10. Αέρια

ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός αυτού του κεφαλαίου είναι να γνωρίσουμε τους εμπειρικούς νόμους των αερίων, τον συνδυασμό αυτών που αποτελεί τον νόμο των ιδανικών αερίων, τον νόμο των μερικών πιέσεων για μίγματα αερίων, την κινητική θεωρία των ιδανικών αερίων, τη διάχυση και διαπίδυση των αερίων και, τέλος, την εξίσωση van der Waals που ερμηνεύει τη συμπεριφορά των πραγματικών αερίων.

10. Αέρια

Προσδοκώμενα αποτελέσματα

Όταν θα έχετε μελετήσει αυτό το κεφάλαιο, θα μπορείτε να:

- **Κάνετε μετατροπές μεταξύ των διαφόρων μονάδων πίεσης.**
- **Εφαρμόζετε τους εμπειρικούς νόμους των αερίων και να υπολογίζετε κάποια από τις παραμέτρους όγκος, πίεση, θερμοκρασία ή ποσότητα ενός αερίου, όταν δύο εξ αυτών διατηρούνται σταθερές.**
- **Συνδυάζετε τους νόμους των Boyle, Charles και Avogadro και να εξάγετε τον νόμο των ιδανικών αερίων.**
- **Εξάγετε τους εμπειρικούς νόμους από τον νόμο των ιδανικών αερίων.**
- **Εφαρμόζετε τον νόμο των ιδανικών αερίων για υπολογισμούς όγκου, πίεσης, θερμοκρασίας, ποσότητας και πυκνότητας ενός αερίου.**

10. Αέρια

❖Λύνετε προβλήματα στοιχειομετρίας που περιλαμβάνουν όγκους αερίων.
❖Υπολογίζετε μερικές πιέσεις και γραμμομοριακά κλάσματα αερίων σε μίγματα αερίων, εφαρμόζοντας τον νόμο των μερικών πιέσεων του Dalton.
❖Υπολογίζετε τις ταχύτητες rms των μορίων ενός αερίου.
❖Υπολογίζετε το μοριακό βάρος ενός αερίου από τον νόμο διαπίδυσης του Graham.
❖Υπολογίζετε πιέσεις και όγκους πραγματικών αερίων εφαρμόζοντας την εξίσωση van der Waals.

10. Αέρια

Έννοιες κλειδιά

- ❖Ατμόσφαιρα (atm)
- ❖Βαρόμετρο
- ❖Γραμμομοριακή σταθερά αερίων (R)
- ❖Γραμμομοριακό κλάσμα
- ❖Γραμμομοριακός όγκος (V*m*)
- ❖Διαπίδυση
- ❖Διάχυση
- ❖Εξίσωση van der Waals
- ❖Κινητική-μοριακή θεωρία των αερίων (κινητική θεωρία)
- ❖Μανόμετρο
- ❖Μερική πίεση
- ❖Νόμος διαπίδυσης του Graham
- ❖Νόμος ιδανικών αερίων

10. Αέρια

Έννοιες κλειδιά

- ❖Νόμος του Avogadro
- ❖Νόμος του Boyle
- ❖Νόμος του Charles
- ❖Νόμος των μερικών πιέσεων του Dalton
- ❖pascal (Pa)
- ❖Πίεση
- ❖Πρότυπη θερμοκρασία και πίεση (STP)
- ❖Τετραγωνική ρίζα του μέσου όρου των τετραγώνων των μοριακών ταχυτήτων
- ❖Χιλιοστόμετρο υδραργύρου (mmHg ή torr)

10. Αέρια

Ebbing Κεφάλαιο 5

10.1 Πίεση αερίων και μέτρηση αυτής

10.2 Εμπειρικοί νόμοι των αερίων

10.3 Ο νόμος των ιδανικών αερίων

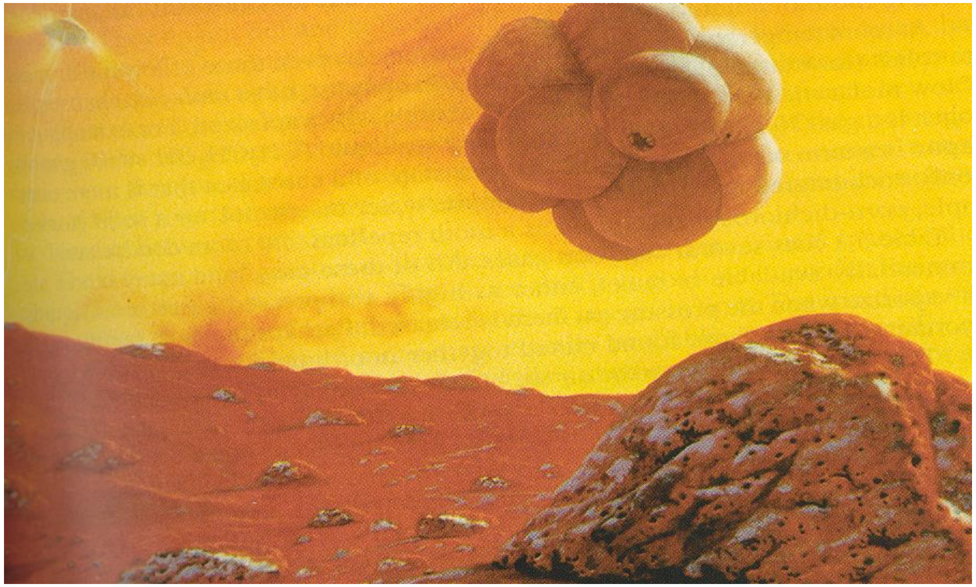
10.4 Προβλήματα στοιχειομετρίας που περιλαμβάνουν όγκους αερίων

10.5 Μίγματα αερίων – Νόμος των μερικών πιέσεων

10.6 Κινητική θεωρία ιδανικών αερίων

10.7 Μοριακές ταχύτητες – Διάχυση και διαπίδυση

10.8 Πραγματικά αέρια



10

Η Αέρια Κατάσταση

Οι γιγαντιαίοι αερόσακοι της φωτογραφίας προστατεύουν το διαστημικό όχημα Pathfinder καθώς αυτό προσεδαφίζεται στην επιφάνεια του Άρη στις 4 Ιουλίου του 1997.
Προκειμένου οι επιστήμονες να σχεδιάσουν κατάλληλους αερόσακους, θα πρέπει να έχουν κατανοήσει τους νόμους των αερίων, τη στοιχειομετρία των αντιδράσεων των αερίων και πολλά άλλα.

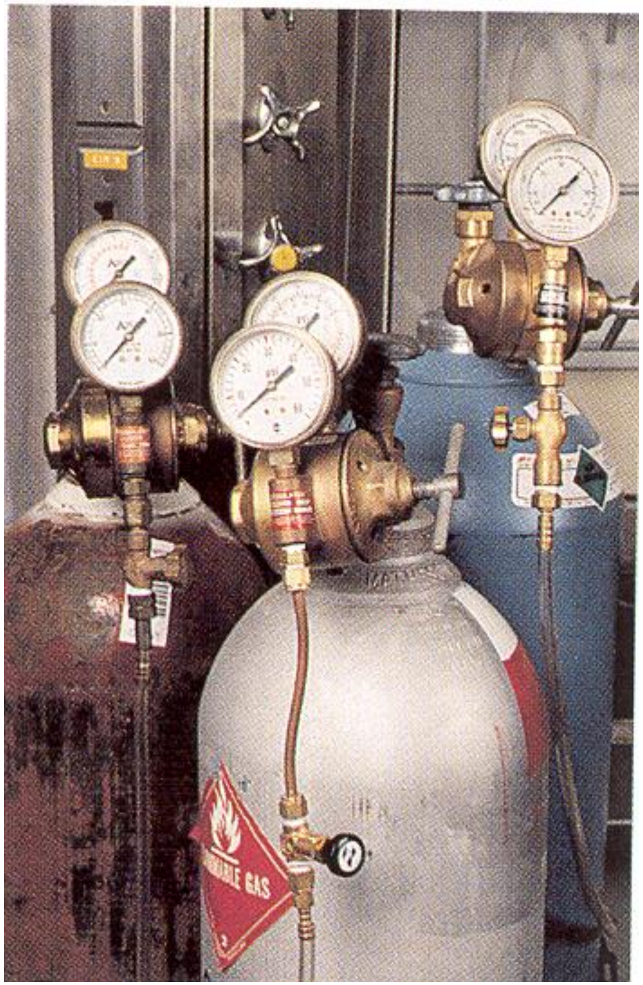
Μερικά συνηθισμένα αέρια και κάποιες ιδιότητές τους

Όνομα και τύπος	Χρώμα	Οσμή	Τοξικότητα
Άζωτο, N_2	Άχρωμο	Άοσμο	ΜΤ
Αμμωνία, NH_3	Άχρωμο	Διαπεραστική	Τ
Διοξείδιο του αζώτου, NO_2	Καστανέρυθρο	Ερεθιστική	ΠΤ
Διοξείδιο του άνθρακα, CO_2	Άχρωμο	Άοσμο	ΜΤ
Διοξείδιο του θείου, SO_2	Άχρωμο	Πνιγηρή	Τ
Ήλιο, He	Άχρωμο	Άοσμο	ΜΤ
Μεθάνιο, CH_4	Άχρωμο	Άοσμο	ΜΤ
Μονοξείδιο του άνθρακα, CO	Άχρωμο	Άοσμο	ΠΤ
Νέο, Ne	Άχρωμο	Άοσμο	ΜΤ
Οξυγόνο, O_2	Άχρωμο	Άοσμο	ΜΤ
Σουλφίδιο του υδρογόνου, H_2S	Άχρωμο	Αηδιαστική	ΠΤ
Υδρογόνο, H_2	Άχρωμο	Άοσμο	ΜΤ
Χλωρίδιο του υδρογόνου, HCl	Άχρωμο	Ερεθιστική	Δ
Χλώριο, Cl_2	Ωχροπράσινο	Ερεθιστική	ΠΤ

Τ = τοξικό, ΜΤ = μη τοξικό, ΠΤ = πολύ τοξικό, Δ = διαβρωτικό

Πίεση αερίων και μέτρηση πίεσης

$$\text{Πίεση} = \frac{\text{δύναμη}}{\text{εμβαδόν}}$$



Δύναμη = μάζα × σταθερά επιτάχυνσης της βαρύτητας

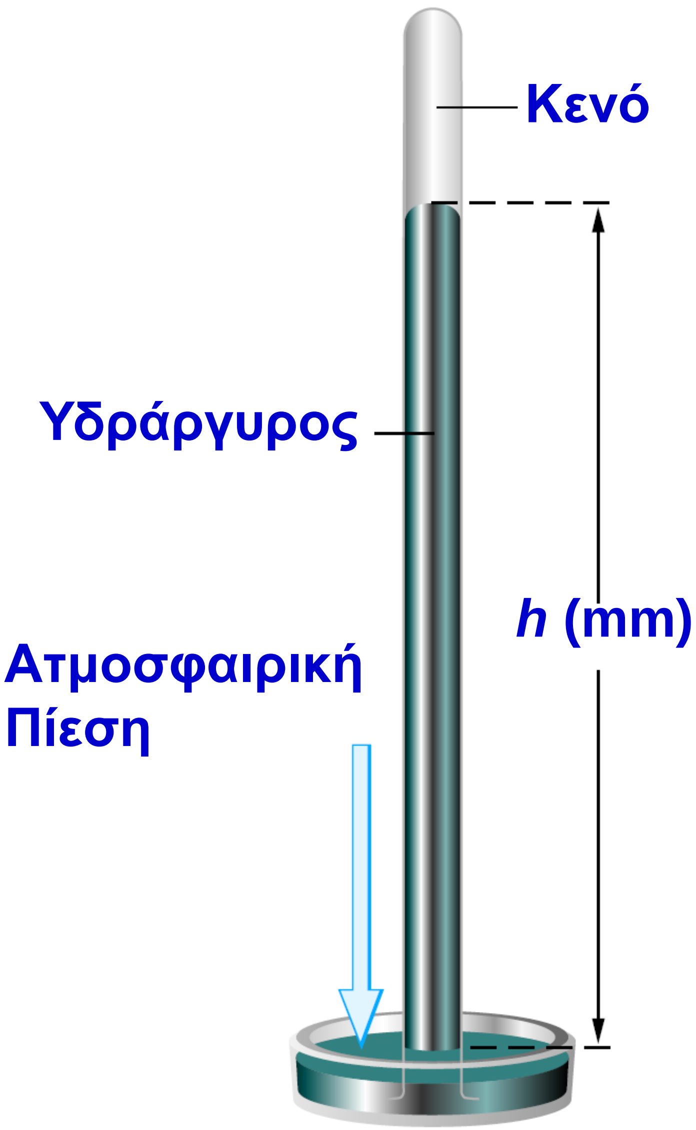
Μονάδα πίεσης στο SI: pascal (Pa)

$$1\ \text{Pa} = 1\ \text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s}^2)$$

Φιάλες αερίων

Αέρια, όπως οξυγόνο και άζωτο μπορούν να μεταφερθούν ως συμπιεσμένα αέρια σε χαλύβδινες φιάλες. Μεγάλοι (υπό κανονικές πιέσεις) όγκοι αερίου, μπορούν να συμπιεσθούν σε έναν μικρό όγκο. Παρατηρήστε τους μετρητές πίεσης.

Το βαρόμετρο και δύο άλλες μονάδες πίεσης



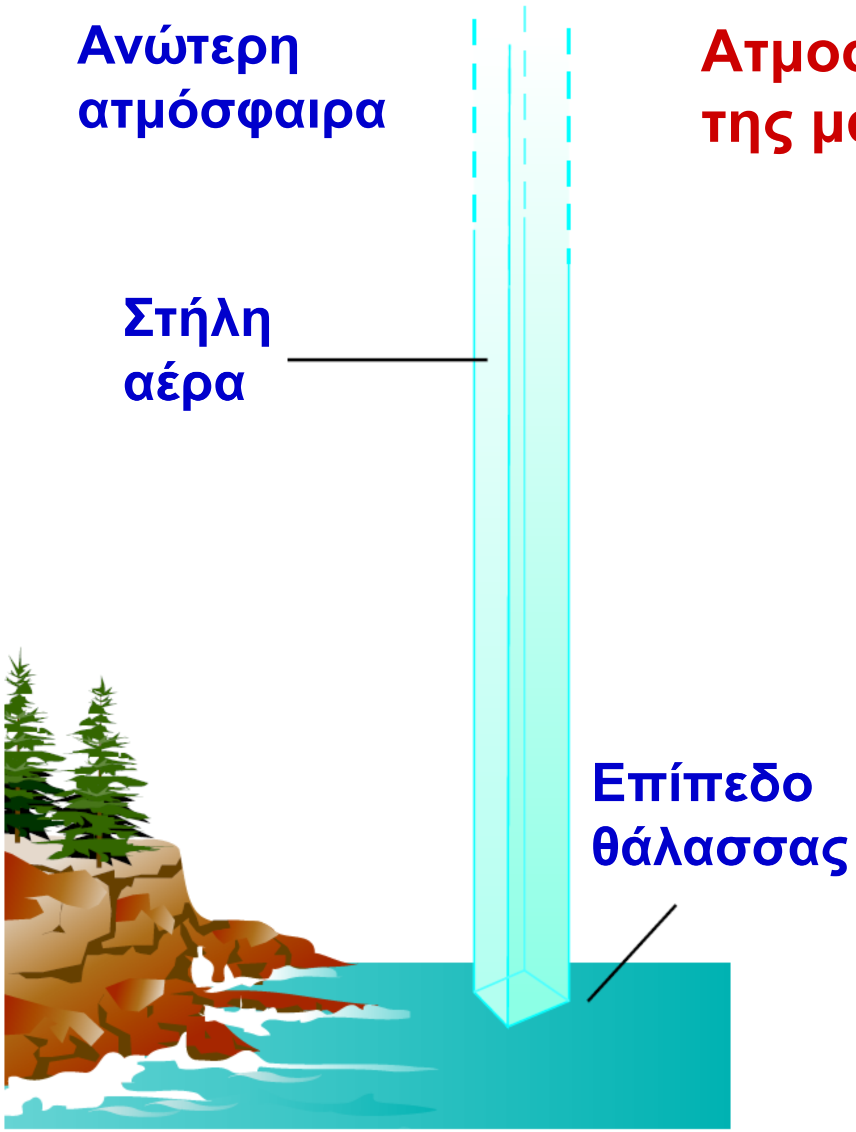
Το υδραργυρικό βαρόμετρο

**Το ύψος *h* είναι ανάλογο της βαρομετρικής πίεσης.
Για το λόγο αυτό, η πίεση δίνεται συχνά ως το ύψος της υδραργυρικής στήλης, σε μονάδες χιλιοστόμετρα υδραργύρου, mmHg.**

$$P = g\, d\, h$$

Μονάδες πίεσης (όχι του SI)
(α) χιλιοστόμετρο υδραργύρου (mmHg)
(β) ατμόσφαιρα (atm)

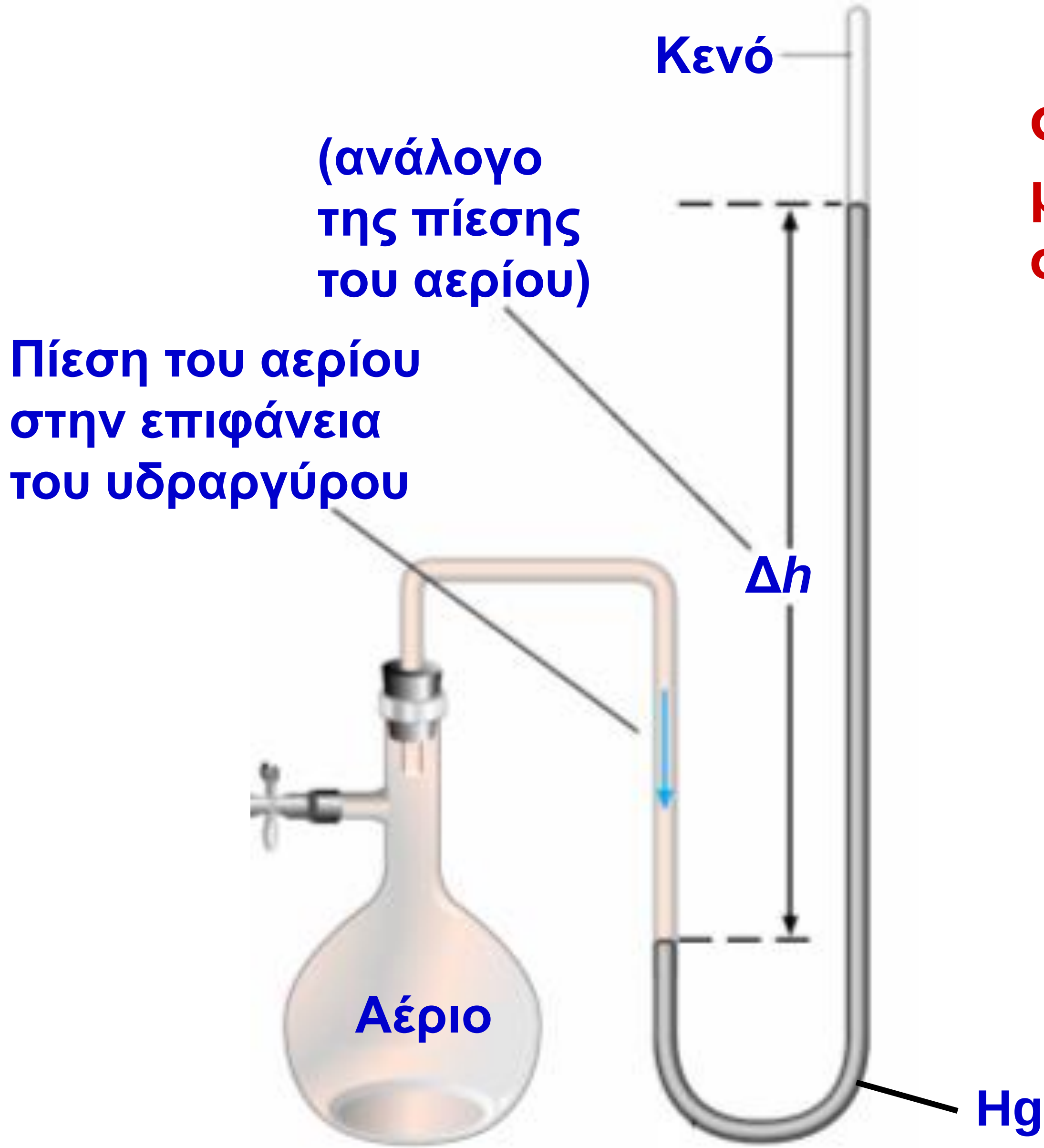
Η ατμοσφαιρική πίεση



Ατμοσφαιρική πίεση λόγω της μάζας του αέρα.

Πάνω στη μάζα του αέρα της στήλης δρα η βαρυτική δύναμη, η οποία εξασκεί πίεση πάνω στην επιφάνεια της γης. Η πίεση αυτή μεταβάλλεται ελαφρά με τις καιρικές συνθήκες και είναι περίπου 101 kPa (760 mmHg ή 1 atm).

Το μανόμετρο



Φιάλη εφοδιασμένη με μανόμετρο κλειστού σωλήνα

Η πίεση του αερίου στη φιάλη είναι ανάλογη της διαφοράς ύψους Δ*h* που παρουσιάζουν οι στάθμες του υγρού στο μανόμετρο.

Σημαντικές μονάδες πίεσης

Μονάδα	Σχέση ή ορισμός
Pascal (Pa)	$kg/(m \cdot s^2)$
Ατμόσφαιρα (atm)	1 atm = $1{,}011325 \times 10^5$ Pa $\cong$ 100 kPa
mmHg ή torr	760 mmHg = 1 atm

Άσκηση 10.1

Μετατροπή μονάδων πίεσης

Η πίεση ενός αερίου σε δοχείο μετρήθηκε ίση με 57 kPa. Υπολογίστε την πίεση σε μονάδες atm και mmHg.

Μετατροπή σε atm (57 kPa = 57 × 10³ Pa)

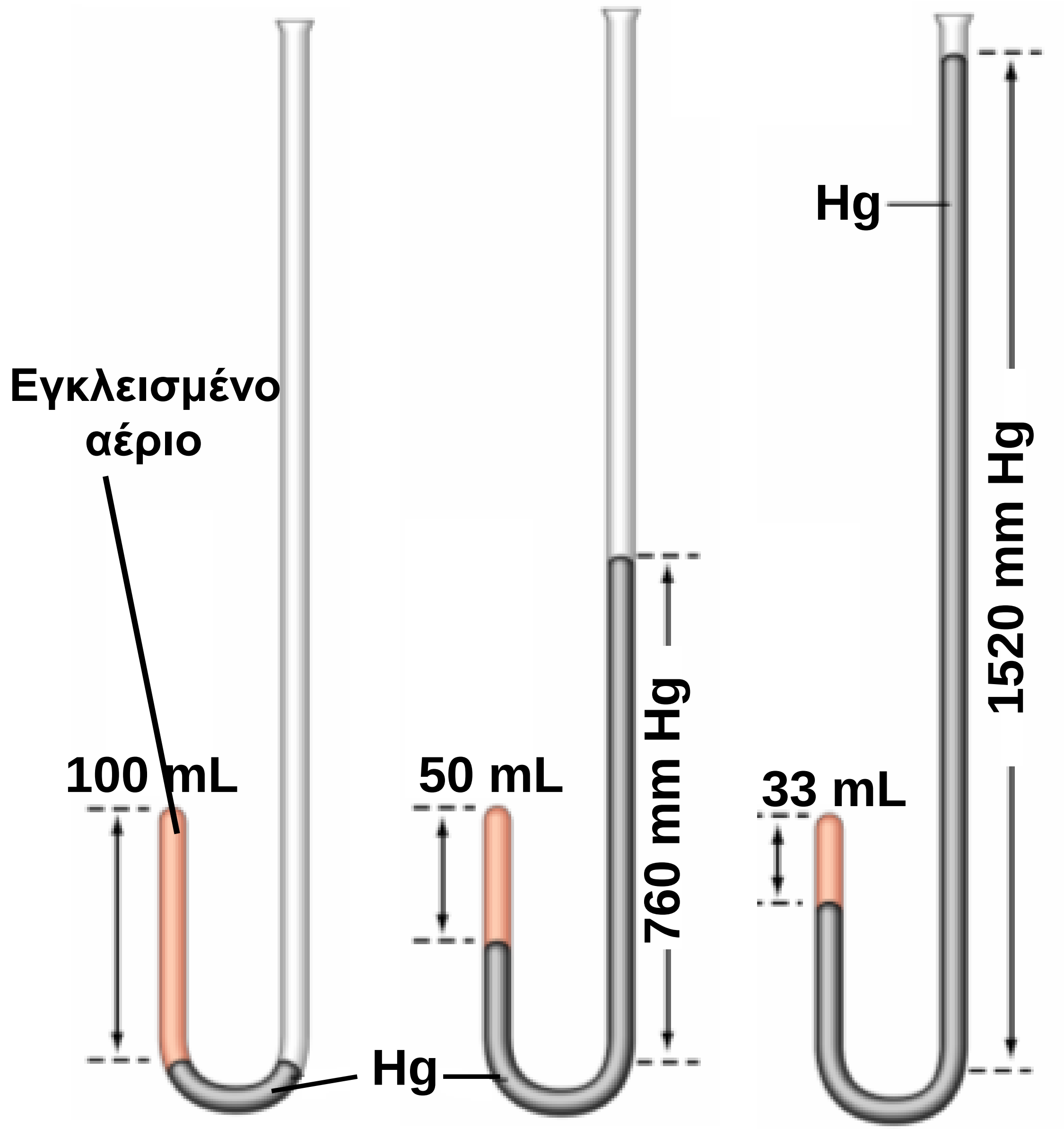
$$57\times10^{3}\,\mathrm{Pa}\times\frac{1\ \mathrm{atm}}{1{,}01325\times10^{5}\,\mathrm{Pa}}=0{,}5\underline{6}2\ \mathrm{atm}=0{,}56\ \mathrm{atm}$$

Μετατροπή σε mmHg

$$57\times10^{3}\,\mathrm{Pa}\times\frac{760\ \mathrm{mmHg}}{1{,}01325\times10^{5}\,\mathrm{Pa}}=4\underline{2}7{,}5\ \mathrm{mmHg}$$

$$=4{,}3\times10^{2}\ \mathrm{mmHg}$$

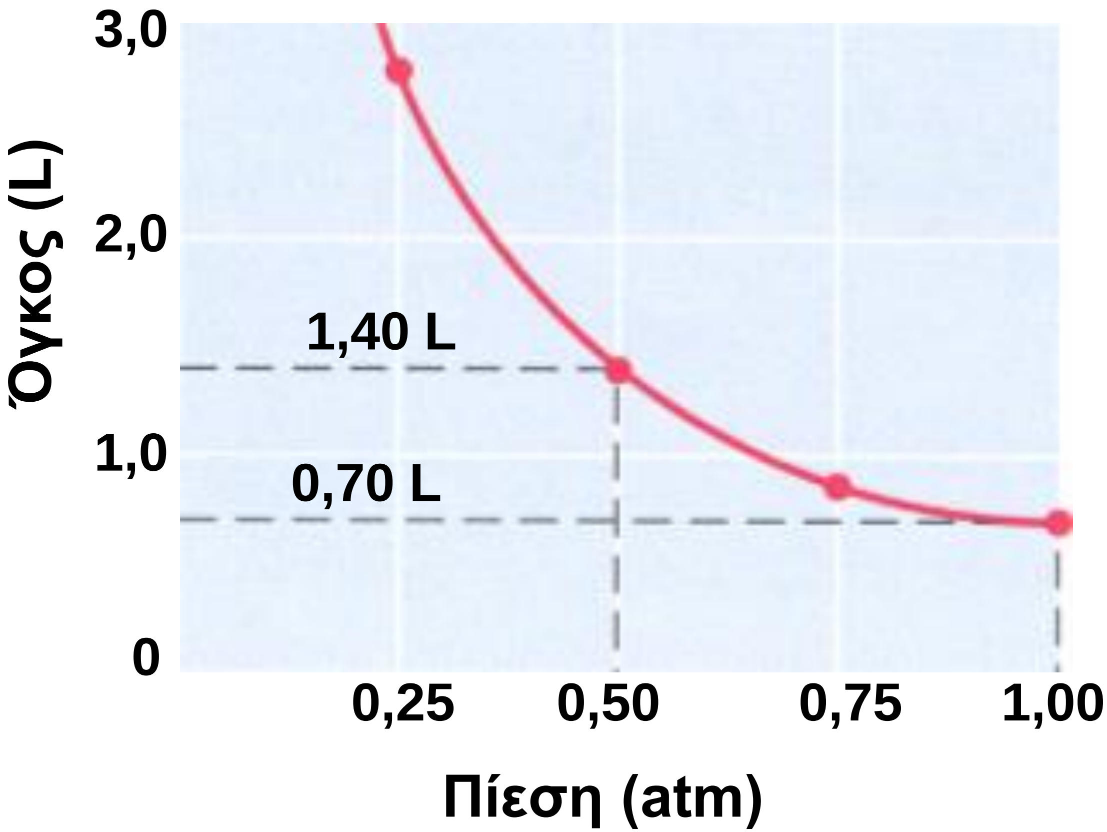
Εμπειρικοί νόμοι των αερίων
Νόμος του Boyle: Σχέση όγκου και πίεσης



Το πείραμα του Boyle

Ο όγκος του αερίου σε κανονική ατμοσφαιρική πίεση (760 mmHg) είναι 100 mL. Όταν η πίεση διπλασιασθεί με προσθήκη 760 mm υδραργύρου, ο όγκος του αερίου γίνεται ο μισός (50 mL).
Ο τριπλασιασμός της πίεσης ελαττώνει τον όγκο στο ένα τρίτο του αρχικού (33 mL) ⇒
$V \propto 1/P \Rightarrow PV =$ σταθερό
Νόμος του Boyle
(για n, T = σταθερά)

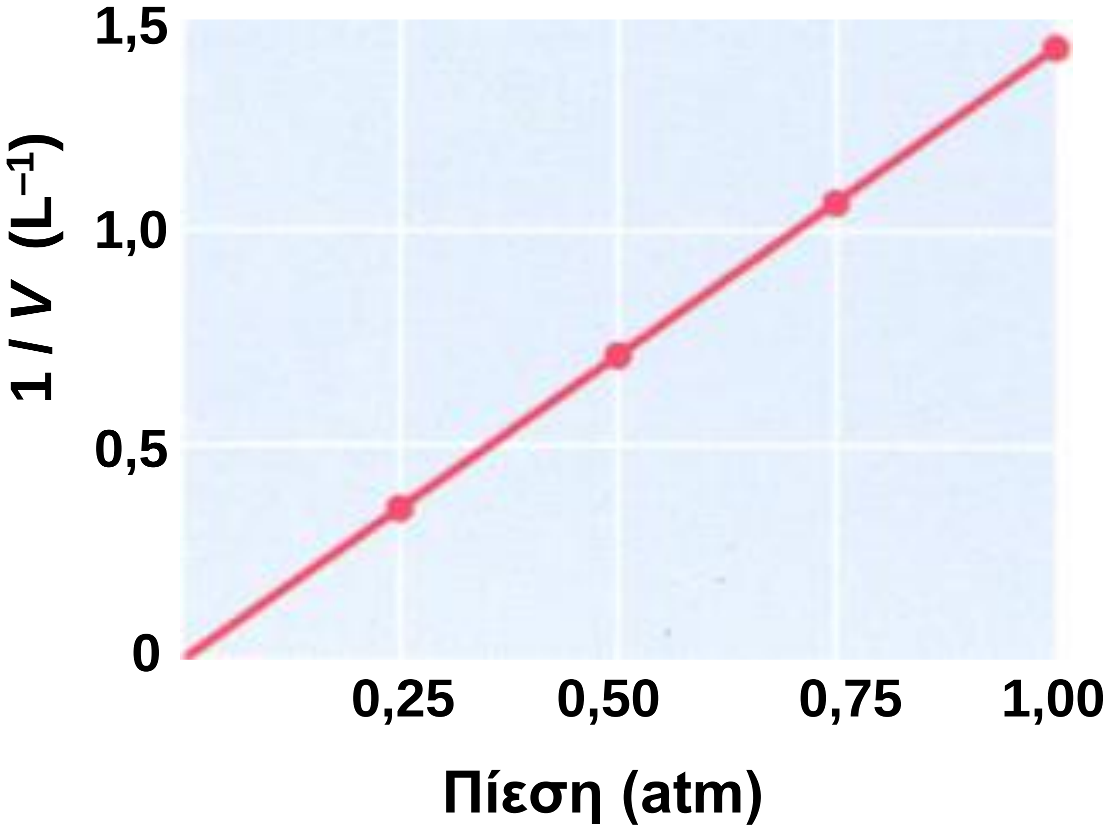
Νόμος του Boyle: Σχέση όγκου και πίεσης



Γραφική παράσταση όγκου έναντι πίεσης για ένα δείγμα οξυγόνου

Ο όγκος (για 1,000 g O_2 στους 0°C) ελαττώνεται με αυξανόμενη πίεση. Όταν η πίεση διπλασιάζεται (από 0,50 atm σε 1,00 atm), ο όγκος υποδιπλασιάζεται (από 1,40 L σε 0,70 L).

Νόμος του Boyle: Σχέση όγκου και πίεσης



Γραφική παράσταση του 1/*V* έναντι πίεσης (σε σταθερή θερμοκρασία) για το ίδιο δείγμα οξυγόνου.

Η ευθεία γραμμή δείχνει ότι ο όγκος μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα με την πίεση.

Άσκηση 10.2

Εφαρμογή του νόμου του Boyle

Ένας όγκος διοξειδίου του άνθρακα, CO_2, ίσος με 20,0 L συλλέχθηκε στους 23°C και πίεση 1,00 atm.
Πόσος θα ήταν ο όγκος του διοξειδίου του άνθρακα, αν είχε συλλεχθεί στους 23°C και 0,830 atm;

Όταν *n* και *T* είναι σταθερά, θα ισχύει:

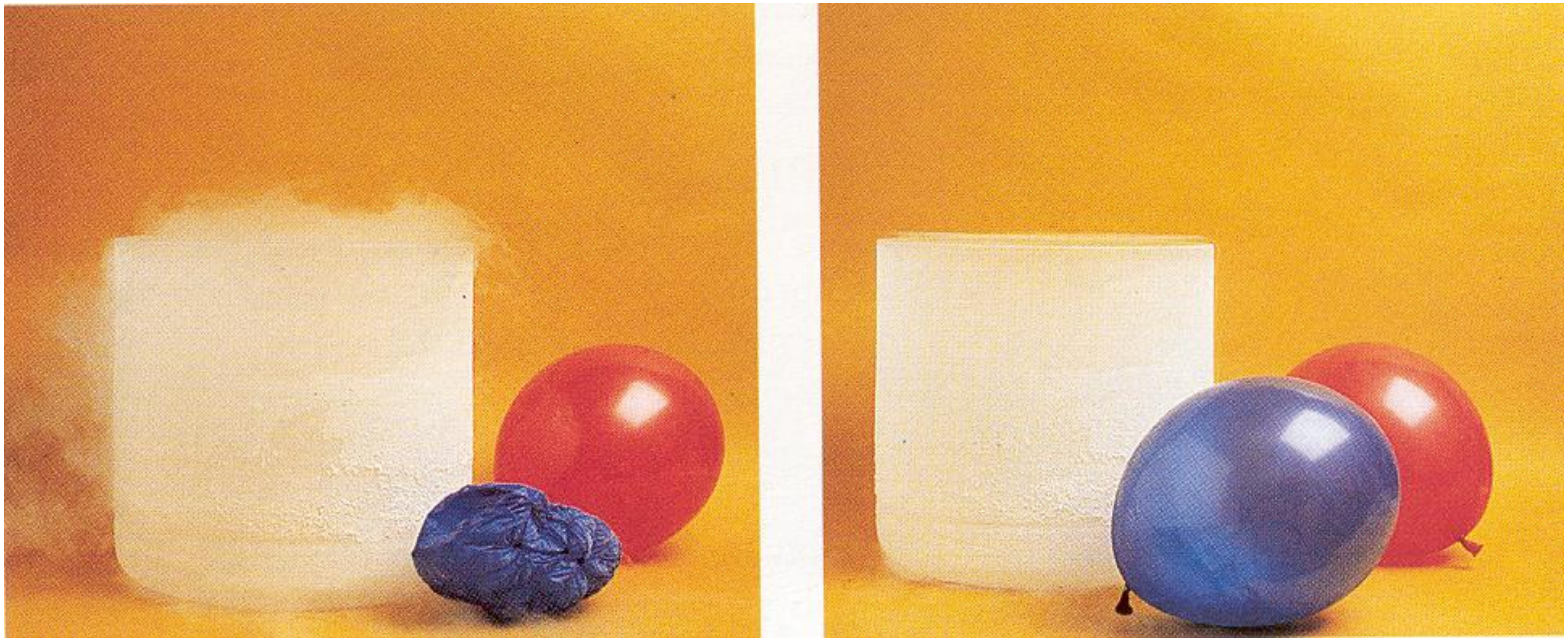
$$P_f V_f = P_i V_i$$

όπου P_f και V_f, η τελική πίεση και ο τελικός όγκος
και P_i και V_i, η αρχική πίεση και ο αρχικός όγκος, αντίστοιχα.

$\Rightarrow$

$$V_f = V_i \times \frac{P_i}{P_f} = 20,0\ \text{L} \times \frac{1,00\ \text{atm}}{0,830\ \text{atm}} = 24,\underline{0}96\ \text{L} = 24,1\ \text{L}$$

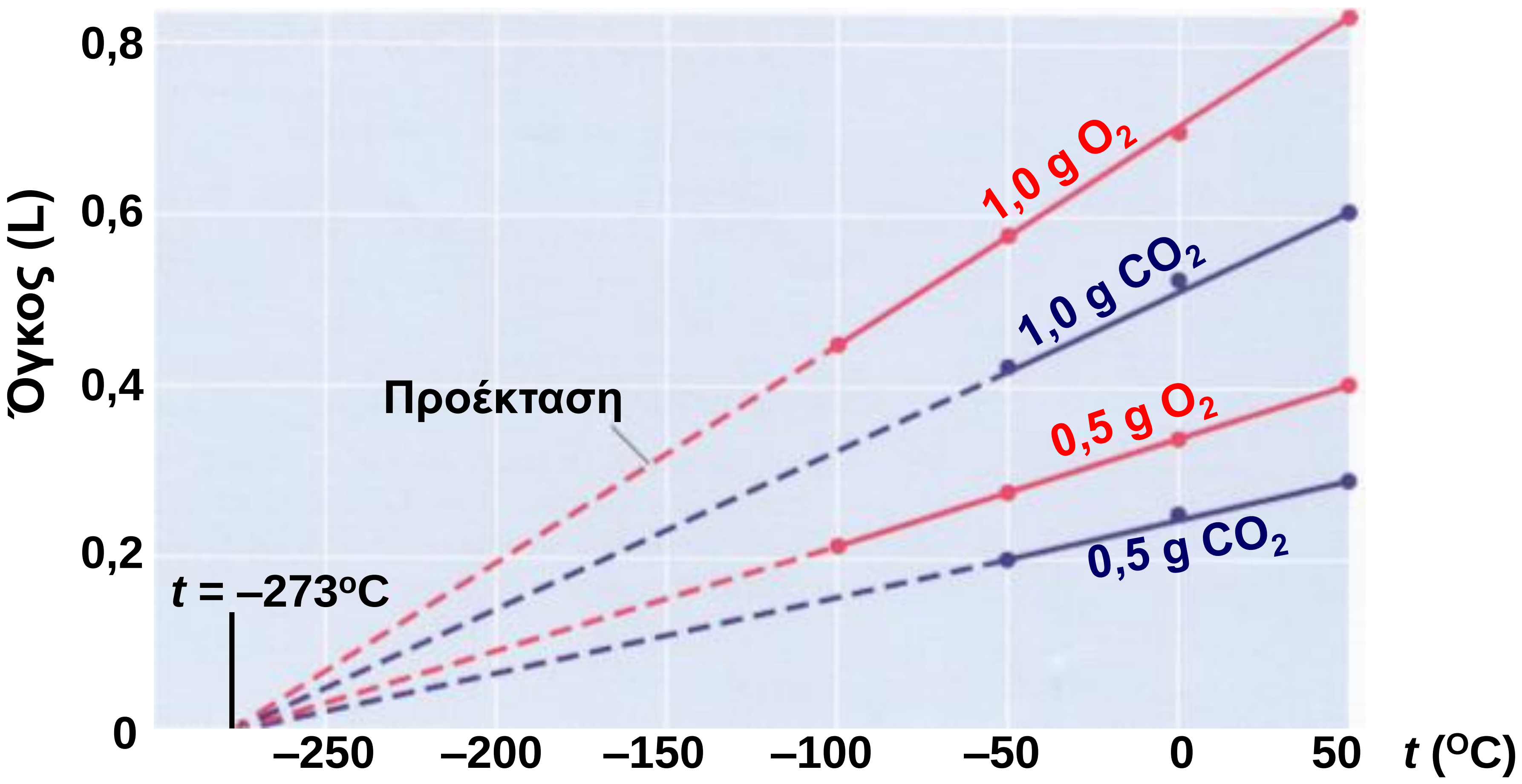
Εμπειρικοί νόμοι των αερίων
Νόμος του Charles: Σχέση όγκου και θερμοκρασίας



Επίδραση της θερμοκρασίας στον όγκο αερίου

Ένα μπαλόνι βυθισμένο σε υγρό άζωτο συρρικνώνεται, επειδή ο αέρας στο εσωτερικό του συστέλλεται.
Όταν το μπαλόνι απομακρυνθεί από το υγρό άζωτο, ο αέρας στο εσωτερικό του θερμαίνεται και διαστέλλεται, οπότε το μπαλόνι αποκτά το αρχικό του μέγεθος.

Νόμος του Charles: Σχέση όγκου και θερμοκρασίας



Γραμμική σχέση όγκου αερίου και θερμοκρασίας σε σταθερή πίεση (1,00 atm) και δεδομένη *m*(αερίου)

Η γραμμική αυτή σχέση είναι ανεξάρτητη από την ποσότητα ή το είδος του αερίου !!!

Οι προεκτάσεις όλων των ευθειών τέμνονται σε $t = –273^oC$ και $V = 0$.

Νόμος του Charles: Σχέση όγκου και θερμοκρασίας

Σχέση όγκου και θερμοκρασίας γραμμική ⇒ $V = bt + a$

Γραφική παράσταση ⇒ για κάθε αέριο, σε $t = –273{,}15°C$ ⇒ $V = 0$

⇒ $0 = b(–273{,}15) + a$ ή $a = 273{,}15b$ ⇒

$V = bt + 273{,}15b = b(t + 273{,}15)$

Για $T = t + 273{,}15$ ⇒ $V = bT$ (Νόμος του Charles) (n, $P = k$)

Όταν n και P είναι σταθερά, ισχύει: $$\frac{V_f}{T_f} = \frac{V_i}{T_i}$$

Άσκηση 10.3

Εφαρμογή του νόμου του Charles

Αν περιμένετε μια χημική αντίδραση να παραγάγει 4,38 dm^3 οξυγόνου, O_2, στους 19°C και 101 kPa, πόσος θα ήταν ο όγκος στους 25°C και 101 kPa;

Πρώτα μετατρέπουμε τις θερμοκρασίες σε κέλβιν.

T_i = (19 + 273) K = 292 K και T_f = (25 + 273) K = 298 K

Ο πίνακας με τα δεδομένα είναι:

V_i = 4,38 dm^3	P_i = 101 kPa	T_i = 292 K
V_f = ;	P_f = 101 kPa	T_f = 298 K

Εφαρμογή του νόμου του Charles ⇒

$$V_f = V_i \frac{T_f}{T_i} = 4,38\ \mathrm{dm}^3 \times \frac{298\ \mathrm{K}}{292\ \mathrm{K}} = 4,4\underline{7}0\ \mathrm{dm}^3 = 4,47\ \mathrm{dm}^3$$

Συνδυαστικός νόμος: Σχέση όγκου, θερμοκρασίας και πίεσης

$V \propto 1/P$ (Νόμος του Boyle)
$V \propto T$ (Νόμος του Charles)

$\left.\begin{array}{l} V \propto 1/P \\ V \propto T \end{array}\right\} \quad V \propto T/P$

Υπό μορφή εξίσωσης:

$$\frac{PV}{T} = \text{σταθερό} \quad \text{ή} \quad V = \text{σταθερό} \times \frac{T}{P}$$

(για $n = k$)

Πρακτική μορφή του συνδυαστικού νόμου:

$$\frac{P_f V_f}{T_f} = \frac{P_i V_i}{T_i}$$

Άσκηση 10.4

Εφαρμογή του συνδυαστικού νόμου

Ένα μπαλόνι περιέχει 5,41 dm^3 ηλίου, He, στους 24^{o}C και 101,5 kPa. Έστω ότι το αέριο μέσα στο μπαλόνι θερμαίνεται στους 35^{o}C. Αν η πίεση του ηλίου είναι τώρα 102,8 kPa, ποιος είναι ο όγκος του αερίου;

Πρώτα μετατρέπουμε τις θερμοκρασίες σε κέλβιν.

T_i = (24 + 273) K = 297 K   και T_f = (35 + 273) K = 308 K

Ο πίνακας με τα δεδομένα είναι:

V_i = 5,41 dm^3	P_i = 101,5 kPa	T_i = 297 K
V_f = ;	P_f = 102,8 kPa	T_f = 308 K

Νόμος του Boyle σε συνδυασμό με το νόμο του Charles ⇒

$$V_f = V_i \times \frac{P_i}{P_f} \times \frac{T_f}{T_i} = 5,41\ \text{dm}^3 \times \frac{101,5\ \text{Pa}}{102,8\ \text{Pa}} \times \frac{308\ \text{K}}{297\ \text{K}}$$

$$= 5,5\underline{3}9\ \text{dm}^3 = 5,54\ \text{dm}^3$$

Νόμος του Avogadro: Σχέση όγκου και ποσότητας

Νόμος (ή υπόθεση) του Avogadro (1811):
Ίσοι όγκοι διαφορετικών αερίων περιέχουν τον ίδιο αριθμό μορίων (για *P*, *T* = σταθερά) $\Rightarrow$

$$V \propto n \quad \text{ή} \quad V = kn \qquad (P,\ T = \text{σταθερά})$$

(Ο όγκος ενός αερίου είναι ευθέως ανάλογος του *n*)

Ερμηνεία του νόμου των συνδυαζόμενων όγκων (Gay-Lussac, 1808): Οι όγκοι των αντιδρώντων αερίων έχουν μεταξύ τους σχέση μικρών ακέραιων αριθμών (P, T σταθερά)

$$2H_2(g) \quad + \quad O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g)$$

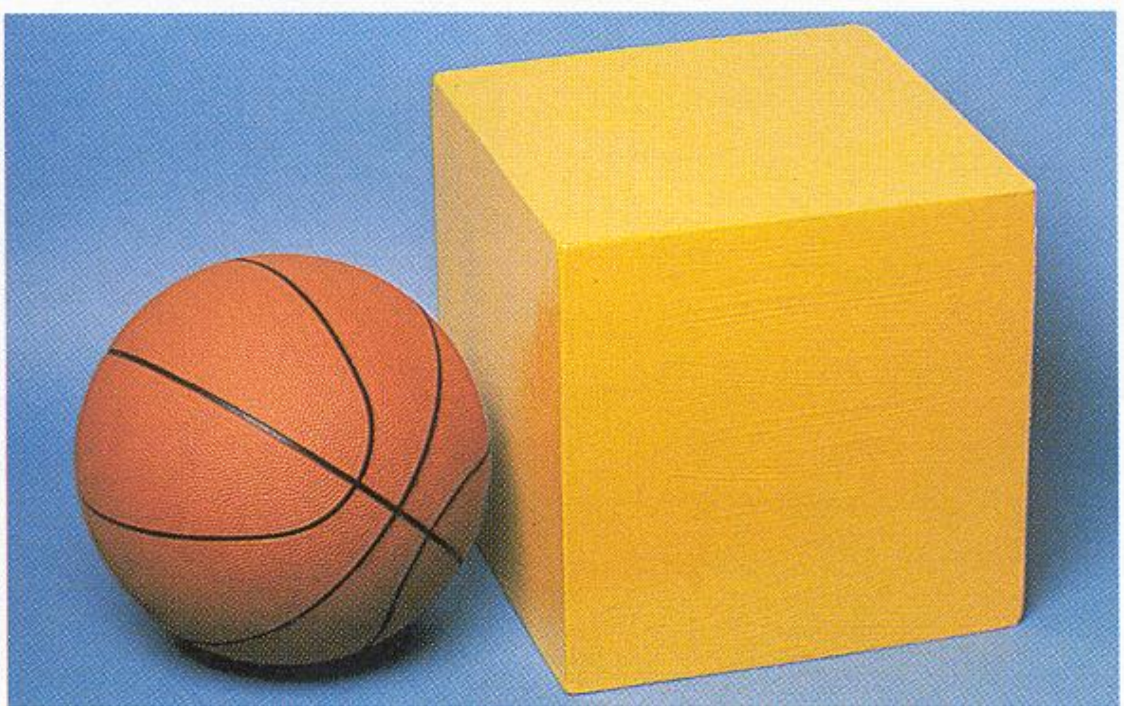
2 όγκοι	**1 όγκος**
2χ μόρια	**χ μόρια**

Ο γραμμομοριακός όγκος

Νόμος Avogadro $V = kn$ (P, T = σταθερά)

Για $n = 1$ mol $\Rightarrow$ $V = k = 22{,}4$ L

Γραμμομοριακός όγκος αερίου
($V_m = 22{,}4$ L $\Rightarrow N_A$ μόρια)



Το κιβώτιο έχει όγκο 22,4 L, ίσο με τον γραμμομοριακό όγκο ενός αερίου σε συνθήκες STP (0^{o}C, 1 atm).

Η μπάλα του μπάσκετ δείχνεται για σύγκριση.

Ο νόμος των ιδανικών αερίων

Νόμος του Boyle $\Rightarrow$ $V \propto \dfrac{1}{P}$ **(*n*, *T* = σταθερά)**

Νόμος του Charles $\Rightarrow$ $V \propto T$ **(*n*, *P* = σταθερά)**

Νόμος Avogadro $\Rightarrow$ $V \propto n$ **(*P*, *T* = σταθερά)** $\Rightarrow$

$$V \propto \frac{nT}{P} \quad \Rightarrow \quad V = R\frac{nT}{P} \quad \Rightarrow \quad PV = nRT$$

(Νόμος των ιδανικών αερίων)

R **= γραμμομοριακή σταθερά των αερίων**

= 0,082058 L · atm/(K · mol)

= 8,3145 J/(K · mol) = 8,3145 kg · m^2/(s^2 · K · mol)

= 8,3145 kPa · dm^3/(K · mol) = 1,9872 cal/(K · mol)

Άσκηση 10.5

Εξαγωγή εμπειρικών νόμων αερίων από το νόμο των ιδανικών αερίων

Αποδείξτε ότι τα moles ενός αερίου είναι ανάλογα προς την πίεση, όταν όγκος και θερμοκρασία είναι σταθερά.

Εφαρμόζουμε τον νόμο των ιδανικών αερίων, $PV = nRT$, και λύνουμε ως προς n:

$$n = \frac{PV}{RT} = \left(\frac{V}{RT}\right)P$$

Επειδή τα μεγέθη που βρίσκονται στην παρένθεση είναι σταθερά, μπορούμε να γράψουμε

$$n = \text{σταθερά} \times P$$

ή, εκφράζοντας αυτό ως αναλογία, έχουμε $n \propto P$

Άσκηση 10.6

Υπολογισμοί βάσει του νόμου των ιδανικών αερίων

Πόση είναι η πίεση σε μια δεξαμενή 50,0 L η οποία περιέχει 3,03 kg οξυγόνου, O_2, στους 23°C;

Πρώτα μετατρέπουμε τη μάζα του O_2 σε moles O_2 (γραμμομοριακή μάζα 32,00 g/mol) και τη θερμοκρασία σε κέλβιν: $T = (23 + 273)\ \mathrm{K} = 296\ \mathrm{K}$

$$3{,}03\ \mathrm{kg\ O_2} \times \frac{1000\ \mathrm{g}}{1\ \mathrm{kg}} \times \frac{1\ \mathrm{mol\ O_2}}{32{,}00\ \mathrm{g\ O_2}} = 94{,}\underline{6}88\ \mathrm{mol\ O_2}$$

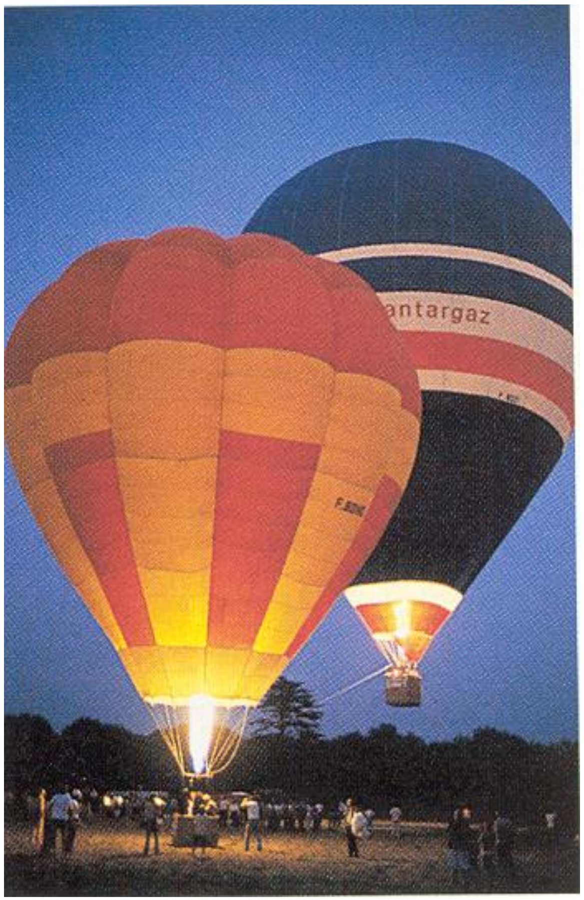
Δεδομένα: $V = 50{,}0\ \mathrm{L}$ $T = 296\ \mathrm{K}$ $n = 94{,}\underline{6}88\ \mathrm{mol}$ $P = ;$

Λύνουμε την εξίσωση των ιδανικών αερίων ως προς *P* :

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{(94{,}\underline{6}88\ \mathrm{mol})(0{,}08206\ \mathrm{L \cdot atm/K \cdot mol})(296\ \mathrm{K})}{50{,}0\ \mathrm{L}} = 46{,}0\ \mathrm{atm}$$

Πυκνότητα αερίων

$d = m / V$ και $V = f(T, P) \Rightarrow d = f(T, P)$



Αγώνες με αερόστατα θερμού αέρα

Ένας καυστήρας αερίου προπανίου στη γόνδολα του αεροστάτου θερμαίνει τον αέρα.
Ο θερμός αέρας εκτονώνεται, καταλαμβάνοντας μεγαλύτερο όγκο και έτσι αποκτά μικρότερη πυκνότητα από τον περιβάλλοντα αέρα.
Ο θερμός αέρας και το αερόστατο ανέρχονται.

Άσκηση 10.7

Υπολογισμός της πυκνότητας αερίου

Υπολογίστε την πυκνότητα του ηλίου, He, σε g/L στους 21°C και 752 mmHg, όταν *d*(αέρα) = 1,88 g/L. Πόση είναι η διαφορά μάζας ανάμεσα σε 1 λίτρο αέρα και σε 1 λίτρο ηλίου;
(Αυτή η διαφορά μάζας ισοδυναμεί με την ανυψωτική δύναμη του ηλίου ανά λίτρο.)

Τα δεδομένα μας είναι:

Μεταβλητή	**Τιμή**
P	752 mmHg × (1 atm/ 760 mmHg) = 0,98$\underline{9}$47 atm
V	1 L (ακριβής αριθμός)
T	(21 + 273) K = 294 K
n	;

Άσκηση 10.7

Λύνουμε την εξίσωση των ιδανικών αερίων ως προς *n* και αντικαθιστώντας τα δεδομένα λαμβάνουμε:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(0{,}98\underline{9}47\ \mathrm{atm})(1\ \mathrm{L})}{(0{,}08206\ \mathrm{L \cdot atm/K \cdot mol})(294\ \mathrm{K})} = 0{,}041\underline{0}1\ \mathrm{mol}$$

Τώρα μετατρέπουμε τα moles He σε γραμμάρια:

$$0{,}04101\ \mathrm{mol\ He} \times \frac{4{,}00\ \mathrm{g\ He}}{1\ \mathrm{mol\ He}} = 0{,}16\underline{4}04\ \mathrm{g\ He}$$

⇒ η πυκνότητα του He στους 21°C και 752 mmHg είναι 0,164 g/L

Η διαφορά μάζας ανάμεσα σε 1 λίτρο αέρα και σε 1 λίτρο ηλίου είναι

Μάζα αέρα – μάζα He = 1,188 g – 0,16$\underline{4}$04 = 1,02$\underline{3}$96 g = 1,024 g

Σχέση πυκνότητας και μοριακού βάρους

Πυκνότητα: $d = m / V$
Γραμμομοριακή μάζα: $M_m = m / n$ **(**n **= αριθμός των moles)**
$\Rightarrow$ $d = M_m n / V$
$\Rightarrow$ **Η πυκνότητα ενός αερίου είναι ευθέως ανάλογη προς το μοριακό του βάρος**

Ένα αέριο του οποίου η πυκνότητα είναι μεγαλύτερη από αυτή του αέρα.

Το καστανέρυθρο αέριο που χύνεται από τη φιάλη είναι βρώμιο. Βλέπουμε πώς το αέριο, του οποίου η πυκνότητα είναι μεγαλύτερη από αυτή του αέρα, συγκεντρώνεται στον πυθμένα του ποτηριού.

Προσδιορισμός του μοριακού βάρους ατμού από την πυκνότητά του

$PV = nRT$, $n = m / M_m$ $\Rightarrow$ $PV = \dfrac{m}{M_m} RT$

ή $PM_m = \dfrac{m}{V} RT$ $\Rightarrow PM_m = dRT$ $\Rightarrow$ $M_m = \dfrac{dRT}{P}$

Άσκηση 10.8

Προσδιορισμός του μοριακού βάρους ατμού

Δείγμα αέριας ουσίας στους 25^{o}C και 0,862 atm έχει πυκνότητα 2,26 g/L.
Πόσο είναι το μοριακό βάρος της ουσίας;

Για το δείγμα της αέριας ουσίας έχουμε τα ακόλουθα δεδομένα:

Μεταβλητή	Τιμή
P	0,862 atm
V	1 L (ακριβής αριθμός)
T	(25 + 273) K = 298 K
n	;

d = 2,26 g/L

Άσκηση 10.8

Βάσει του τύπου που αποδείξαμε, έχουμε:

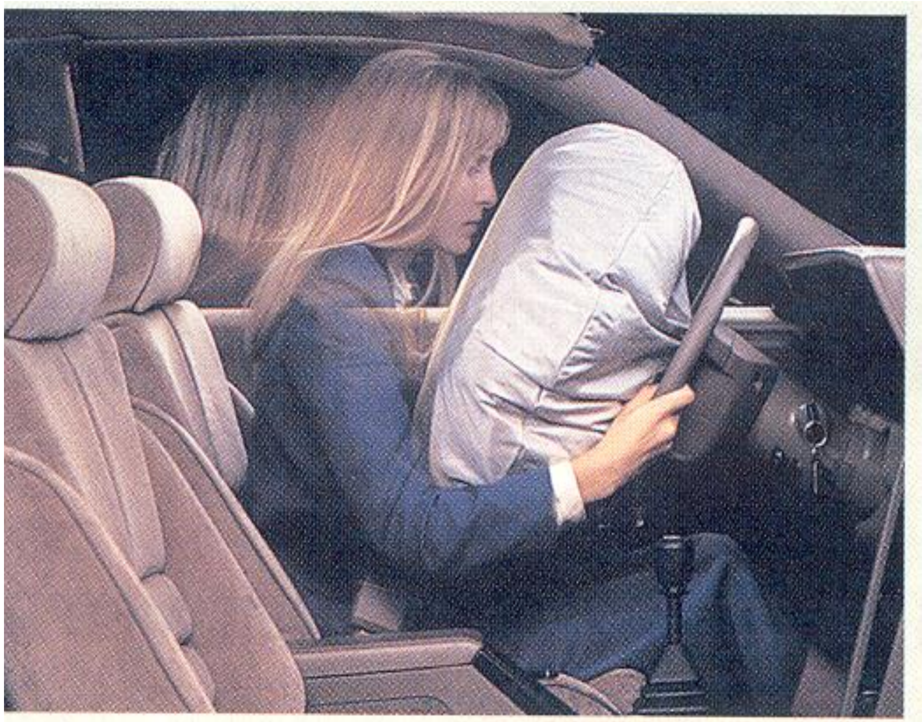
$$M_m = \frac{dRT}{P} = \frac{2{,}26\ \text{g} \times 0{,}08206\ \text{atm} \cdot \text{L} \times 298\ \text{K}}{\text{L} \cdot \text{K} \cdot \text{mol} \times 0{,}862\ \text{atm}} = 64{,}\underline{1}13\ \text{g/mol}$$

Δηλαδή, το μοριακό βάρος είναι 64,1 amu

Προβλήματα στοιχειομετρίας που περιλαμβάνουν όγκους αερίων

Παράδειγμα

Τα αυτοκίνητα είναι εφοδιασμένα με αερόσακους, οι οποίοι σε μια σύγκρουση φουσκώνουν για να προστατεύσουν τους επιβάτες από τραυματισμό. Οι αερόσακοι φουσκώνουν συνήθως με άζωτο, N_2, που παράγεται σε μια ταχεία αντίδραση αζιδίου του νατρίου, NaN_3, με οξείδιο του σιδήρου(ΙΙ), Fe_2O_3. Η έναρξη της αντίδρασης προκαλείται με σπινθήρα.



Η συνολική αντίδραση είναι

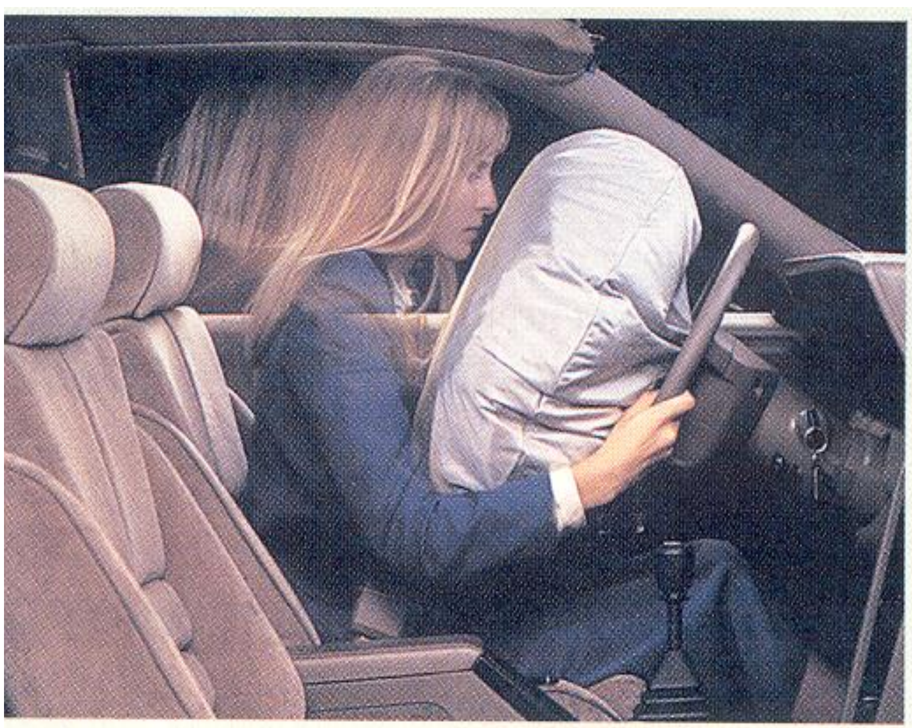
$$6NaN_3(s) + Fe_2O_3(s) \rightarrow 3Na_2O(s) + 2Fe(s) + 9N_2(g)$$

Πόσα γραμμάρια αζιδίου του νατρίου απαιτούνται για να δώσουν 75,0 L αερίου αζώτου στους 25°C και 748 mmHg;

Προβλήματα στοιχειομετρίας που περιλαμβάνουν όγκους αερίων

Παράδειγμα

Τα αυτοκίνητα είναι εφοδιασμένα με αερόσακους, οι οποίοι σε μια σύγκρουση φουσκώνουν για να προστατεύσουν τους επιβάτες από τραυματισμό. Οι αερόσακοι φουσκώνουν συνήθως με άζωτο, N_2, που παράγεται σε μια ταχεία αντίδραση αζιδίου του νατρίου, NaN_3, με οξείδιο του σιδήρου(ΙΙ), Fe_2O_3. Η έναρξη της αντίδρασης προκαλείται με σπινθήρα.



Η συνολική αντίδραση είναι

$$6NaN_3(s) + Fe_2O_3(s) \rightarrow 3Na_2O(s) + 2Fe(s) + 9N_2(g)$$

Πόσα γραμμάρια αζιδίου του νατρίου απαιτούνται για να δώσουν 75,0 L αερίου αζώτου στους 25°C και 748 mmHg;

Λύση

Τα δεδομένα μας είναι:

Μεταβλητή	Τιμή
P	748 mmHg × (1 atm / 760 mmHg) = 0,984 atm
V	75,0 L
T	(25 + 273) K = 298 K
n	;

Λύνουμε την εξίσωση *PV* = *nRT* ως προς *n* και αντικαθιστώντας τα δεδομένα λαμβάνουμε:

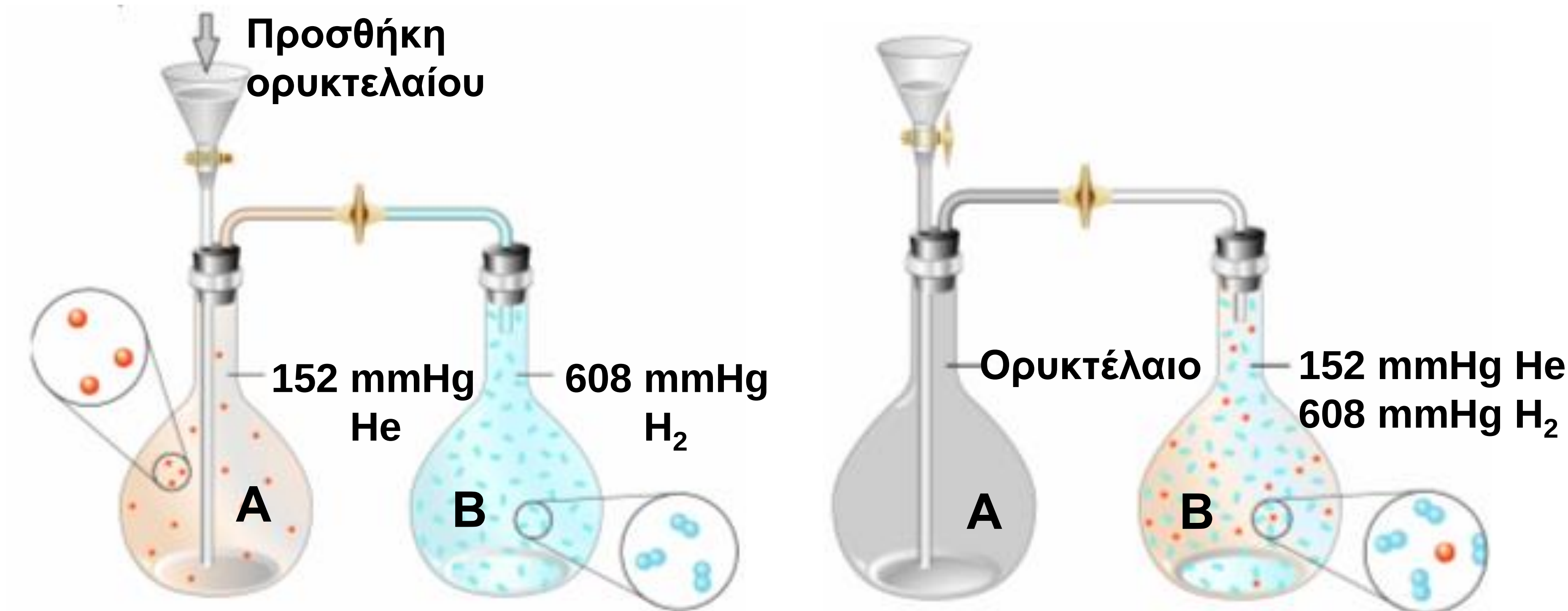
$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(0{,}984\ \text{atm})(75{,}0\ \text{L})}{0{,}08206\ \text{L}\cdot\text{atm}/(\text{K}\cdot\text{mol})\times(298\ \text{K})} = 3{,}02\ \text{mol}$$

Από τα moles του N_2, βρίσκουμε τα moles του NaN_3 χρησιμοποιώντας τη χημική εξίσωση.

$$3{,}02\ \text{mol N}_2 \times \frac{6\ \text{mol NaN}_3}{9\ \text{mol N}_2} = 2{,}01\ \text{mol NaN}_3 \quad \Rightarrow$$

$$2{,}01\ \text{mol NaN}_3 \times \frac{65{,}01\ \text{g NaN}_3}{1\ \text{mol NaN}_3} = 131\ \text{g NaN}_3$$

Μίγματα αερίων – Νόμος των μερικών πιέσεων



Επεξήγηση του νόμου των μερικών πιέσεων του Dalton

Ανοίγουμε τη στρόφιγγα που συνδέει τις δύο φιάλες και τη στρόφιγγα του χωνιού και γεμίζουμε με ορυκτέλαιο τη φιάλη Α. Το ήλιο ρέει στη φιάλη Β (που έχει τον ίδιο όγκο με αυτόν της Α), όπου αναμιγνύεται με το υδρογόνο. Κάθε αέριο ασκεί την πίεση που θα ασκούσε, αν βρισκόταν μόνο του μέσα στη φιάλη.

Μερικές πιέσεις και γραμμομοριακά κλάσματα

Μερική πίεση αερίου σε μίγμα αερίων

Νόμος των μερικών πιέσεων του Dalton:

$$P = P_A + P_B + P_C + \ \ldots$$

Νόμος ιδανικών αερίων για το συστατικό *A*: $P_A V = n_A RT$

Γραμμομοριακό κλάσμα του *A* = $\dfrac{n_A}{n} = \dfrac{P_A}{P}$ $\qquad V, T = k$

Άσκηση 10.10

Υπολογισμός μερικής πίεσης και γραμμομοριακού κλάσματος ενός αερίου σε μίγμα

Μια φιάλη 10,0 L περιέχει 1,031 g O_2 και 0,572 g CO_2 στους 18°C. Πόση είναι η μερική πίεση του οξυγόνου και πόση του διοξειδίου του άνθρακα; Πόση είναι η ολική πίεση; Πόσο είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του οξυγόνου στο μίγμα;

Κάθε αέριο στο μίγμα ακολουθεί τον νόμο των ιδανικών αερίων. Για να υπολογίσουμε τη μερική πίεση καθενός αερίου μετατρέπουμε τα γραμμάρια σε moles και αντικαθιστούμε στον νόμο των ιδανικών αερίων.

Άσκηση 10.10

$$1{,}031\ \text{g O}_2 \times \frac{1\ \text{mol O}_2}{32{,}00\ \text{g O}_2} = 0{,}0322\underline{1}88\ \text{mol O}_2$$

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{(0{,}0322188\ \text{mol})(0{,}08206\ \text{L}\cdot\text{atm/K}\cdot\text{mol})(291\ \text{K})}{10{,}0\ \text{L}} = 0{,}076\underline{9}35\ \text{atm}$$

$$0{,}572\ \text{g CO}_2 \times \frac{1\ \text{mol CO}_2}{44{,}01\ \text{g CO}_2} = 0{,}012\underline{9}97\ \text{mol CO}_2$$

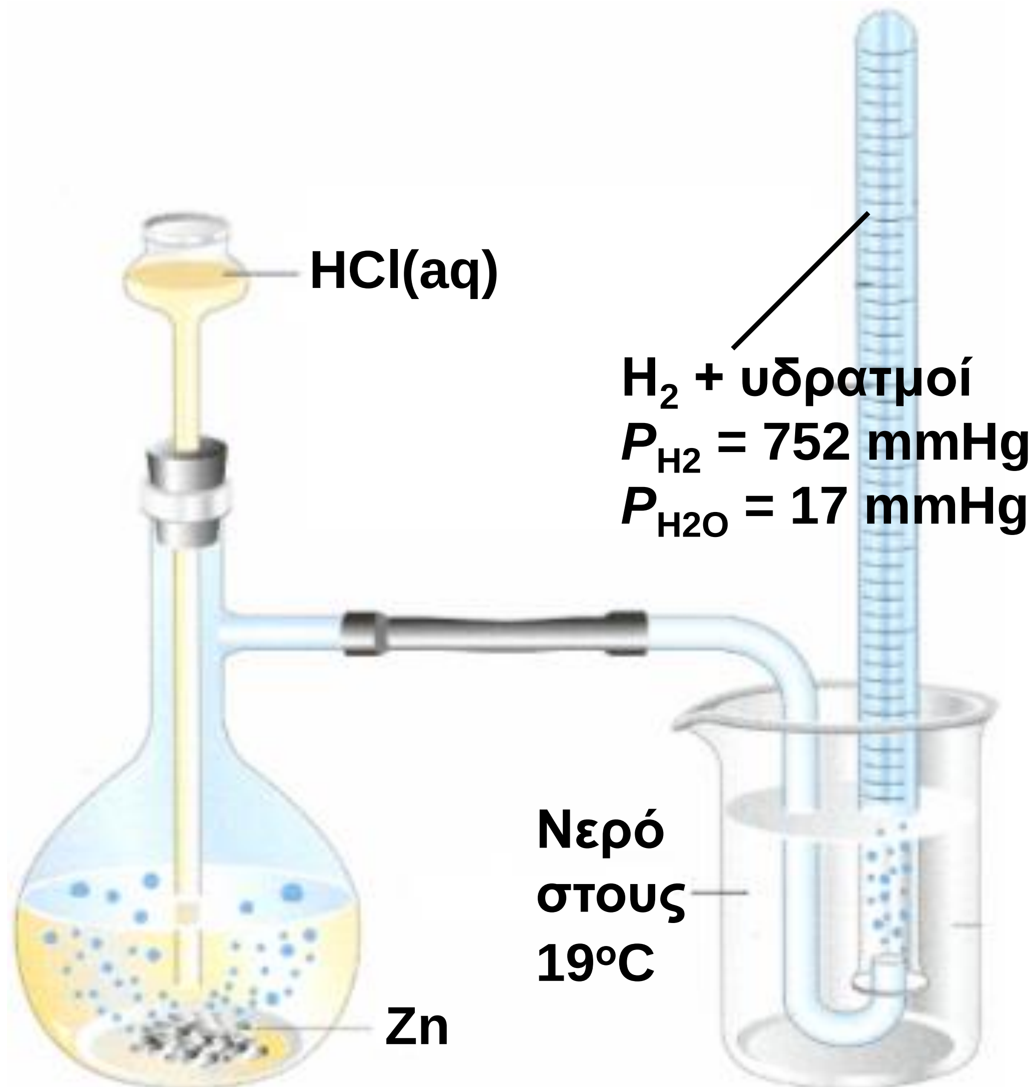
$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{(0{,}012997\ \text{mol})(0{,}08206\ \text{L}\cdot\text{atm/K}\cdot\text{mol})(291\ \text{K})}{10{,}0\ \text{L}} = 0{,}031\underline{0}35\ \text{atm}$$

Η ολική πίεση ισούται με το άθροισμα των μερικών πιέσεων:
$P = P_{O2} + P_{CO2} = (0{,}076\underline{9}36 + 0{,}031\underline{0}36)$ atm = 0,1080 atm $\Rightarrow$

Γραμμομοριακό κλάσμα O_2 = P_{O2}/P = 0,07694 atm/0,1080 atm
= 0,713

Πώς αλλιώς βρίσκονται τα γραμμομοριακά κλάσματα;

Συλλογή αερίων πάνω από νερό: Μια χρήσιμη εφαρμογή του νόμου των μερικών πιέσεων



H_2 από την αντίδραση HCl(aq) + Zn οδηγείται σε έναν ανεστραμμένο σωλήνα που αρχικά είναι γεμάτος με νερό.

Το νερό εκτοπίζεται από το αέριο και η στάθμη του στο σωλήνα αρχίζει να χαμηλώνει.

Όταν οι στάθμες του νερού εντός και εκτός του σωλήνα βρεθούν στο ίδιο ύψος, η πίεση του αερίου μέσα στον σωλήνα έχει εξισωθεί με τη βαρομετρική πίεση (769 mmHg).

Η $P_{ολ}$ ισούται με το άθροισμα της $P(H_2)$ (752 mmHg) και της $P(H_2O)$ (17 mmHg).

Άσκηση 10.11

Υπολογισμός της μάζας αερίου που έχει συλλεχθεί πάνω από νερό

Μπορούμε να παρασκευάσουμε οξυγόνο με θέρμανση χλωρικού καλίου, $KClO_3$, παρουσία διοξειδίου του μαγγανίου ως καταλύτη. Η αντίδραση είναι

$$2KClO_3(s) \rightarrow 2KCl(s) + 3O_2(g) \qquad \text{(παρουσία } MnO_2\text{)}$$

Πόσα moles O_2 θα μπορούσαν να ληφθούν από 1,300 g $KClO_3$; Αν αυτή η ποσότητα O_2 συλλεγόταν πάνω από νερό στους 23^oC και ολική πίεση 745 mmHg, πόσον όγκο θα καταλάμβανε;

Άσκηση 10.11

Από τη μάζα του $KClO_3$ και τη στοιχειομετρία της χημικής εξίσωσης προσδιορίζουμε τον αριθμό των moles του O_2.

$$1{,}300\text{ g KClO}_3 \times \frac{1\text{ mol KClO}_3}{122{,}5\text{ g KClO}_3} \times \frac{3\text{ mol O}_2}{2\text{ mol KClO}_3} = 0{,}0159\underline{1}84\text{ mol O}_2$$

Η τάση ατμών του νερού στους 23°C είναι 21,1 mmHg (Π 5.6). Βρίσκουμε τη μερική πίεση του O_2 χρησιμοποιώντας τον νόμο του Dalton:

$$P = P_{O2} + P_{H2O} \Rightarrow P_{O2} = P - P_{H2O} = (745 - 21{,}1)\text{ mmHg} = 72\underline{3}{,}9\text{ mmHg}$$

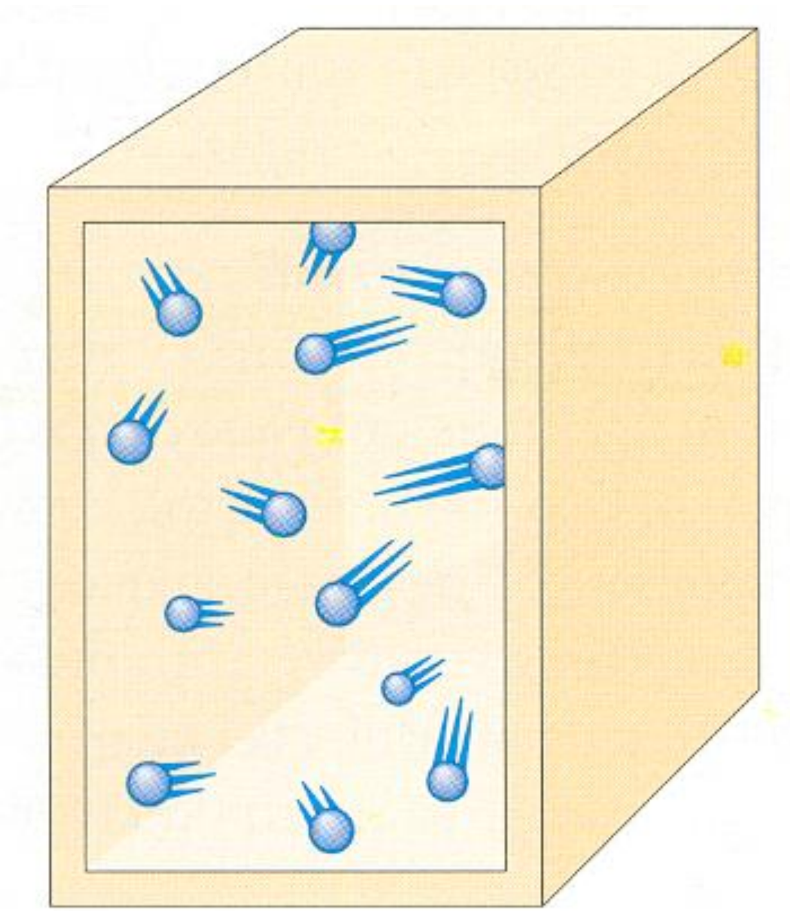
Ο όγκος υπολογίζεται από τον νόμο των ιδανικών αερίων:

Μεταβλητή	Τιμή
P	723,9 mmHg × (1 atm/ 760 mmHg) = 0,95$\underline{2}$5 atm
T	(23 + 273) K = 296 K
n	0,0159184 mol
V	;

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(0{,}0159184\text{ mol})(0{,}08206\text{ L}\bullet\text{atm/K}\bullet\text{mol})(296\text{ K})}{0{,}9525\text{ atm}} = 0{,}40\underline{5}9\text{ L}$$

$$= 0{,}406\text{ L}$$

Η κινητική θεωρία των ιδανικών αερίων

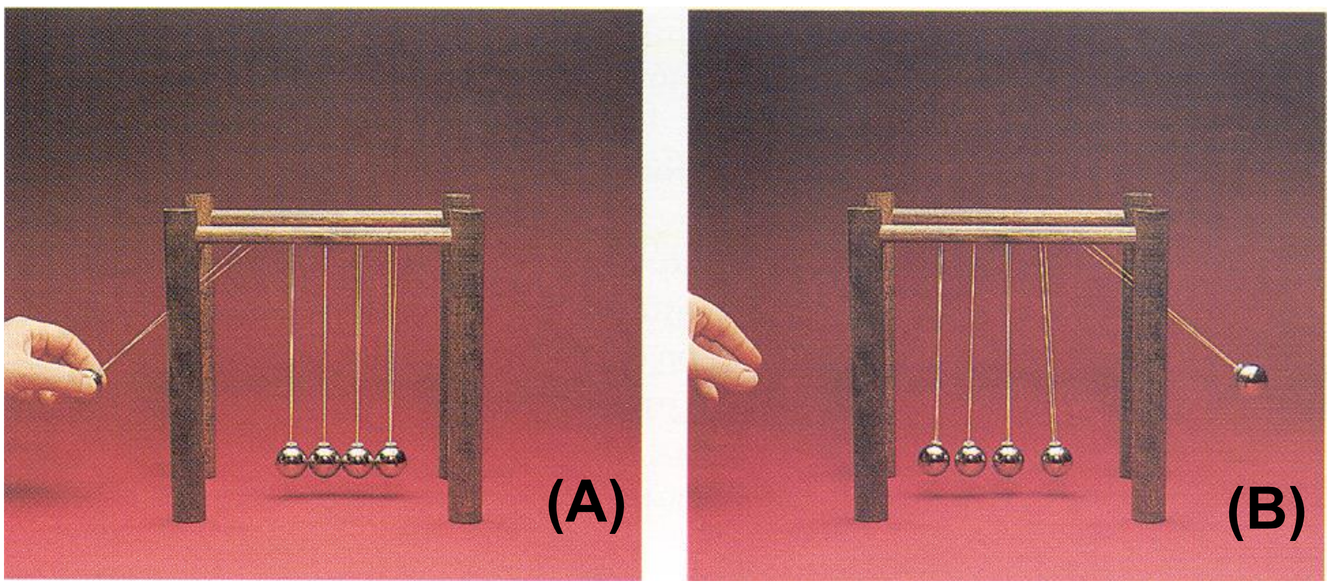


Μοντέλο της κινητικής θεωρίας για την πίεση των αερίων: τα μόρια βρίσκονται σε αδιάκοπη τυχαία κίνηση.

Σύμφωνα με την κινητική θεωρία, η πίεση των αερίων είναι αποτέλεσμα του βομβαρδισμού των τοιχωμάτων του δοχείου από συνεχώς κινούμενα μόρια.

Οι 5 παραδοχές της κινητικής θεωρίας

Παραδοχή 1: Μόρια αμελητέου μεγέθους
Παραδοχή 2: Τυχαία, ευθύγραμμη κίνηση προς κάθε κατεύθυνση
Παραδοχή 3: Διαμοριακές δυνάμεις αμελητέες
Παραδοχή 4: Συγκρούσεις ελαστικές
Παραδοχή 5: Μέση $E_{κιν.}$ ανάλογη της T



Ελαστική σύγκρουση ατσάλινων σφαιρών

(A) Ανυψώνουμε την πρώτη ατσάλινη σφαίρα για να της δώσουμε ενέργεια. (B) Αφήνοντας τη σφαίρα, η ενέργεια μεταβιβάζεται μέσω ελαστικών συγκρούσεων στην τελευταία σφαίρα, η οποία ανεβαίνει τόσο υψηλά, όσο είχαμε ανυψώσει την πρώτη σφαίρα.

Ο νόμος των ιδανικών αερίων από την κινητική θεωρία

$P \propto$ **συχνότητα συγκρούσεων × μέση δύναμη**

συχνότητα συγκρούσεων $\propto$ ***u*** **(μέση ταχύτητα), 1/*V*, *N***

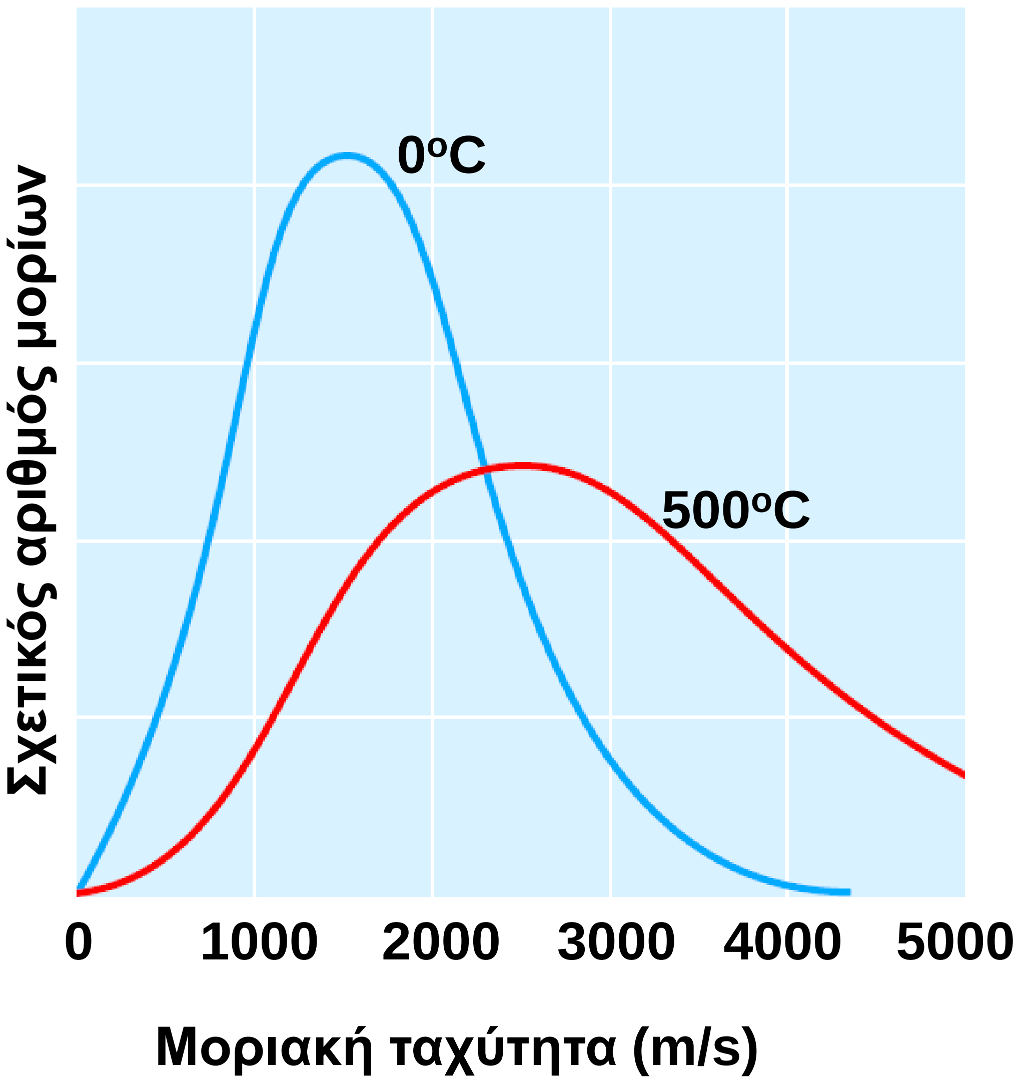
(*N* = αριθμός μορίων)

μέση δύναμη $\propto$ ***m*, *u***

$$\Rightarrow \quad P \propto \left(u \times \frac{1}{V} \times N \right) \times mu$$

$$\left.\begin{aligned} &\Rightarrow \quad PV \propto Nmu^2 \\ &E_{\kappa\iota\nu} = \tfrac{1}{2}\, mu^2 \propto T \end{aligned}\right\} \quad PV \propto nT \quad \Rightarrow \quad PV = nRT$$

Μοριακές ταχύτητες



Κατανομή μοριακών ταχυτήτων κατά Maxwell

Παρουσιάζονται οι κατανομές ταχυτήτων μορίων υδρογόνου, H_2, για τους 0°C και 500°C. Παρατηρούμε ότι η ταχύτητα που αντιστοιχεί στο μέγιστο της καμπύλης (η πιο πιθανή ταχύτητα) αυξάνεται με τη θερμοκρασία.

Ταχύτητα rms:

$$u = \sqrt{\frac{3RT}{M_m}}$$

Άσκηση 10.12

Υπολογισμός της μέσης ταχύτητας των μορίων αερίου

Πόση είναι η μέση ταχύτητα (σε m/s) ενός μορίου τετραχλωριδίου του άνθρακα στους 22^{o}C;

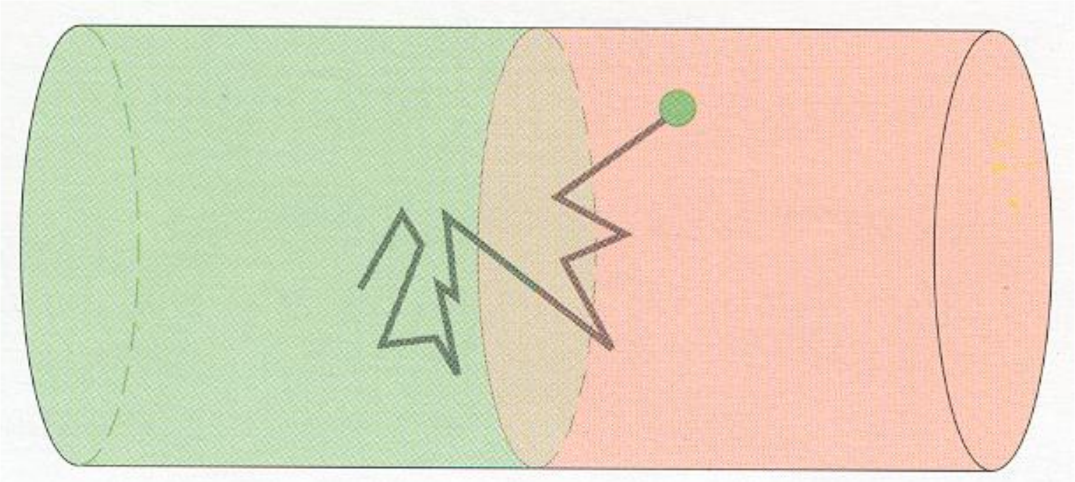
Η απόλυτη θερμοκρασία είναι (22 + 273) K = 295 K.
Η γραμμομοριακή μάζα του CCl_4 σε μονάδες SI είναι 153,8 × 10^{-3} kg/mol.

⇒

$$u = \sqrt{\frac{3RT}{M_m}} = \sqrt{\frac{3 \times 8{,}31\ \mathrm{kg \cdot m^2/(s^2 \cdot K \cdot mol)} \times 295\ \mathrm{K}}{153{,}8 \times 10^{-3}\ \mathrm{kg/mol}}}$$

$$= 21\underline{8}{,}7\ \mathrm{m/s} = 219\ \mathrm{m/s}$$

Διάχυση



Μοντέλο της κινητικής θεωρίας για τη διάχυση αερίου

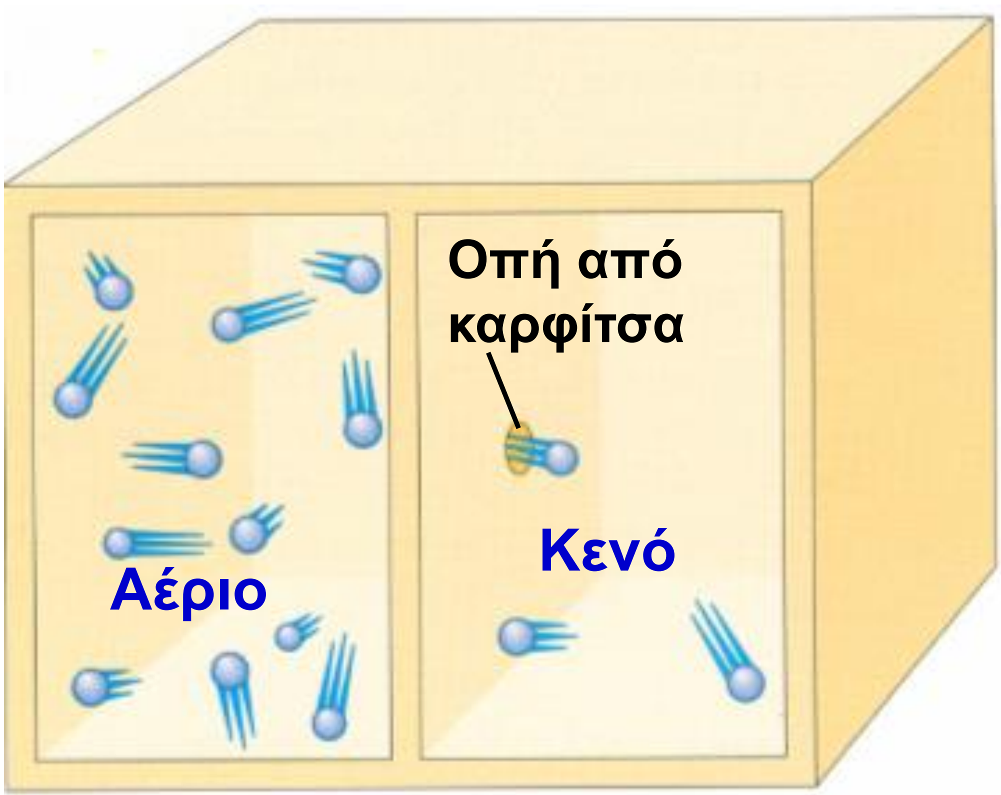
Ένα δοχείο περιέχει δύο διαφορετικά αέρια.
Για απλούστευση, το σχήμα δείχνει την κίνηση ενός μόνον μορίου. Η διαδρομή του μορίου, λόγω των συνεχών συγκρούσεων με άλλα μόρια, είναι χαοτική.
Μετά από λίγο χρόνο, το "πράσινο" μόριο, κατά την τυχαία του κίνηση, έχει αναμιχθεί με το "κόκκινο" αέριο.
Παρόμοιες κινήσεις άλλων μορίων οδηγούν τελικά σε πλήρη ανάμιξη των δύο αερίων.

Αέρια διάχυση

Στο ποτήρι, πυκνό διάλυμα NH_3(aq) ελευθερώνει αέρια αμμωνία μέσα στον γυάλινο σωλήνα που περιέχει μια διαβρεγμένη ταινία δείκτη.

Ο δείκτης αλλάζει χρώμα, καθώς η αέρια αμμωνία διαχέεται προς τα άνω, μέσω του αέρα του σωλήνα.

Διαπίδυση

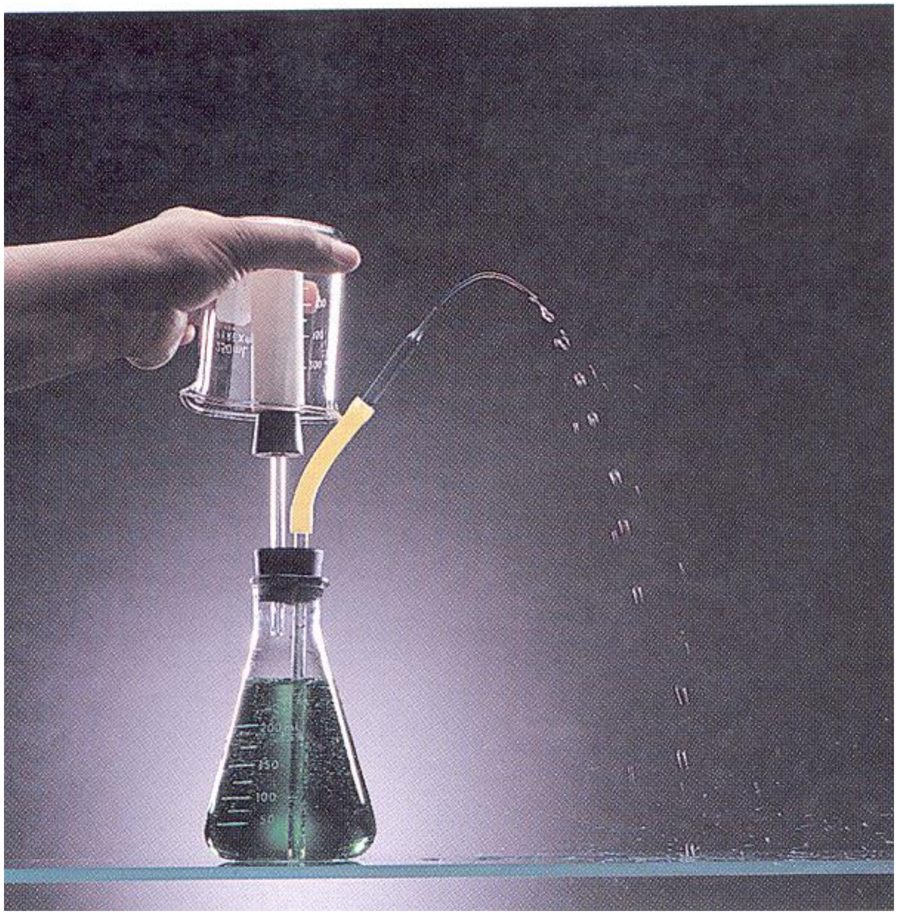


Σύμφωνα με την κινητική θεωρία, τα μόρια των αερίων βρίσκονται σε συνεχή, τυχαία κίνηση.

Όταν ένα μόριο στην αριστερή πλευρά του δοχείου "κτυπήσει" στην οπή (που έχει ανοιχθεί με καρφίτσα στο διαχωριστικό τοίχωμα του δοχείου), διέρχεται (ή διαπιδύει) στη δεξιά πλευρά.

Η ταχύτητα διαπίδυσης εξαρτάται από την ταχύτητα των μορίων. Όσο ταχύτερα κινούνται τα μόρια, τόσο πιθανότερο είναι να συναντήσουν την οπή και να περάσουν από το αριστερό στο δεξιό τμήμα του δοχείου.

Εφαρμογές από τις διαφορές στις ταχύτητες διαπίδυσης των αερίων



1. Διαχωρισμός ισοτόπων ουρανίου ($^{235}UF_6$, $^{238}UF_6$)

2. Ο πίδακας υδρογόνου

Τοποθετούμε ένα ποτήρι που περιέχει αέριο υδρογόνο πάνω από έναν πορώδη πήλινο σωλήνα. Το υδρογόνο διαπιδύει μέσα στον πορώδη σωλήνα ταχύτερα από ό,τι διαπιδύει ο περιεχόμενος αέρας προς τα έξω.

Το αποτέλεσμα είναι ότι η πίεση στο εσωτερικό του πορώδους σωλήνα και της φιάλης με την οποία συνδέεται, μεγαλώνει, εξαναγκάζοντας το χρωματισμένο νερό να εκτοξευθεί προς τα έξω από τον πλευρικό σωλήνα.

Νόμος διαπίδυσης του Graham

Νόμος διαπίδυσης του Graham:

Ταχύτητα διαπίδυσης μορίων $\propto \dfrac{1}{\sqrt{M_m}}$

(για το ίδιο δοχείο σε σταθερά *T* και *P*)

Άσκηση 10.13

Υπολογισμός της σχέσης ταχυτήτων διαπίδυσης δύο μορίων

Αν ένα συγκεκριμένο αέριο χρειάζεται για διαπίδυση 4,67 φορές περισσότερο χρόνο από όσο το υδρογόνο κάτω από τις ίδιες συνθήκες, πόσο είναι το μοριακό βάρος του αερίου; (Σημειώστε ότι η ταχύτητα διαπίδυσης είναι αντιστρόφως ανάλογη προς τον απαιτούμενο για τη διαπίδυση χρόνο.)

Δίνεται ότι η ταχύτητα διαπίδυσης είναι αντιστρόφως ανάλογη προς τον απαιτούμενο για τη διαπίδυση χρόνο $\Rightarrow$

$$\frac{\text{Ταχύτητα διαπίδυσης του } \mathrm{H_2}}{\text{Ταχύτητα διαπίδυσης του αερίου}} = \frac{\text{χρόνος διαπίδυσης του αερίου}}{\text{χρόνος διαπίδυσης του } \mathrm{H_2}}$$

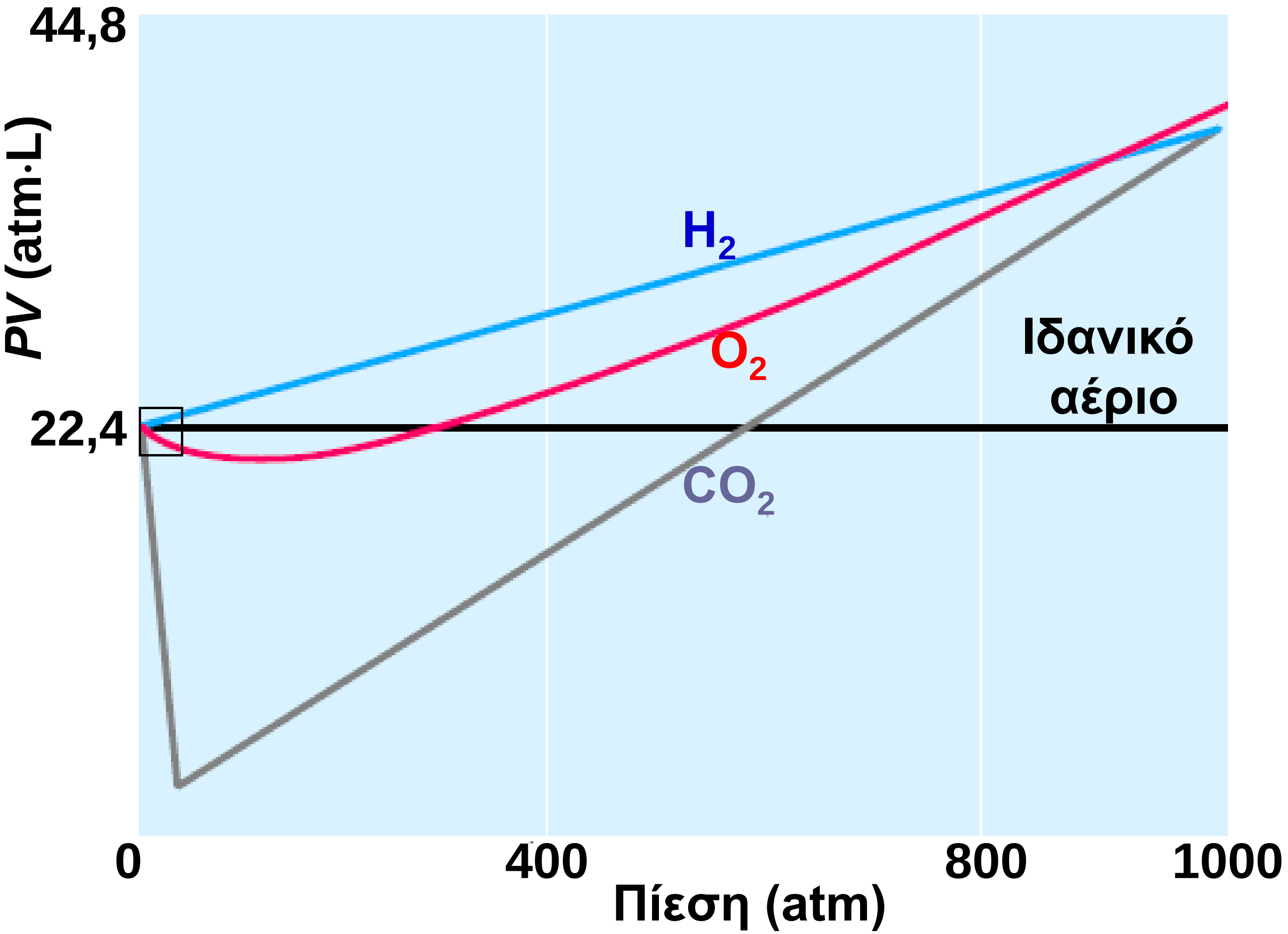
$$= \sqrt{\frac{M_m(\text{αερίου})}{M_m(\mathrm{H_2})}} = 4{,}67 \quad \Rightarrow$$

M_m(αερίου) = $(4{,}67)^2 \times M_m(H_2)$

= $(4{,}67)^2 \times 2{,}016$ g/mol = 43,<u>9</u>6 g/mol = 44,0 g/mol $\Rightarrow$ **MB = 44,0 amu**

Πραγματικά αέρια

Η Παραδοχή 1 (μόρια αμελητέου όγκου) και η Παραδοχή 3 (διαμοριακές δυνάμεις αμελητέες), εδώ δεν ισχύουν.

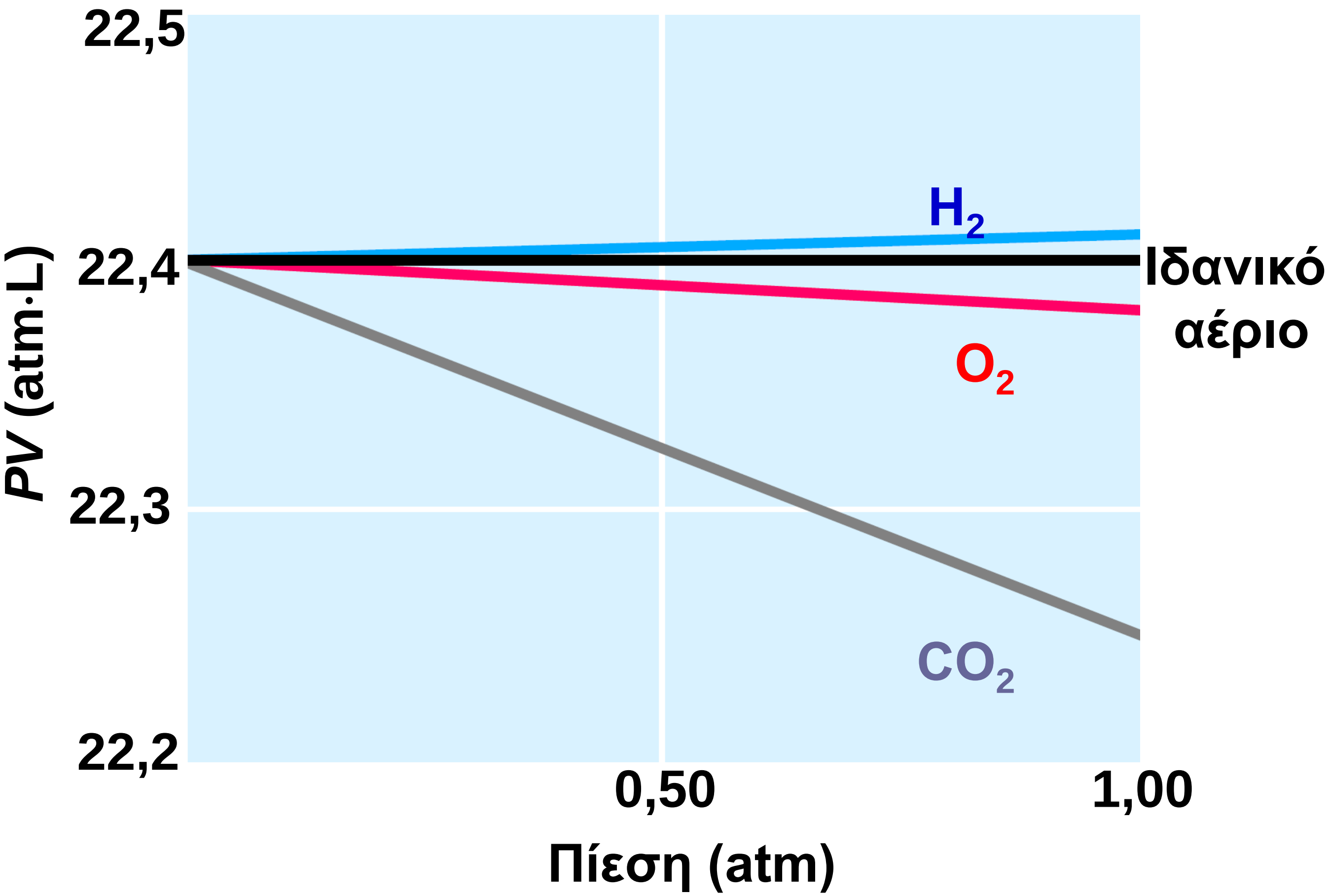


Γινόμενο πίεσης-όγκου αερίων σε διαφορετικές πιέσεις

Η γραφική παράσταση δείχνει το γινόμενο πίεσης-όγκου ενός mole τριών αερίων στους 0°C και σε υψηλές πιέσεις.

Πραγματικά αέρια

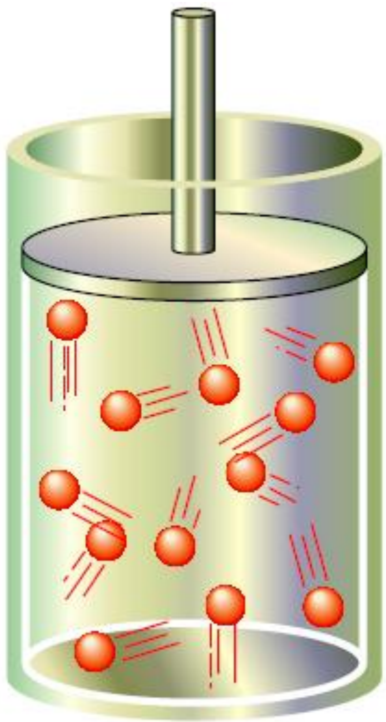
Η Παραδοχή 1 (μόρια αμελητέου όγκου) και η Παραδοχή 3 (διαμοριακές δυνάμεις αμελητέες), εδώ δεν ισχύουν.



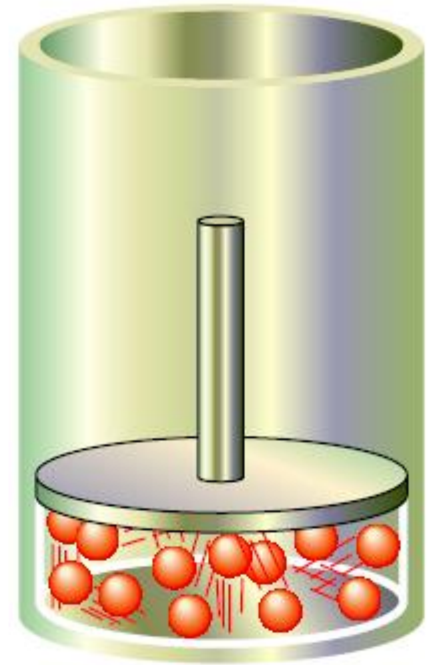
Γινόμενο πίεσης-όγκου αερίων σε διαφορετικές πιέσεις

Η γραφική παράσταση δείχνει το γινόμενο πίεσης-όγκου ενός mole τριών αερίων στους 0°C και σε χαμηλές πιέσεις.

Πραγματικά αέρια: Αποκλίσεις από την ιδανική συμπεριφορά



Επίδραση του μοριακού όγκου σε υψηλές πιέσεις

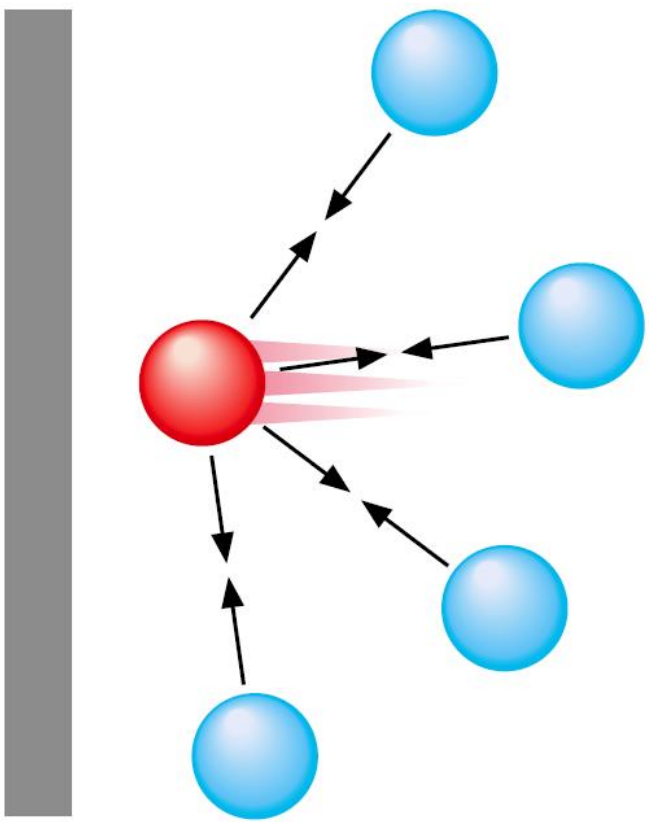


Σε χαμηλές πιέσεις, ο όγκος των μορίων είναι ένα πολύ μικρό κλάσμα του συνολικού όγκου και μπορεί να αγνοηθεί, όπως συμβαίνει με τα ιδανικά αέρια.

Σε υψηλές πιέσεις, ο όγκος των μορίων αποτελεί ένα σημαντικό κλάσμα του συνολικού όγκου και δεν μπορεί να αγνοηθεί. Ο νόμος των ιδανικών αερίων δεν δίνει πλέον καλές προσεγγίσεις.

Πραγματικά αέρια: Αποκλίσεις από την ιδανική συμπεριφορά

Επίδραση των διαμοριακών δυνάμεων στην πίεση αερίων



Η πίεση που ασκεί ένα αέριο στα τοιχώματα του δοχείου που το περιέχει, οφείλονται στις συγκρούσεις των μορίων με τα τοιχώματα.

Εδώ, το "κόκκινο" μόριο, λίγο πριν από την πρόσκρουσή του με το τοίχωμα, έλκεται μακριά από το τοίχωμα μέσω ασθενών ελκτικών δυνάμεων που ασκούν επάνω του γειτονικά μόρια (διαμοριακές δυνάμεις).

Ως αποτέλεσμα, η πίεση του αερίου είναι μικρότερη από αυτή που περιμένουμε απουσία αυτών των δυνάμεων.

Η εξίσωση του van der Waals

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

α, *b* σταθερές van der Waals

Εξίσωση ιδανικών αερίων		Εξίσωση van der Waals
V	γίνεται	$V - nb$
P	γίνεται	$P + n^2\alpha/V^2$

$n^2\,\alpha/V^2$: Για τη διόρθωση της απόκλισης που οφείλεται στις διαμοριακές ελκτικές δυνάμεις

nb : Για τη διόρθωση της απόκλισης που οφείλεται στο μοριακό όγκο

Άσκηση 10.14

Εφαρμογή της εξίσωσης van der Waals

Χρησιμοποιήστε την εξίσωση van der Waals για να υπολογίσετε την πίεση 1,000 mol αιθανίου, C_2H_6, το οποίο έχει όγκο 22,41 L στους 0,0^{o}C. Συγκρίνετε το αποτέλεσμα με την τιμή που προβλέπει ο νόμος των ιδανικών αερίων.

Άσκηση 10.14

Λύνουμε την εξίσωση van der Waals ως προς *P* :
a **= 5,570 L²·atm/mol², *b* = 0,06499 L/mol (Πίνακας 5.7), *R* = 0,08206 L·atm/K·mol, *T* = 273,2 K, *n* = 1,000 mol και *V* = 22,41 L**

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}$$

$$P = \frac{(1{,}000\ \mathrm{mol})(0{,}08206\ \mathrm{L \cdot atm/K \cdot mol})(273{,}2\ \mathrm{K})}{22{,}41\ \mathrm{L} - (1{,}000\ \mathrm{mol})(0{,}06499\ \mathrm{L/mol})}$$

$$- \frac{(1{,}000\ \mathrm{mol})^2 (5{,}570\ \mathrm{L^2 \cdot atm/mol^2})}{(22{,}41\ \mathrm{L})^2}$$

$$= (1{,}00\underline{3}3 - 0{,}0110\underline{9}1)\ \mathrm{atm} = 0{,}99\underline{2}21\ \mathrm{atm} = 0{,}992\ \mathrm{atm}$$

Εφαρμόζοντας τον νόμο των ιδανικών αερίων, βρίσκουμε *P* = 1,00<u>0</u>4 atm (μεγαλύτερη τιμή).