 g.

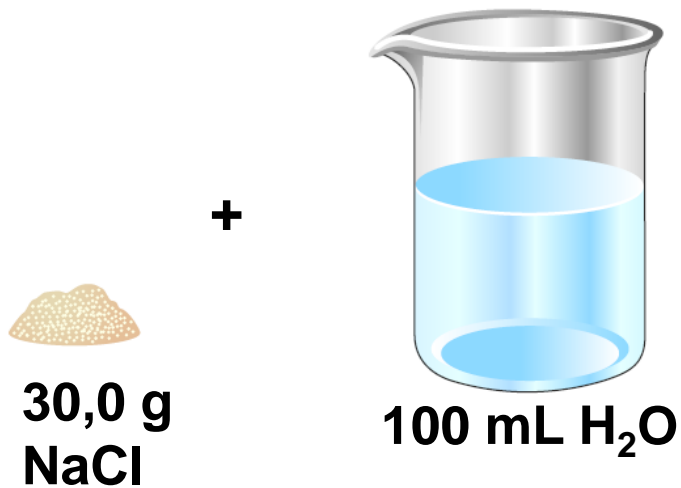
★ Τα υπόλοιπα (4,0 g) θα μείνουν αδιάλυτα στον πυθμένα του ποτηριού!

Ακόρεστο διάλυμα

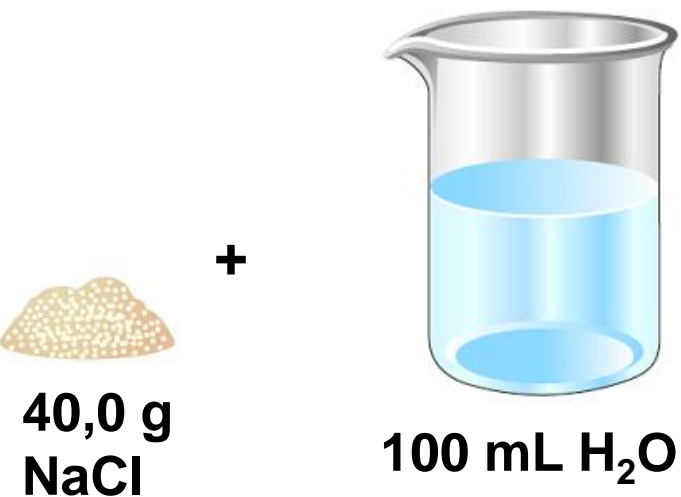
Ακόρεστο διάλυμα: το διάλυμα το οποίο, ως προς μια συγκεκριμένη διαλυμένη ουσία, δεν βρίσκεται σε ισορροπία και στο οποίο μπορεί να διαλυθεί επιπλέον ποσότητα ουσίας.

Αν π.χ. αναμίξουμε 30,0 g NaCl σε 100 mL νερού, θα διαλυθούν όλοι οι κρύσταλλοι και το διάλυμα θα είναι ακόρεστο.

Ακόρεστο και κορεσμένο διάλυμα



Ακόρεστο διάλυμα
που περιέχει
διαλυμένα 30,0 g
NaCl και 100 mL
νερού



Κορεσμένο διάλυμα
που περιέχει
διαλυμένα 36,0 g
NaCl, 100 mL νερού
και 4,0 g αδιάλυτο
NaCl

Αδιάλυτο NaCl

Υπέρκορο διάλυμα

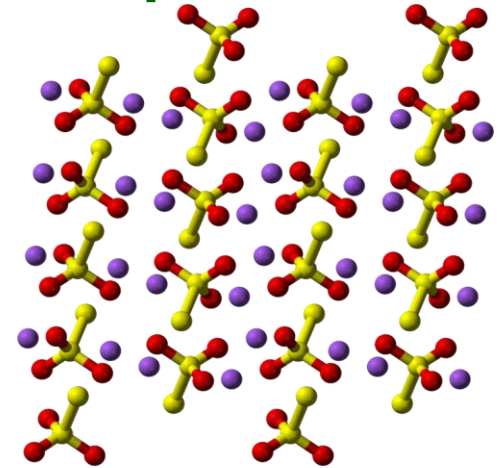
Υπέρκορο διάλυμα: το διάλυμα που περιέχει περισσότερη διαλυμένη ουσία από ό,τι ένα κορεσμένο διάλυμα.

Διαλυτότητα $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ στους $100\text{ }^\circ\text{C}$: $231\text{ g}/100\text{ mL}$

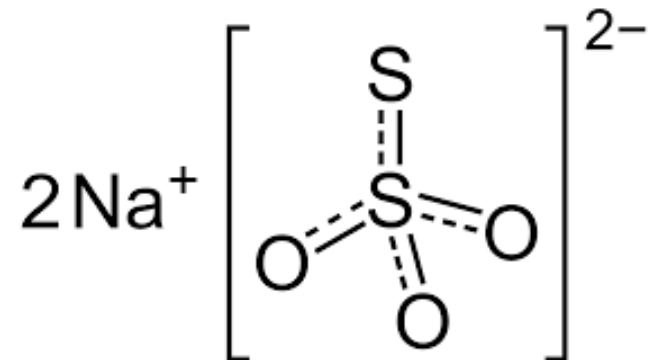
Διαλυτότητα $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ στους $20\text{ }^\circ\text{C}$: $50\text{ g}/100\text{ mL}$

Βραδεία ψύξη διαλύματος $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ που στους 100°C περιέχει $231\text{ g}/100\text{ mL} \Rightarrow$ καμία αποκρυστάλλωση $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ούτε στη θερμοκρασία των $20\text{ }^\circ\text{C} \Rightarrow$ το διάλυμα σε αυτή τη θερμοκρασία περιέχει πολύ μεγαλύτερη ποσότητα ουσίας εν διαλύσει από αυτή που προβλέπουμε βάσει της διαλυτότητάς της στους $20\text{ }^\circ\text{C}$.

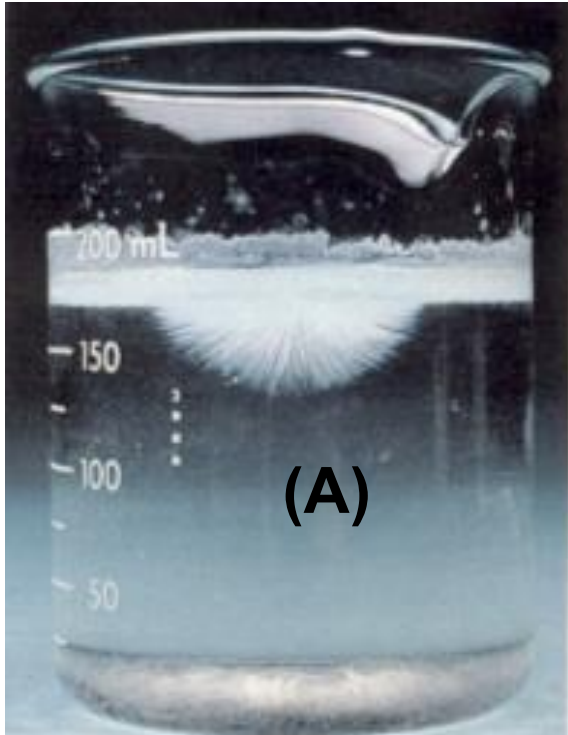
Ασταθής κατάσταση: με προσθήκη ενός κρυστάλλου $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ η επιπλέον ποσότητα (181 g) θα αποκρυσταλλωθεί αμέσως!



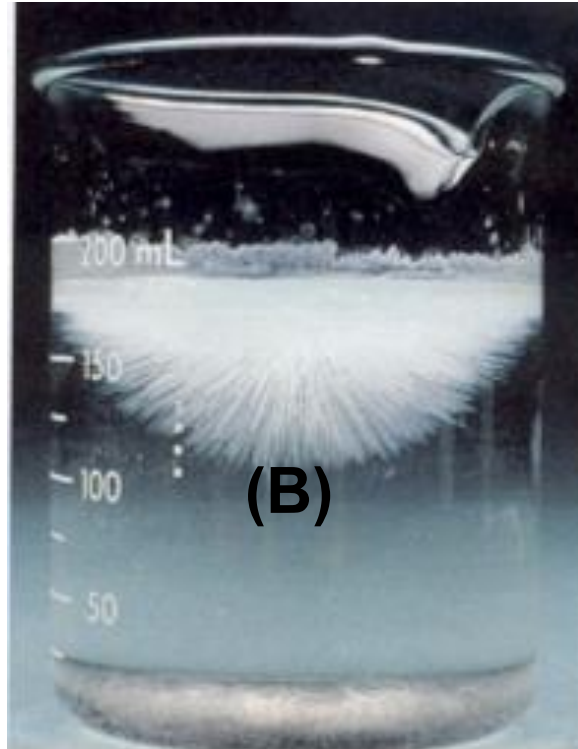
Το $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές κρυσταλλικό σύστημα



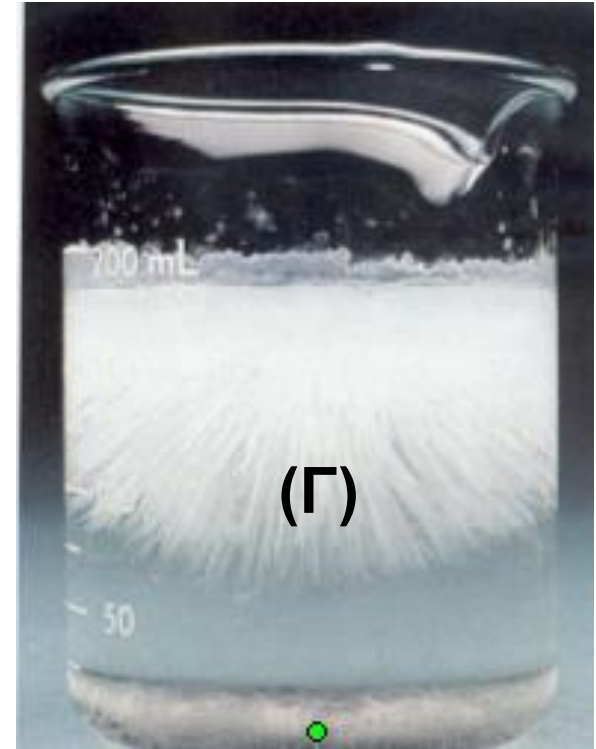
Κρυστάλλωση από ένα υπέρκορο διάλυμα οξικού νατρίου



(Α)



(Β)



(Γ)

(Α) Η κρυστάλλωση ξεκινά με την προσθήκη ενός μικρού κρυστάλλου οξικού νατρίου (CH_3COONa) σε ένα υπέρκορο διάλυμα οξικού νατρίου.

(Β, Γ) Μέσα σε δευτερόλεπτα, η ανάπτυξη των κρυστάλλων επεκτείνεται σε όλη τη μάζα του διαλύματος.

Άσκηση

(α) Δώστε ένα παράδειγμα υγρού διαλύματος παρασκευασμένου από διάλυση ενός αερίου σε υγρό.

(β) Δώστε ένα παράδειγμα στερεού διαλύματος παρασκευασμένου από δύο στερεά.