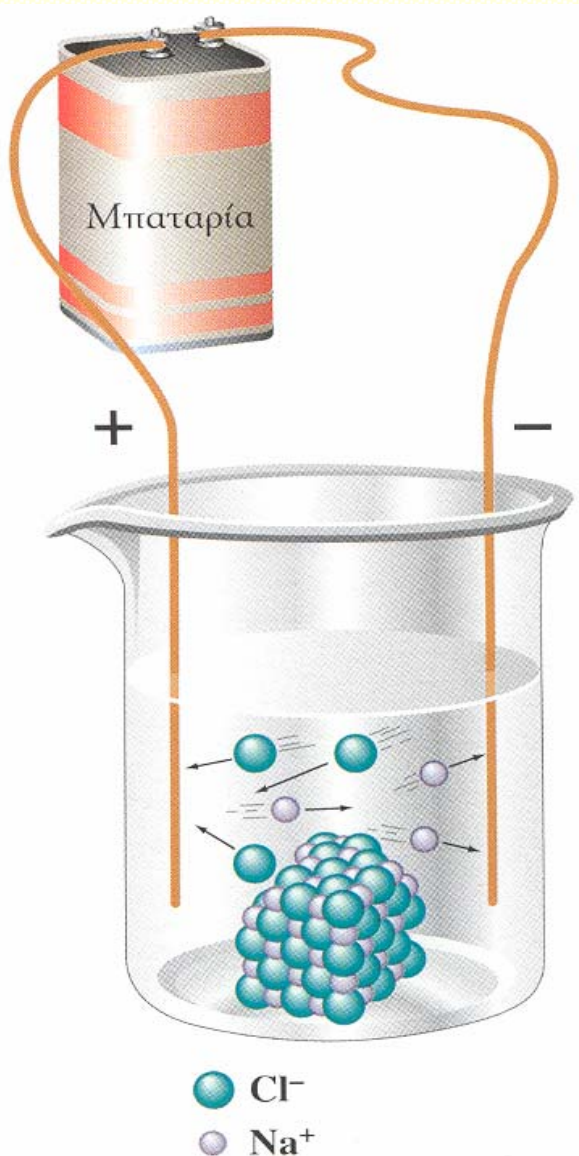


Χημικός δεσμός και φυσικές ιδιότητες



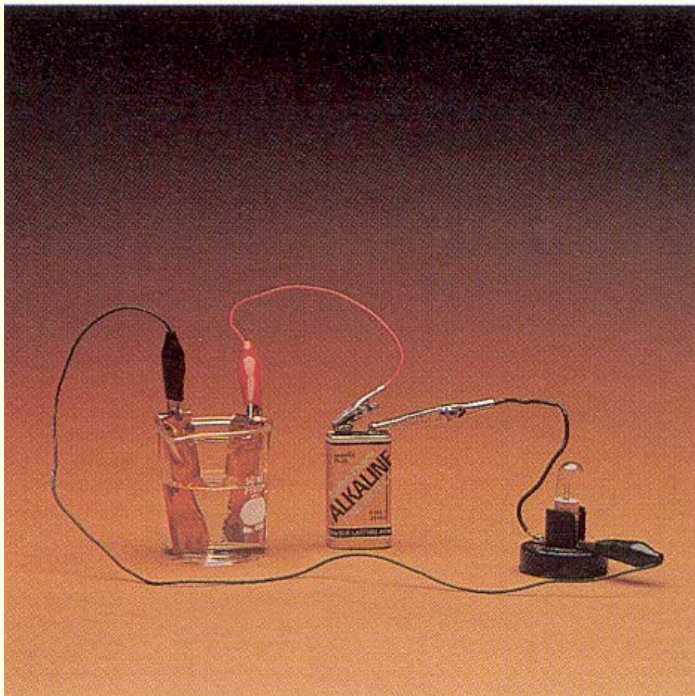
Η ιοντική θεωρία των διαλυμάτων
(Svante Arrhenius, 1884)

Κίνηση ιόντων σε διάλυμα

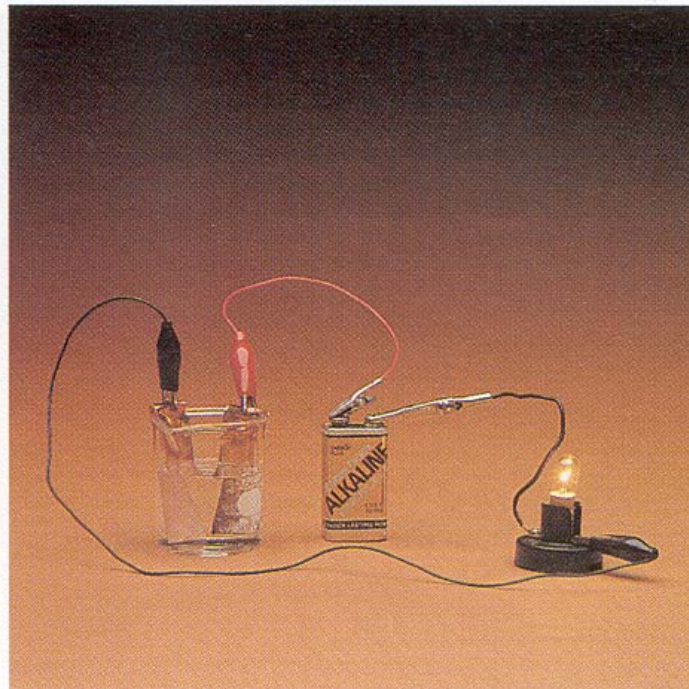
Τα ιόντα κατέχουν σταθερές θέσεις σε έναν κρύσταλλο. Όμως, στην πορεία διάλυσης, τα ιόντα εγκαταλείπουν τον κρύσταλλο και κινούνται ελεύθερα. Σημειώνουμε ότι τα ιόντα Na⁺ (μικρές γκριζες σφαίρες) έλκονται προς το αρνητικό σύρμα, ενώ τα ιόντα Cl⁻ (μεγάλες κυανοπράσινες σφαίρες) έλκονται προς το θετικό σύρμα.

Χημικός δεσμός και αγωγιμότητα

Ποιες ουσίες ονομάζουμε **ηλεκτρολύτες** και ποιες **μη ηλεκτρολύτες**.



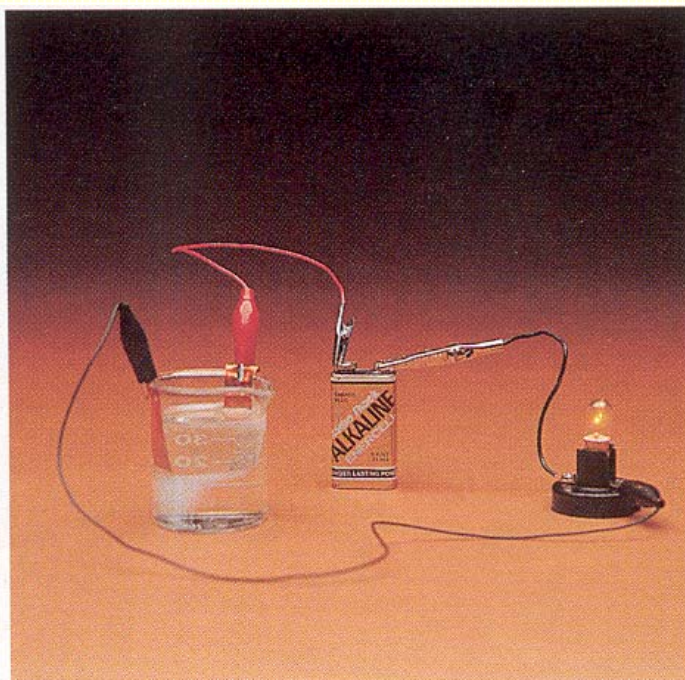
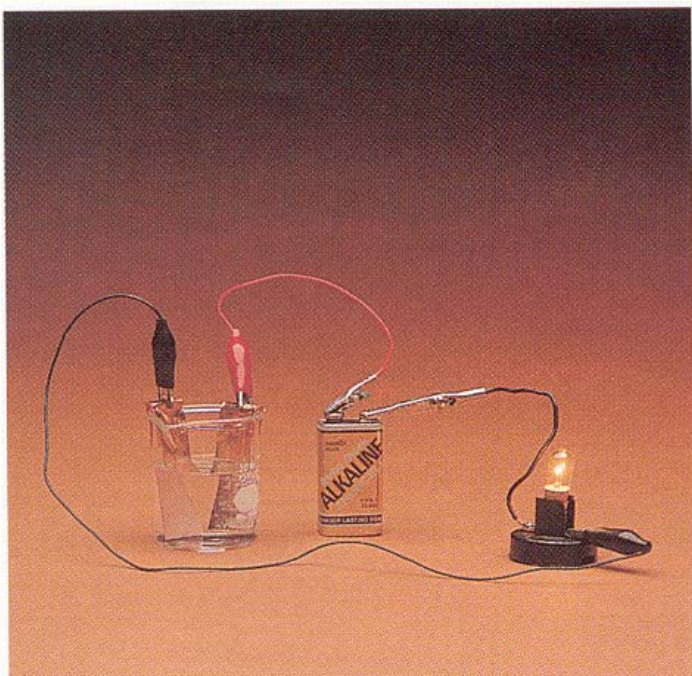
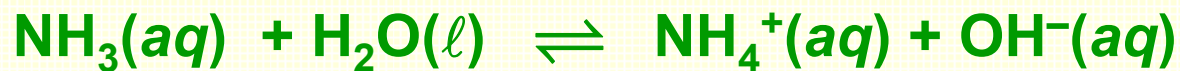
Καθαρό νερό δεν άγει τον ηλεκτρισμό και γι' αυτό ο λαμπτήρας δεν ανάβει.



Ένα διάλυμα χλωριδίου του νατρίου επιτρέπει τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος και ο λαμπτήρας ανάβει.

Παρατήρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας ενός διαλύματος

Ισχυροί και ασθενείς ηλεκτρολύτες



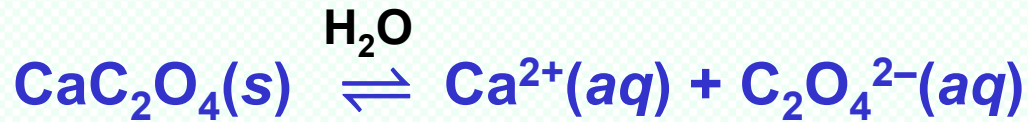
Σύγκριση
ισχυρών και
ασθενών
ηλεκτρολυτών

Το διάλυμα στα αριστερά είναι $\text{HCl}(aq)$ [ισχυρός ηλεκτρολύτης: $\text{HCl}(aq) \rightarrow \text{H}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$], ενώ το διάλυμα δεξιά είναι $\text{NH}_3(aq)$ (ασθενής ηλεκτρολύτης). Παρατηρούμε πόσο πιο έντονα ανάβει ο λαμπτήρας στα αριστερά σε σχέση με αυτόν στα δεξιά.

Χημικός δεσμός και φυσικές ιδιότητες

Κρύσταλλος	Σωματίδια	Ελκτ. Δυνάμεις	Ιδιότητες	Παραδείγματα
ιοντικός	θετικά και αρνητικά ιόντα	ηλεκτροστατικές έλξεις	υψηλό σ.τ., σκληρός, εύθραυστος, καλός αγωγός ηλεκτρισμού σε κατάσταση τήγματος	NaCl, BaO, KNO ₃
μοριακός	πολικά μόρια	London και διπόλου-διπόλου	χαμηλό σ.τ., μαλακός, κακός αγωγός ηλεκτρισμού	H ₂ O, NH ₃ , SO ₂
	μη πολικά μόρια	London	ή πολύ μικρή αγωγιμότητα σε υγρή κατάσταση	H ₂ , Cl ₂ , CH ₄
ατομικός	άτομα	ομοιοπολικοί δεσμοί	πολύ υψηλό σ.τ., πολύ σκληρός, καθόλου ηλεκτρική αγωγιμότητα	C (διαμάντι) SiC, AlN, SiO ₂
μεταλλικός	θετικά ιόντα και ευκίνητα ηλεκτρόνια	μεταλλικοί δεσμοί	αρκετά υψηλό σ.τ., σκληρός ή μαλακός, ελατός και όλκιμος, πολύ καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα	Ag, Cu, Na, Fe, Ca

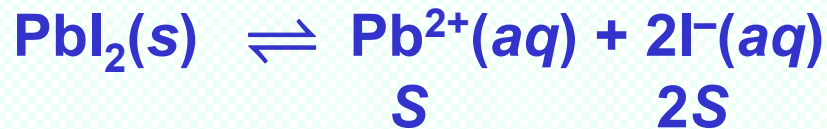
Η σταθερά του γινομένου διαλυτότητας



$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \text{σταθερά γινομένου διαλυτότητας}$$

Γραμμομοριακή διαλυτότητα (S) = τα moles της ένωσης που διαλύεται για να δώσει 1 L κορεσμένου διαλύματος

Σχέση K_{sp} και S



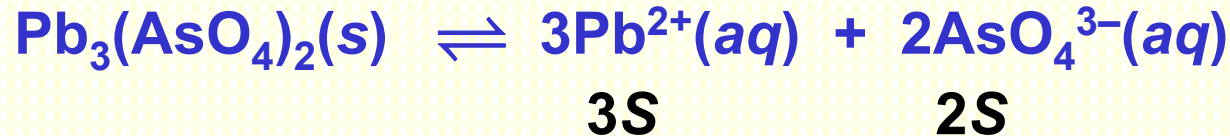
$$K_{sp} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^{-}]^2 = (S)(2S)^2 = 4S^3 \quad \Rightarrow \quad S = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}}$$

Υπολογισμός της K_{sp} από τη διαλυτότητα

Άσκηση 17.3

Ο αρσενικικός μόλυβδος(II), $Pb_3(AsO_4)_2$, που έχει χρησιμοποιηθεί ως εντομοκτόνο, διαλύεται ελαφρά στο νερό. Αν η διαλυτότητά του είναι $3,0 \times 10^{-5}$ g/L, πόση είναι η σταθερά γινομένου διαλυτότητας;
Υποθέστε ότι η μόνη σημαντική ισορροπία είναι αυτή της διαλυτότητας.

Λύση



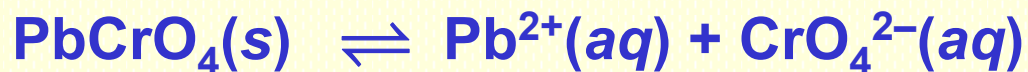
$$S = (3,0 \times 10^{-5} \text{ g/L})(1 \text{ mol}/899 \text{ g}) = 3,34 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$K_{sp} = [Pb^{2+}]^3[AsO_4^{3-}]^2 = (3S)^3(2S)^2 = (27S^3)(4S^2) = 108S^5$$

$$K_{sp} = 108(3,34 \times 10^{-8})^5 = 4,489 \times 10^{-36} = 4,5 \times 10^{-36}$$

Παράγοντες που επηρεάζουν τη διαλυτότητα και την K_{sp}

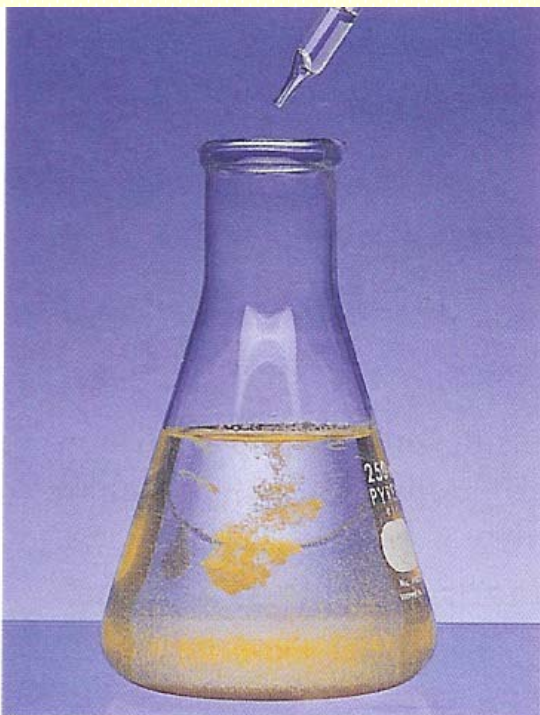
(α) Κοινό ιόν



Αρχή Le Chatelier \Rightarrow μείωση διαλυτότητας

(β) Μη κοινό ιόν (φαινόμενο άλατος) \Rightarrow αύξηση διαλυτότητας

(γ) Θερμοκρασία



Επίδειξη της επίδρασης κοινού ιόντος

Όταν ο πειραματιστής προσθέσει διάλυμα νιτρικού μολύβδου(II) (άχρωμο) από το σταγονόμετρο σε κορεσμένο διάλυμα χρωμικού μολύβδου(II) (ωχρό κίτρινο), σχηματίζεται κίτρινο ίζημα χρωμικού μολύβδου(II).

Εφαρμογές του γινομένου διαλυτότητας

(α) Κριτήριο για το σχηματισμό ή τη διαλυτοποίηση ιζήματος

Σύγκριση του γινομένου ιόντων Q_c με την K_{sp}

Αν $Q_c > K_{sp}$, σχηματίζεται ίζημα

Αν $Q_c = K_{sp}$, το διάλυμα είναι κορεσμένο αλλά

δεν σχηματίζεται ίζημα

Αν $Q_c < K_{sp}$, το διάλυμα είναι ακόρεστο και αν τυχόν υπάρχει
ίζημα διαλύεται

!!! $Q_c > K_{sp}$: συνθήκη αναγκαία για το σχηματισμό ιζήματος
αλλά όχι και ικανή (μπορεί να σχηματισθεί υπέρκορο διάλυμα
ή η ταχύτητα σχηματισμού του ιζήματος να είναι πολύ μικρή)

Πρόβλεψη για τον αν θα καταπέσει ίζημα ή όχι

Άσκηση 17.7

Διάλυμα νιτρικού μολύβδου(II), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $0,00016 \text{ M}$, αναμίχθηκε με 456 mL διαλύματος θειικού νατρίου, Na_2SO_4 , $0,00023 \text{ M}$. Θα καταπέσει ίζημα θειικού μολύβδου(II), PbSO_4 , αν το διάλυμα του νιτρικού μολύβδου(II) είχε όγκο 255 mL ;

Λύση

Θα συγκρίνουμε το γινόμενο ιόντων Q_c με την $K_{sp} = 1,7 \times 10^{-8}$

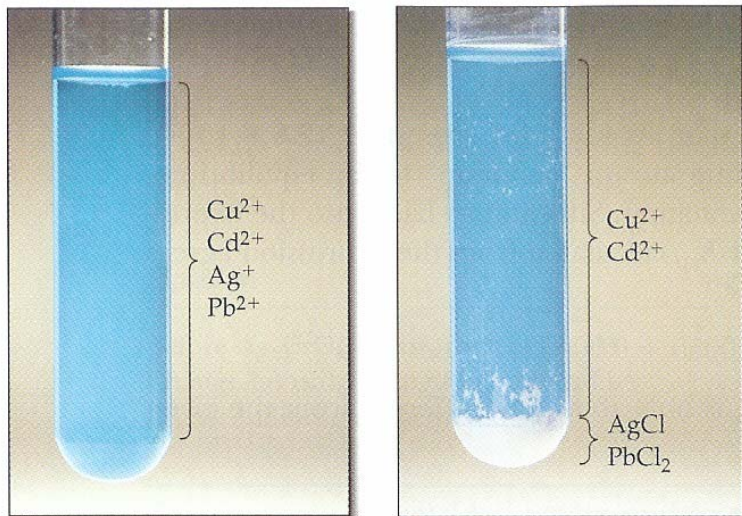
$$[\text{Pb}^{2+}] = (0,00016 \text{ mol/L})(0,255 \text{ L})/0,711 \text{ L} = 5,74 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = (0,00023 \text{ mol/L})(0,456 \text{ L})/0,711 \text{ L} = 1,48 \times 10^{-4} \text{ M}$$

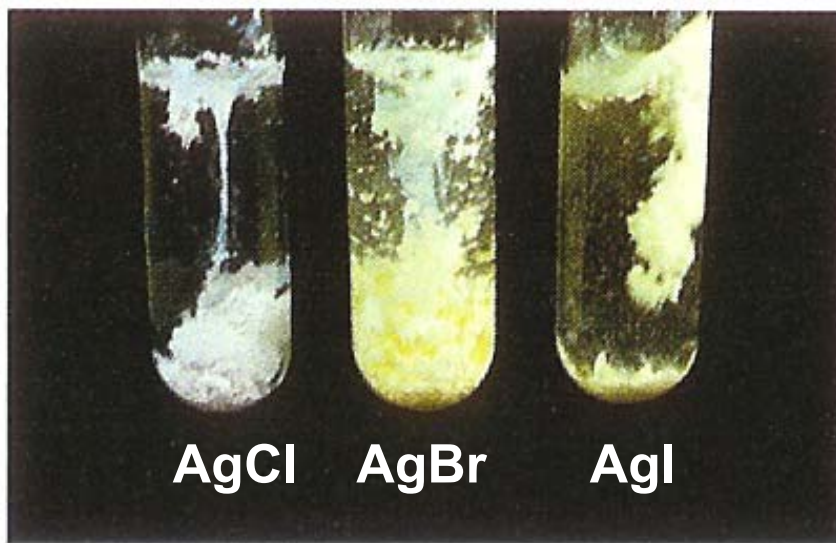
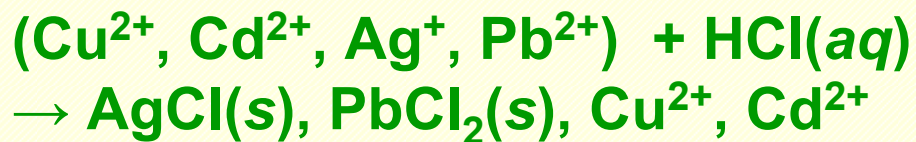
$$Q_c = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = (5,74 \times 10^{-5})(1,48 \times 10^{-4}) = 8,49 \times 10^{-9}$$

Επειδή $Q_c < K_{sp}$, δεν θα καταπέσει ίζημα (το διάλυμα είναι ακόρεστο)

Εφαρμογές του γινομένου διαλυτότητας



(β) Διαχωρισμός ιόντων λόγω διαφοράς διαλυτότητας



(γ) Κλασματική καθίζηση

Αν σε διάλυμα ιόντων Cl^- , Br^- και I^- προστίθεται αργά AgNO_3 , πρώτα καθιζάνει το AgI , μετά το AgBr και τέλος το AgCl .

Πείραμα 33: Αγωγιμότητα διαλυμάτων

Όργανα: Αγωγιμόμετρο

Χημικά: Διαλύματα 1 M: ουρίας (H_2NCONH_2), καλαμοσακχάρου ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$), ακεταμιδίου (CH_3CONH_2), CH_3COOH , NH_3 , NaCl , KHSO_4 , NaOH , HCl

Πορεία:

- 1.** Μελετήστε προσεκτικά τις οδηγίες χρήσεως του αγωγιμομέτρου.
- 2.** Μετρήστε αρχικά την αγωγιμότητα του απιοντισμένου νερού και στη συνέχεια την αγωγιμότητα του νερού της βρύσης.
- 3.** Μετρήστε διαδοχικά την αγωγιμότητα όλων των παραπάνω διαλυμάτων με τη σειρά που αναγράφονται.

! Μετά από κάθε μέτρηση το δοχείο (κυψελίδα) εκπλύνεται καλά με απιοντισμένο νερό.

ΧΗΜΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Άσκηση 1

- (α) Κατατάξτε τις ενώσεις που μελετήσατε στο Πείραμα 33 σε ηλεκτρολύτες (ασθενείς ή ισχυρούς) και μη ηλεκτρολύτες.
- (β) Σε ποιο τύπο δεσμού οδηγεί το πειραματικό σας αποτέλεσμα για κάθε ένωση;
- (γ) Ποια από τις ενώσεις που δίνονται στο Πείραμα 33 περιμένετε να έχει το χαμηλότερο και ποια το υψηλότερο σ.τ;

Πειραματικά αποτελέσματα

Διάλυμα (0,1 M, 17,1°C)	Αγωγιμότητα	Ηλεκτρο- λύτης	Τύπος δεσμού	Σημείο τήξεως (°C)
H ₂ O (απιοντ)	20,50 (μS/cm)	όχι	Ομοιοπ.	0
H ₂ O (δικτύου)	859	«	«	~0
NH ₂ CONH ₂	24,90	«	«	133
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	16,55	«	«	185
CH ₃ COOH	534	«	«	17
NH ₃	1369	«	«	-78
NaCl	10,08 (mS/cm)	ναι (I)	Ιοντικός	800
KHSO ₄	29,4	«	«	210
NaOH	21,3	«	«	322
HCl(aq)	38,6	«	Ομοιοπ.	-114

A = Ασθενής

I = Ισχυρός

Άσκηση 2

Πώς επηρεάζεται η ηλεκτρολυτική αγωγιμότητα από τη συγκέντρωση και το φορτίο των ιόντων του ηλεκτρολύτη;

Η ηλεκτρολυτική αγωγιμότητα εξαρτάται από (α) τη φύση του ηλεκτρολύτη, (β) τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη και (γ) τη θερμοκρασία

Σε σταθερή θερμοκρασία, η αγωγιμότητα αυξάνεται (μέχρις ενός ορίου), καθώς η συγκέντρωση ελαττώνεται (μείωση των διιοντικών δυνάμεων)

Υψηλότερο φορτίο ιόντων, μεγαλύτερη αγωγιμότητα (π.χ. NaCl και Na₂SO₄)

Άσκηση 3

Κατατάξτε τις ενώσεις: KCl , C_6H_6 (βενζόλιο), $\text{Al}(\text{OH})_3$, PbCl_2 , CH_3COCH_3 (ακετόνη) και Hg_2Cl_2 σε ισχυρούς, ασθενείς ηλεκτρολύτες και μη ηλεκτρολύτες.

Ισχυροί ηλεκτρολύτες: KCl (ευδιάλυτο άλας)

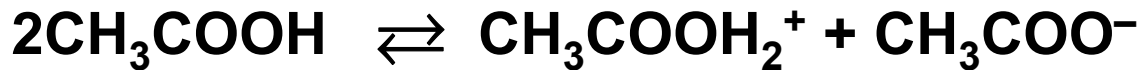
Ασθενείς ηλεκτρολύτες: $\text{Al}(\text{OH})_3$ (δυσδιάλυτο υδροξείδιο)
 PbCl_2 και Hg_2Cl_2 (δυσδιάλυτα άλατα)

Μη ηλεκτρολύτες: C_6H_6 (υδρογονάνθρακας) και CH_3COCH_3 (κετόνη)

Άσκηση 4

Ποια άλλα διαλυτικά μέσα, εκτός από το νερό, σχηματίζουν διαλύματα που επιτρέπουν τη δίοδο του ηλεκτρικού ρεύματος;

Όλες οι ενώσεις που δίνουν αντιδράσεις αυτοϊοντισμού:



Άσκηση 5

Ποιος από τους μοριακούς κρυστάλλους των ενώσεων Cl_2 , CH_4 και SO_2 θα έχει το υψηλότερο σ.τ.; Γιατί;

SO_2 : (α) Μόριο πολικό \Rightarrow δυνάμεις διπόλου – διπόλου

(β) έχει το μεγαλύτερο μοριακό βάρος και άρα τις μεγαλύτερες δυνάμεις London

Cl_2 και CH_4 : Μόρια μη πολικά

Άσκηση 6

Για αγωγιμομετρικά πειράματα ακριβείας, το συνηθισμένο αποσταγμένο νερό είναι ακατάλληλο, επειδή έχει σχετικά μεγάλη ειδική αγωγιμότητα. Πού οφείλεται αυτό;



Πείραμα 47: Επίδραση κοινού ιόντος πάνω στη διαλυτότητα

Όργανα: Δοκιμαστικοί σωλήνες, ογκομετρικός κύλινδρος 10 mL, σταγονόμετρο

Χημικά: Κορεσμένα διαλύματα KClO_4 , NaCl και KCl .

Διάλυμα HClO_4 (60 – 70% *m/m*)

Πορεία:

- 1.** Μεταφέρετε από 4 mL διαλύματος KClO_4 σε τρεις δοκιμαστικούς σωλήνες.
- 2.** Προσθέστε στον πρώτο δοκιμαστικό σωλήνα 1 mL διαλύματος NaCl , στον δεύτερο 1 mL διαλύματος KCl και στον τρίτο 5 σταγόνες διαλύματος HClO_4 .

Σημειώστε τις παρατηρήσεις σας.

Πείραμα 48: Προσδιορισμός της K_{sp} του $Mg(OH)_2$

Όργανα: Κωνική φιάλη 250 mL, ογκομετρικός κύλινδρος 100 mL, pH-μετρο

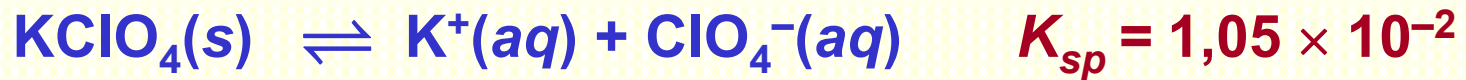
Χημικά: Στερεό MgO

Πορεία:

1. Μεταφέρετε από 100 mL νερού στην κωνική φιάλη και προσθέστε 0,5 g MgO .
2. Πωματίστε τη φιάλη και ανακινήστε το περιεχόμενό της για 10 min.
3. Αφήστε το $Mg(OH)_2$ που σχηματίσθηκε να κατακαθίσει.
4. Προσδιορίστε στο υπερκείμενο υγρό την τιμή του pH με τη βοήθεια pH-μέτρου.
5. Υπολογίστε το γινόμενο διαλυτότητας του $Mg(OH)_2$.

Πειραματικά αποτελέσματα

Πείραμα 47: Επίδραση κοινού ιόντος πάνω στη διαλυτότητα



Σε ποια περίπτωση παρατηρείται αποβολή ιζήματος; Γιατί;



Πείραμα 48: Προσδιορισμός της K_{sp} του Mg(OH)_2



$$K_{sp} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = S(2S)^2 \quad \Rightarrow \quad 4S^3 = 1,8 \times 10^{-11}$$

$$\Rightarrow S^3 = 4,5 \times 10^{-12} \quad \Rightarrow \quad S = 1,65 \times 10^{-4}$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = 2S = 3,3 \times 10^{-4} \text{ M} \Rightarrow \text{pOH} = 4 - \log 3,3 = 4 - 0,52 = 3,5$$

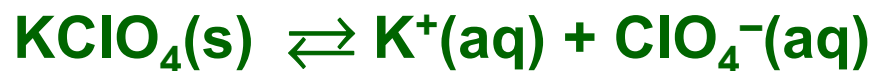
$$\Rightarrow \text{pH} = 14,0 - 3,5 = 10,5 \text{ (θεωρητική τιμή)}$$

Πηγές σφάλματος: CO_2 νερού, προσμίξεις (MgCO_3) στο MgO ²¹

ΓΙΝΟΜΕΝΟ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ

Άσκηση 1

Σε ποια περίπτωση παρατηρείται αποβολή ιζήματος στο Πείραμα 47; Γιατί;



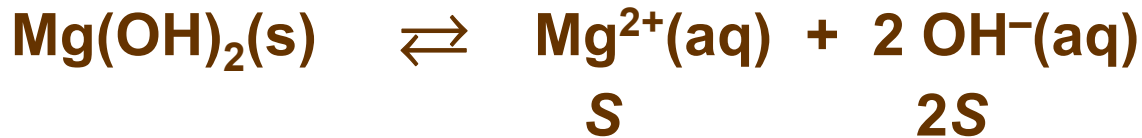
Προσθήκη διαλύματος KCl ή HClO₄ ⇒ αποβολή ιζήματος



Επίδραση κοινού ιόντος, K⁺ ή ClO₄⁻

Άσκηση 2

Με βάση την τιμή του pH που μετρήσατε στο Πείραμα 48, υπολογίστε τη γραμμομοριακή διαλυτότητα του $\text{Mg}(\text{OH})_2$.



$$\Rightarrow \text{S}(2\text{S})^2 = K_{sp} \quad \text{ή} \quad 4\text{S}^3 = K_{sp} \Rightarrow$$

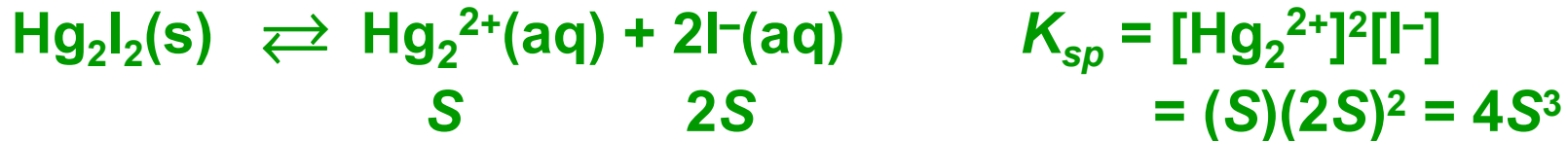
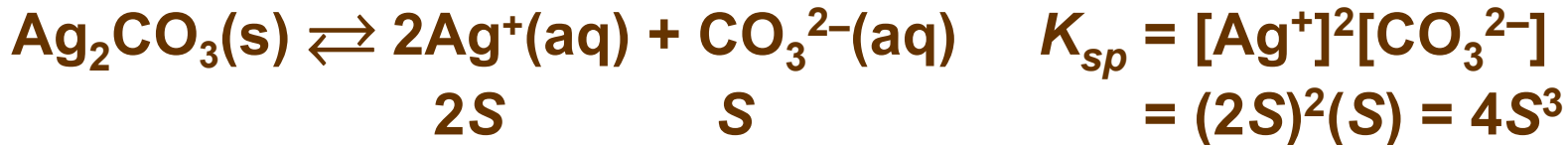
$$\text{S} = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,8 \times 10^{-11}}{4}} = \sqrt[3]{4,5 \times 10^{-12}} = 1,7 \times 10^{-4}$$

Άσκηση 3

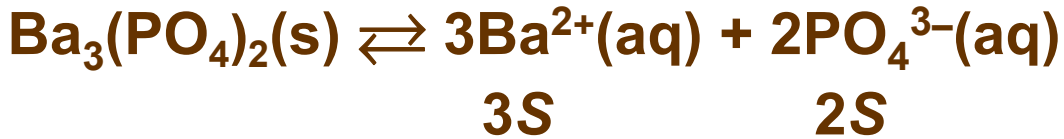
(α) Ποια είναι η έκφραση του γινομένου διαλυτότητας για τις παρακάτω ενώσεις;



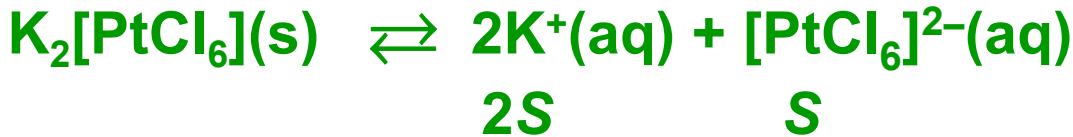
(β) Πώς εκφράζεται η K_{sp} καθεμιάς από τις ουσίες αυτές σε συνάρτηση με τη διαλυτότητα S ;



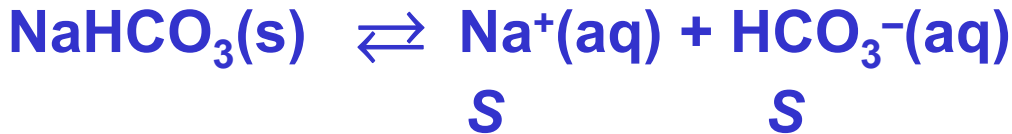
Άσκηση 3



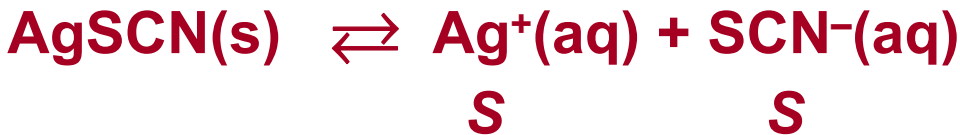
$$K_{sp} = [\text{Ba}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2$$
$$= (3S)^3(S)^2 = 108S^5$$



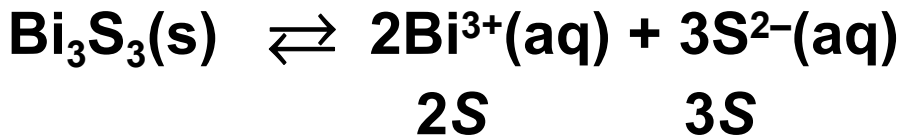
$$K_{sp} = [\text{K}^+]^2[\text{PtCl}_6^{2-}]$$
$$= (2S)^2(S) = 4S^3$$



$$K_{sp} = [\text{Na}^+][\text{HCO}_3^-]$$
$$= (S)(S) = S^2$$



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



$$K_{sp} = [\text{Bi}^{3+}]^2[\text{S}^{2-}]^3$$
$$= (2S)^2(3S)^3 = 108S^5$$

Άσκηση 4

Ένα κορεσμένο διάλυμα γύψου, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, περιέχει στους 20°C και σε 500 mL διαλύματος 0,69 g γύψου. Να υπολογισθεί η K_{sp} της γύψου.



$$M(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 172 \text{ g/mol}$$

$$\Rightarrow 0,69 \text{ g είναι } 0,69 \text{ g} / (172 \text{ g/mol}) = 4,0 \times 10^{-3}$$

$$\text{στο } 1,0 \text{ L} \Rightarrow [\text{Ca}^{2+}] = 8,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \Rightarrow$$

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = (8,0 \times 10^{-3})^2 = 6,4 \times 10^{-5}$$

Άσκηση 5

Ένα κορεσμένο διάλυμα ενός δυσδιάλυτου υδροξειδίου $M(OH)_2$ έχει $pH = 9,53$. Ποια είναι η K_{sp} του $M(OH)_2$;



$$pH = 9,53 \Rightarrow pOH = 4,47 \Rightarrow [OH^-] = 10^{-4,47} \Rightarrow 3,4 \times 10^{-5}$$

$$[M^{2+}] = \frac{1}{2} [OH^-] = 1,7 \times 10^{-5}$$

$$\Rightarrow K_{sp} = (1,7 \times 10^{-5})(3,4 \times 10^{-5})^2 = 2,0 \times 10^{-14}$$

Άσκηση 6

Η διαλυτότητα του $\text{Mg}(\text{OH})_2$ σ' ένα ρυθμιστικό διάλυμα βρέθηκε ίση με $0,95 \text{ g/L}$. Ποιο είναι το pH του ρυθμιστικού διαλύματος;



$$S = \frac{0,95 \text{ g}}{\text{L}} = \frac{0,95 \text{ g} / 58,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{\text{L}} = 1,6 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$K_{sp} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2 = 1,8 \times 10^{-11} \quad \text{ή} \quad S x^2 = 1,8 \times 10^{-11}$$

$$(1,6 \times 10^{-2})x^2 = 1,8 \times 10^{-11} \Rightarrow x^2 = 11 \times 10^{-10} \Rightarrow x = 3,3 \times 10^{-5}$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^{-}] = 3,3 \times 10^{-5} \text{ M} \Rightarrow \text{pOH} = 4,5 \Rightarrow \text{pH} = 9,5$$

Άσκηση 7

Θα σχηματισθεί ίζημα PbCl_2 , όταν 155 mL διαλύματος KCl 0,016 M προστεθούν σε 245 mL διαλύματος $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,175 M;



$$[\text{Cl}^{-}] : (155 \text{ mL})(0,016 \text{ mmol/mL}) = 2,48 \text{ mmol}$$

$$[\text{Cl}^{-}] = \frac{2,48 \text{ mmol}}{(155 + 245) \text{ mL}} = 6,2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] : (245 \text{ mL})(0,175 \text{ mmol/mL}) = 42,9 \text{ mmol}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{42,9 \text{ mmol}}{(155 + 245) \text{ mL}} = 0,11 \text{ M}$$

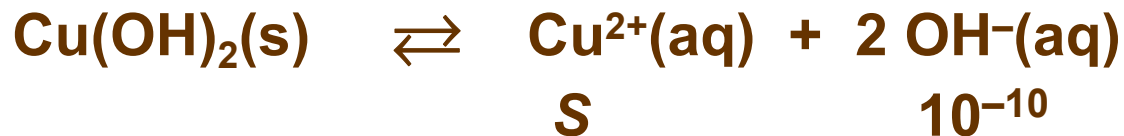
$$Q = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^{-}]^2 = (0,11)(6,2 \times 10^{-3})^2 = 4,2 \times 10^{-6} < K_{sp}$$

Δεν θα
σχηματισθεί
ίζημα

Άσκηση 8

Να υπολογισθεί η διαλυτότητα των υδροξειδίων $\text{Cu}(\text{OH})_2$ και $\text{Zn}(\text{OH})_2$ σε υδατικό ρυθμιστικό διάλυμα με $\text{pH} = 4,0$. Μπορεί το $\text{Cu}(\text{OH})_2$ να διαχωριστεί από το $\text{Zn}(\text{OH})_2$ σ' αυτό το pH ;

$$\text{pH} = 4 \Rightarrow \text{pOH} = 10 \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-10} \text{ M}$$



$$\Rightarrow \text{S}(10^{-10}) = 1,6 \times 10^{-19} \Rightarrow \text{S} = 16 \text{ M} !$$

$$K_{\text{sp}}[\text{Zn}(\text{OH})_2] = 4,5 \times 10^{-17} \Rightarrow \text{S} = 450 \text{ M} !!$$

Σε $\text{pH} = 4$, τα δύο αυτά υδροξείδια δεν υφίστανται !!!