

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1	ΜΕΓΕΘΗ ΚΑΙ ΜΟΝΑΔΕΣ.....	9
	Εισαγωγή. Μετρικά συστήματα. Διεθνές Σύστημα Μονάδων. Θερμοκρασία. Άλλες κλίμακες θερμοκρασιών. Ορθή και λανθασμένη χρήση των μονάδων. Μέθοδος του συντελεστή μετατροπής. Υπολογισμός αριθμητικών απαντήσεων κατά προσέγγιση.	
Κεφάλαιο 2	ΑΤΟΜΙΚΗ ΚΑΙ ΜΟΡΙΑΚΗ ΜΑΖΑ, ΓΡΑΜΜΟΜΟΡΙΑΚΗ ΜΑΖΑ	25
	Ατομα. Πυρήνες. Σχετικές ατομικές μάζες. Mole. Σύμβολα, χημικοί τύποι, γραμμομοριακές μάζες.	
Κεφάλαιο 3	ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΧΗΜΙΚΩΝ ΤΥΠΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΑΣΗΣ.....	35
	Εμπειρικός τύπος από τη σύσταση. Σύσταση από το χημικό τύπο. Μη στοιχειομετρικοί συντελεστές. Νουκλιδικές μοριακές μάζες και χημικοί τύποι.	
Κεφάλαιο 4	ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΑΠΟ ΧΗΜΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ.....	53
	Εισαγωγή. Μοριακές σχέσεις από εξισώσεις. Σχέσεις μαζών από εξισώσεις. Περιοριστικό αντιδρών. Τύποι χημικών αντιδράσεων.	
Κεφάλαιο 5	ΜΕΤΡΗΣΗ ΑΕΡΙΩΝ.....	69
	Όγκοι αερίων. Πίεση. Πρότυπη ατμοσφαιρική πίεση. Μετρητές πίεσης. Πρότυπες Συνθήκες (S.T.P). Νόμοι αερίων. Νόμος του Boyle. Νόμος του Charles. Νόμος του Gay-Lussac. Συνδυαστικός νόμος των αερίων. Πυκνότητα ενός ιδανικού αερίου. Νόμος μερικών πιέσεων του Dalton. Συλλογή αερίων πάνω από υγρά. Αποκλίσεις από την ιδανική συμπεριφορά.	
Κεφάλαιο 6	Ο ΝΟΜΟΣ ΤΩΝ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΕΡΙΩΝ ΚΑΙ Η ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ.....	85
	Υπόθεση Avogadro. Γραμμομοριακός όγκος. Νόμος ιδανικών αερίων. Σχέσεις όγκων αερίων από εξισώσεις. Στοιχειομετρία αερίων με συμπερίληψη της μάζας. Βασικές παραδοχές της κινητικής θεωρίας των αερίων. Προβλέψεις της κινητικής θεωρίας.	
Κεφάλαιο 7	ΘΕΡΜΟΧΗΜΕΙΑ.....	101
	Θερμότητα. Θερμοχωρητικότητα. Θερμιδομετρία. Ενέργεια και ενθαλπία. Μεταβολές ενθαλπίας σε διάφορες διεργασίες. Κανόνες της θερμοχημείας. Εύρος των θερμοχημικών υπολογισμών.	
Κεφάλαιο 8	ΑΤΟΜΙΚΗ ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΤΗΤΑΣ.....	115
	Απορρόφηση και εκπομπή φωτός. Αλληλεπίδραση του φωτός με την ύλη. Σωματίδια και κύματα. Η αρχή του Pauli και ο νόμος της περιοδικότητας. Ηλεκτρονιακές διαμορφώσεις. Ατομικές ακτίνες. Ενέργειες ιοντισμού. Ηλεκτρονιοσυγγένεια. Μαγνητικές ιδιότητες.	
Κεφάλαιο 9	ΧΗΜΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ ΚΑΙ ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΟΜΗ	131
	Ιοντικές ενώσεις. Ομοιοπολικό σθένος. Αναπαράσταση δεσμών σθένους. Αναπαράσταση μοριακών τροχιακών. Δεσμοί π και πολυκεντρικοί δεσμοί π. Σχήματα μορίων. Γωνίες δεσμών VSEPR. Ενώσεις συναρμογής. Ισομέρεια. Μεταλλικός δεσμός.	
Κεφάλαιο 10	ΣΤΕΡΕΑ ΚΑΙ ΥΓΡΑ	169
	Κρύσταλλοι. Κρυσταλλικές δυνάμεις. Ιοντικές ακτίνες. Δυνάμεις στα υγρά.	
Κεφάλαιο 11	ΟΞΕΙΔΩΣΗ – ΑΝΑΓΩΓΗ	183
	Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Οξειδωτική κατάσταση. Ιοντικός συμβολισμός στις εξισώσεις. Ισοστάθμιση οξειδοαναγωγικών εξισώσεων.	

Κεφάλαιο 12	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ	197
	Διαλυμένη ουσία και διαλύτης. Εκφραση των συγκεντρώσεων σε φυσικές μονάδες. Έκφραση των συγκεντρώσεων σε χημικές μονάδες. Σύγκριση των κλιμάκων συγκέντρωσης. Σύνοψη των μονάδων συγκέντρωσης. Προβλήματα αραιώσης.	
Κεφάλαιο 13	ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΜΕ ΠΡΟΤΥΠΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ	213
	Πλεονεκτήματα των ογκομετρικών προτύπων διαλυμάτων. Στοιχειομετρία διαλυμάτων.	
Κεφάλαιο 14	ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ	223
	Εισαγωγή. Τάση ατμών. Ταπείνωση του σημείου πήξης, ΔT_f . Ανύψωση του σημείου ζέσεως, ΔT_b . Οσμωτική πίεση. Αποκλίσεις από τους νόμους των αραιών διαλυμάτων. Διαλύματα αερίων σε υγρά. Νόμος της κατανομής.	
Κεφάλαιο 15	ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΒΙΟΧΗΜΕΙΑ	235
	Εισαγωγή. Ονοματολογία. Ισομέρεια. Χαρακτηριστικές ομάδες. Ιδιότητες και αντιδράσεις. Βιοχημεία.	
Κεφάλαιο 16	ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ	251
	Πρώτος Νόμος. Δεύτερος Νόμος. Τρίτος Νόμος. Πρότυπες καταστάσεις και πίνακες αναφοράς. Χημική ισορροπία. Σταθερά ισορροπίας. Αρχή Le Chatelier.	
Κεφάλαιο 17	ΟΞΕΑ ΚΑΙ ΒΑΣΕΙΣ	273
	Οξέα και Βάσεις. Ιοντισμός του νερού. Υδρόλυση. Ρυθμιστικά διαλύματα και δείκτες. Ασθενή πολυπρωτικά (πολυβασικά) οξέα. Ογκομέτρηση.	
Κεφάλαιο 18	ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΙΟΝΤΑ, ΙΖΗΜΑΤΑ	307
	Σύμπλοκα συναρμογής. Γινόμενο διαλυτότητας. Εφαρμογές του γινομένου διαλυτότητας στην καταβύθιση.	
Κεφάλαιο 19	ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ	323
	Ηλεκτρικές μονάδες. Νόμοι ηλεκτρόλυσης του Faraday. Γαλβανικά στοιχεία. Πρότυπο δυναμικό ημιστοιχείων. Συνδυασμός ζευγών. Ελεύθερη ενέργεια, μη πρότυπα δυναμικά και η κατεύθυνση των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων. Χρήση των τιμών E° .	
Κεφάλαιο 20	ΤΑΧΥΤΗΤΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ	345
	Σταθερά ταχύτητας και τάξη αντίδρασης. Ενέργεια ενεργοποίησης. Μηχανισμός αντιδράσεων.	
Κεφάλαιο 21	ΠΥΡΗΝΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ	361
	Στοιχειώδη σωματίδια. Ενέργεια σύνδεσης. Πυρηνικές εξισώσεις. Ραδιοχημεία.	
Παράρτημα Α	ΕΚΘΕΤΕΣ	373
Παράρτημα Β	ΣΗΜΑΝΤΙΚΑ ΨΗΦΙΑ	378
Παράρτημα Γ	ΛΟΓΑΡΙΘΜΟΙ	379
Παράρτημα Δ	ΚΟΙΝΟΙ ΛΟΓΑΡΙΘΜΟΙ ΤΕΣΣΑΡΩΝ ΘΕΣΕΩΝ	385
Ευρετήριο	387

Κεφάλαιο 14

Ιδιότητες διαλυμάτων

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Όπως τα αραιά αέρια υπακούουν σε μεγάλο ή μικρότερο βαθμό σε ένα σύνολο απλών νόμων, έτσι και τα αραιά διαλύματα σαν κατηγορία έχουν πολλές ιδιότητες που καθορίζονται μόνον από τη συγκέντρωση, ανεξάρτητα από την ιδιαίτερη φύση των διαλυμένων υλικών. Όταν η συγκέντρωση είναι αρκετά χαμηλή, όλα τα διαλύματα ακολουθούν τους νόμους που περιγράφονται παρακάτω. Μερικοί από αυτούς τους νόμους, που περιγράφονται στη συνέχεια, ισχύουν για όλο το εύρος σύστασης δυαδικών ουσιών (ή ομάδων με περισσότερες από δύο ουσίες). Αυτά τα δυαδικά συστήματα ουσιών λέμε ότι σχηματίζουν *ιδανικά διαλύματα*. Σε ένα ιδανικό διάλυμα οι δυνάμεις αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων του διαλύτη και της διαλυμένης ουσίας είναι οι ίδιες με τις δυνάμεις μεταξύ των μορίων στα ξεχωριστά συστατικά. Κατά το σχηματισμό ενός ιδανικού διαλύματος από ξεχωριστά συστατικά, δεν προκύπτουν μεταβολές στον όγκο και την ενθαλπία. Δυαδικά συστήματα παρόμοιων χημικά ουσιών, όπως η μεθανόλη (CH_3OH) και η αιθανόλη ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), ή το βενζόλιο (C_6H_6) και το τολουόλιο (C_7H_8), σχηματίζουν ιδανικά διαλύματα. Αλλά ανόμοιες ουσίες, όπως η $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ και το C_6H_6 , σχηματίζουν μη ιδανικά διαλύματα.

ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ

Η τάση ατμών όλων των διαλυμάτων μη πτητικών ουσιών σε ένα διαλύτη είναι *μικρότερη* από εκείνη του καθαρού διαλύτη. Αν προετοιμάσουμε διαλύματα διαφορετικών διαλυμένων ουσιών σε ένα δεδομένο διαλύτη με την προσθήκη *ίσων αριθμών μορίων* διαλυμένης ουσίας σε μια σταθερή ποσότητα διαλύτη, όπως κατά την παρασκευή διαλυμάτων ίσης molality (μοριακότητας κατά βάρος), θα ανακαλύψουμε ότι η *ελάττωση* της τάσης των ατμών είναι η ίδια σε κάθε περίπτωση αραιών διαλυμάτων μη πτητικών μη ηλεκτρολυτών.

Ο νόμος του Raoult δηλώνει ότι σε αραιά διαλύματα μη πτητικών μη ηλεκτρολυτών η *ελάττωση είναι ανάλογη του γραμμομοριακού κλάσματος της διαλυμένης ουσίας*, ή η *τάση ατμών του διαλύματος είναι ανάλογη του γραμμομοριακού κλάσματος του διαλύτη*. Με τη μορφή εξίσωσης:

$$\begin{aligned} \text{Ελάττωση τάσης ατμών διαλύτη} \\ &= \Delta P = (\text{τάση ατμών του καθαρού διαλύτη}) - (\text{τάση ατμών του διαλύματος}) \\ &= (\text{τάση ατμών του καθαρού διαλύτη}) \times (\text{γραμμομοριακό κλάσμα της διαλυμένης ουσίας}) \end{aligned}$$

ή

$$\begin{aligned} \text{Τάση ατμών του διαλύτη επάνω από το διάλυμα} \\ &= (\text{τάση ατμών του καθαρού διαλύτη}) \times (\text{γραμμομοριακό κλάσμα του διαλύτη}) \end{aligned}$$

Στη δεύτερη μορφή η τάση ατμών του διαλύματος ταυτίστηκε με την τάση ατμών του διαλύτη επάνω από το διάλυμα, αφού η διαλυμένη ουσία θεωρείται μη πτητική.

Σε συστήματα υγρών τα οποία αναμειγνύονται μεταξύ τους σε όλες τις αναλογίες για το σχηματισμό ιδανικών διαλυμάτων, ο νόμος του Raoult με τη μορφή της δεύτερης εξίσωσης παραπάνω ισχύει για τη μερική πίεση κάθε πτητικού συστατικού ξεχωριστά.

$$\begin{aligned} \text{Μερική πίεση οποιουδήποτε συστατικού επάνω από το διάλυμα} \\ &= (\text{τάση ατμών αυτού του καθαρού συστατικού}) \times (\text{γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού}) \end{aligned}$$

Ο νόμος του Raoult εξηγείται με την υπόθεση ότι τα μόρια της διαλυμένης ουσίας στην υγρή επιφάνεια παρεμποδίζουν τη διαφυγή των μορίων του διαλύτη στην αέρια φάση. Εξαιτίας της ελάττωσης της τάσης των ατμών, το σημείο ζέσεως του διαλύματος αυξάνει και το σημείο πήξης μειώνεται σε σύγκριση με τον καθαρό διαλύτη.

ΤΑΠΕΙΝΩΣΗ ΤΟΥ ΣΗΜΕΙΟΥ ΠΗΞΗΣ, ΔT_f

Στα περισσότερα αραιά διαλύματα, κατά την ψύξη, ο καθαρός διαλύτης ξεκινά να κρυσταλλώνεται πριν την κρυστάλλωση κάθε διαλυμένης ουσίας. Η θερμοκρασία στην οποία οι πρώτοι κρύσταλλοι βρίσκονται σε ισορροπία με το διάλυμα καλείται *σημείο πήξης του διαλύματος*. Το σημείο πήξης ενός τέτοιου διαλύματος είναι πάντα *χαμηλότερο* από το σημείο πήξης του καθαρού διαλύτη. Στα αραιά διαλύματα, η ταπείνωση του σημείου πήξης είναι απευθείας ανάλογη του αριθμού των μορίων (ή mole) της διαλυμένης ουσίας σε ορισμένη μάζα διαλύτη. Συνεπώς,

$$\text{Ταπείνωση του σημείου πήξης} = \Delta T_f = (\text{σημείο πήξης διαλύτη}) - (\text{σημείο πήξης διαλύματος}) = K_f m$$

όπου m είναι η molality (Κεφάλαιο 12) του διαλύματος. Αν η εξίσωση αυτή ίσχυε έως τη συγκέντρωση με molality 1, η ταπείνωση του σημείου πήξης διαλύματος $1m$ οποιουδήποτε ηλεκτρολύτη διαλυμένου στο διαλύτη θα ήταν K_f , η οποία λόγω αυτού καλείται *μοριακή σταθερά του σημείου πήξης* του διαλύτη. Η αριθμητική τιμή του K_f είναι αποκλειστικά ιδιότητα του διαλύτη.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 1 Η μοριακή σταθερά του σημείου πήξης του νερού είναι $1.86 \text{ K}\cdot\text{kg/mol}$, ή $1.86 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{kg/mol}$. Έτσι αν 1 mol καλαμοσακχάρου (342 g σακχάρου) διαλυθούν σε 1000 g νερού, το διάλυμα θα παγώσει στους $-1.86 \text{ }^\circ\text{C}$.

ΑΝΥΨΩΣΗ ΤΟΥ ΣΗΜΕΙΟΥ ΖΕΣΣΕΩΣ, ΔT_b

Η θερμοκρασία στην οποία ζέει ένα διάλυμα είναι *υψηλότερη* από αυτήν του καθαρού διαλύτη, αν η διαλυμένη ουσία είναι σχετικά μη πτητική. Στα αραιά διαλύματα, η ανύψωση του σημείου ζέσεως είναι ευθέως ανάλογη με τον αριθμό των μορίων (ή mole) της διαλυμένης ουσίας, σε ορισμένη μάζα διαλύτη. Και πάλι συνήθως χρησιμοποιείται η κλίμακα της molality και η εξίσωση είναι

$$\text{Ανύψωση του σημείου ζέσεως} = \Delta T_b = (\text{σημείο ζέσεως του διαλύματος}) - (\text{σημείο ζέσεως του διαλύτη}) = K_b m$$

Η K_b καλείται *μοριακή σταθερά του σημείου ζέσεως* του διαλύτη. Όπως και με την K_f , η αριθμητική τιμή της K_b είναι ιδιότητα του διαλύτη και μόνο, και είναι ανεξάρτητη από τη φύση της διαλυμένης ουσίας, εφόσον τηρούνται οι προϋποθέσεις της μη πτητικότητας και της μη διάστασης σε ιόντα.

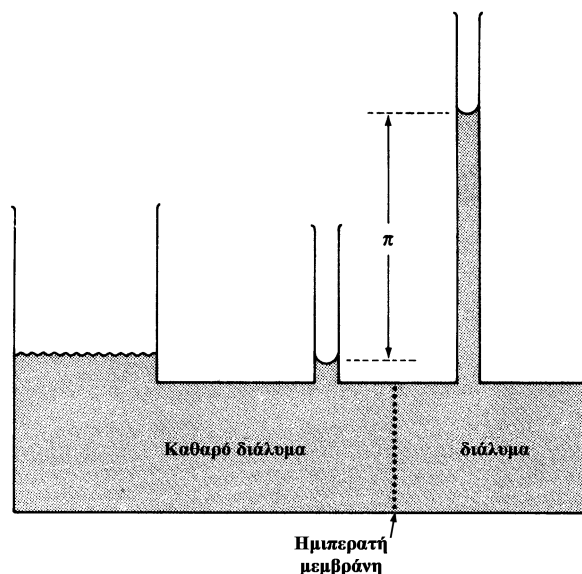
ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 2 Η μοριακή σταθερά του σημείου ζέσεως του νερού είναι $0.513 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{kg/mol}$. Έτσι αν 1 mol καλαμοσακχάρου (342 g σακχάρου) διαλυθούν σε 1000 g νερού, το διάλυμα θα ζέει στους $100.513 \text{ }^\circ\text{C}$, αν θεωρήσουμε ότι η πίεση είναι 1 atm . (Αν το καθαρό νερό ζέει σε θερμοκρασία ελαφρώς διαφορετική των $100 \text{ }^\circ\text{C}$ επειδή η πίεση δεν είναι ακριβώς μία ατμόσφαιρα, το μέγεθος της ΔT_b είναι και πάλι 0.513 και το σημείο ζέσεως του διαλύματος θα είναι $0.513 \text{ }^\circ\text{C}$ υψηλότερο από το πραγματικό σημείο ζέσεως του νερού). Αν ένα διάλυμα περιέχει $\frac{1}{2} \text{ mol}$ σακχάρου (171 g) και 1000 g νερό, θα ζέει στους $100.256 \text{ }^\circ\text{C}$ σε πίεση 1 atm .

ΟΣΜΩΤΙΚΗ ΠΙΕΣΗ

Αν ένα διάλυμα διαχωριστεί από ένα δείγμα καθαρού διαλύτη μέσω πορώδους διαφράγματος που επιτρέπει να περάσουν τα μόρια του διαλύτη, αλλά όχι της διαλυμένης ουσίας, ο διαλύτης θα εισχωρήσει στο διάλυμα για να εξισορροπήσει τη συγκέντρωση στις δύο πλευρές του διαφράγματος. Ένα τέτοιο διαχωριστικό διάφραγμα καλείται *ημιπερατή μεμβράνη*. Αν η μεμβράνη τοποθετηθεί κατακόρυφα και το δοχείο που περιέχει το διάλυμα μπορεί να εκταθεί οριζοντίως απεριόριστα για να χωρέσει το εισερχόμενο υλικό, ο διαλύτης θα συνεχίσει να ρέει μέχρι να καταναλωθεί πλήρως ή μέχρι το διάλυμα να γίνει τόσο αραιό ώστε να μην υπάρχει πλέον κινητήρια δύναμη που να οφείλεται στη διαφορά της συγκέντρωσης του διαλύτη στις δύο πλευρές. Αν όμως το δοχείο του διαλύματος είναι κλειστό από όλες τις πλευρές, με την εξαίρεση ενός σωλήνα επέκτασης από πάνω, όπως φαίνεται στην Εικόνα 14 – 1, ο εισερχόμενος διαλύτης θα αναγκάσει μέρος του διαλύματος να ανέβει στο σωλήνα επέκτασης. Το βάρος αυτού του διαλύματος στο σωλήνα θα ασκεί πίεση προς τα κάτω και θα τείνει να αντισταθεί στην εσωτερική διείδυση περισσότερου διαλύτη μέσα από τη μεμβράνη. Στο τέλος, οι δύο δυνάμεις θα ισορροπήσουν και δεν θα εισέρχεται περισσότερος διαλύτης. Αυτές οι δύο δυνάμεις είναι το βάρος της υδροστατικής στήλης του διαλύματος στο σωλήνα και η κινητήρια δύναμη που τείνει να εξισώσει τις συγκεντρώσεις στις δύο πλευρές της μεμβράνης. Η υδροστατική πίεση στο σημείο ισορροπίας καλείται *οσμωτική πίεση* του διαλύματος. Μπορεί να μετρηθεί με τις συνήθεις μονάδες πίεσης όπως Pa, atm, ή torr.

Η οσμωτική πίεση π ενός αραιού διαλύματος μη ηλεκτρολύτη δίδεται από μια εξίσωση, η οποία είναι ισοδύναμη του νόμου ιδανικών αερίων:

$$\pi = MRT$$



Εικόνα 14 – 1

Με τη γραμμομοριακή συγκέντρωση M σε mol/L, τη θερμοκρασία T σε K, και με

$$R = 0.082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

το π λαμβάνεται σε atm.

ΑΠΟΚΛΙΣΕΙΣ ΑΠΟ ΤΟΥΣ ΝΟΜΟΥΣ ΤΩΝ ΑΡΑΙΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

Οι παραπάνω νόμοι ισχύουν μόνο για αραιά διαλύματα μη ηλεκτρολυτών. Για διαλύματα ηλεκτρολυτών κάθε ιόν συνεισφέρει ανεξάρτητα στη δρώσα μοριακή συγκέντρωση κατά βάρος ή κατ' όγκο. Λόγω δε των ηλεκτρικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ιόντων, κανένα από τα αποτελέσματα δεν έχει το μέγεθος που θα προβλεπόταν βάσει της απλής καταμέτρησης των ιόντων.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 3 Ένα διάλυμα το οποίο περιέχει 0.100 mol KCl ανά χιλιόγραμμο νερού πήζει στους -0.345°C . Η παρατηρούμενη πτώση είναι ελαφρώς μικρότερη από

$$(1.86^\circ\text{C} \cdot \text{Kg/mol})(0.2 \text{ mol/kg}) = 0.372^\circ\text{C}$$

το οποίο θα προβλεπόταν αν κάθε K^+ και Cl^- δρούσε πραγματικά ανεξάρτητα ($0.1 \text{ m K}^+ + 0.1 \text{ m Cl}^-$). Ένα διάλυμα το οποίο περιέχει 0.100 mol BaCl_2 ανά χιλιόγραμμο νερού πήζει στους -0.470°C , εμφανίζοντας πτώση κάπως μικρότερη των $(1.86)(0.3) = 0.558^\circ\text{C}$ που προβλέφθηκαν από την απλή προσθετικότητα των molality ($0.1 \text{ m Ba}^{2+} + 0.2 \text{ m Cl}^-$).

Για κάθε διάλυμα που δεν είναι πολύ πυκνό, είτε είναι ηλεκτρολυτικό είτε όχι, οι αποκλίσεις από οποιονδήποτε νόμο των αραιών διαλυμάτων είναι ίσες με τις αποκλίσεις από τους άλλους νόμους, είτε σε κλασματική είτε σε ποσοστιαία βάση. Δηλαδή,

$$\frac{\Delta T_f - (\Delta T_f)^\circ}{(\Delta T_f)^\circ} = \frac{\Delta T_b - (\Delta T_b)^\circ}{(\Delta T_b)^\circ} = \frac{\Delta P - (\Delta P)^\circ}{(\Delta P)^\circ} = \frac{\pi - \pi^\circ}{\pi^\circ}$$

όπου το $^\circ$ συμβολίζει το μέγεθος του αποτελέσματος που προβλέπεται από τους νόμους των αραιών διαλυμάτων.

ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΑΕΡΙΩΝ ΣΕ ΥΓΡΑ

Σε σταθερή θερμοκρασία η συγκέντρωση ενός ελαφρώς διαλυτού αερίου σε ένα υγρό (δηλαδή η μάζα ή ο αριθμός των mole του αερίου που διαλύονται σε ορισμένο όγκο του υγρού) είναι ανάλογος της μερικής πίεσης του αερίου στο χώρο επάνω από το υγρό. Αυτό είναι γνωστό ως *νόμος του Henry*.

Όταν ένα μείγμα δύο αερίων είναι σε επαφή με ένα διαλύτη, η ποσότητα κάθε αερίου που διαλύεται είναι ίδια όπως αν τα αέρια ήταν μόνα τους σε πίεση ίση με τη μερική πίεση που έχουν στο μείγμα αερίων.

ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ

Μια διαλυμένη ουσία κατανέμεται ανάμεσα σε δύο μη αναμίξιμους διαλύτες έτσι ώστε ο λόγος των συγκεντρώσεων της σε αραιά διαλύματα στους δύο διαλύτες να είναι σταθερός, ανεξάρτητα από την πραγματική συγκέντρωση σε καθένα από αυτούς τους διαλύτες. Εδώ και οι δύο συγκεντρώσεις θεωρούνται ότι βρίσκονται στην ίδια ογκομετρική βάση (π.χ. mol/L).

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 4 Για την κατανομή του ιωδίου μεταξύ αιθέρα και νερού σε θερμοκρασία δωματίου, η τιμή της σταθεράς είναι περίπου 200. Συνεπώς,

$$\frac{\text{Συγκέντρωση ιωδίου στον αιθέρα}}{\text{Συγκέντρωση ιωδίου στο νερό}} = K = 200$$

Η τιμή αυτού του λόγου των συγκεντρώσεων, που καλείται *λόγος κατανομής* ή *συντελεστής κατανομής*, είναι ίση με το λόγο διαλυτοτήτων (ανά μονάδα όγκου) στους δύο διαλύτες, αν τα κορεσμένα διαλύματα σε αυτούς τους διαλύτες είναι αρκετά αραιά ώστε να εφαρμόζεται ο νόμος της κατανομής.

Λυμένα προβλήματα

ΤΑΠΕΙΝΩΣΗ ΤΟΥ ΣΗΜΕΙΟΥ ΠΗΞΗΣ

14.1. Το σημείο πήξης της καθαρής καμφοράς είναι 178.4 °C, και η μοριακή σταθερά του σημείου πήξης της, K_f , είναι 40.0 °C·kg/mol. Βρείτε το σημείο πήξης ενός διαλύματος που περιέχει 1.50 g μιας ένωσης με γραμμομοριακή μάζα 125 σε 35.0 g καμφοράς.

Το πρώτο βήμα είναι να βρεθεί η molality (m) του διαλύματος

$$m = \frac{\text{αριθμός mole διαλυμένης ουσίας}}{\text{αριθμός χιλιογράμμων διαλύτη}} = \frac{(1.50 / 125) \text{ mol διαλυμένης ουσίας}}{(\frac{35}{1000}) \text{ kg διαλύτη}} = 0.343 \text{ mol/kg}$$

$$\text{Ταπείνωση σημείου πήξης} = \Delta T_f = K_f m = (40.0 \text{ °C} \cdot \text{kg/mol})(0.343 \text{ mol/kg}) = 13.7 \text{ °C}$$

$$\begin{aligned} \text{Σημείο πήξης διαλύματος} &= (\text{σημείο πήξης καθαρού διαλύτη}) - \Delta T_f \\ &= 178.4 \text{ °C} - 13.7 \text{ °C} = 164.7 \text{ °C} \end{aligned}$$

14.2. Ένα διάλυμα το οποίο περιέχει 4.50 g ενός μη ηλεκτρολύτη διαλυμένου σε 125 g νερού ψύχεται στους -0.372 °C. Υπολογίστε την κατά προσέγγιση μοριακή μάζα της διαλυμένης ουσίας.

Πρώτη μέθοδος

Πρώτα υπολογίζεται η molality από την εξίσωση του σημείου πήξης

$$\begin{aligned}\Delta T_f &= K_f m \\ 0.372\text{ }^\circ\text{C} &= (1.86\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{kg/mol})m \\ m &= \frac{0.372\text{ }^\circ\text{C}}{1.86\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{kg/mol}} = 0.200\text{ mol/kg}\end{aligned}$$

Από τον ορισμό της molality υπολογίζεται ο αριθμός των mole της διαλυμένης ουσίας στο δείγμα.
 $n(\text{διαλ. ουσίας}) = (0.200\text{ mol διαλ. ουσίας/kg διαλύτη}) (0.125\text{ kg διαλύτη}) = 0.025\text{ mol διαλ. ουσίας}$

$$\text{Άρα Γραμμομοριακή μάζα} = \frac{4.50\text{ g διαλυμένης ουσίας}}{0.025\text{ mol διαλυμένης ουσίας}} = 180\text{ g/mol}$$

Δεύτερη μέθοδος

Θέτουμε τον ορισμό της molality στην εξίσωση του σημείου πήξης:

$$\Delta T_f = K_f m = K_f \times \frac{\text{ποσ. διαλ. ουσίας σε γραμμάρια/M διαλ. ουσίας}}{\text{ποσότητα διαλύτη σε χιλιόγραμμα}}$$

όπου M είναι η γραμμομοριακή μάζα της διαλυμένης ουσίας. Επιλύοντας ως προς M

$$M = \left(\frac{K_f}{\Delta T_f} \right) \left(\frac{\text{ποσ. διαλ. ουσίας σε γραμμάρια}}{\text{ποσότητα διαλύτη σε χιλιόγραμμα}} \right) = \frac{(1.86)(4.50)}{(0.372)(0.125)} = 180\text{ g/mol}$$

ΑΝΥΨΩΣΗ ΤΟΥ ΣΗΜΕΙΟΥ ΖΕΣΕΩΣ

14.3. Η γραμμομοριακή μάζα μιας μη πτητικής διαλυμένης ουσίας είναι 58.0. Υπολογίστε το σημείο ζέσεως ενός διαλύματος που περιέχει 24.0 g διαλυμένης ουσίας και 600 g νερό, όταν η βαρομετρική πίεση είναι τέτοια ώστε το καθαρό νερό να ζέει στους 99.725 °C.

$$\text{Molality} = m = \frac{n(\text{διαλ. ουσίας})}{\text{αριθμός kg διαλύτη}} = \frac{(24.0 / 58.0)\text{ mol διαλ. ουσίας}}{0.600\text{ kg διαλύτη}} = 0.690\text{ mol/kg}$$

$$\text{Ανύψωση σημείου ζέσεως} = \Delta T_b = K_b m = (0.513\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{kg/mol})(0.690\text{ mol/kg}) = 0.354\text{ }^\circ\text{C}$$

$$\text{Σημείο ζέσεως διαλύματος} = (\text{σημείο ζέσεως νερού}) + \Delta T_b = 99.725\text{ }^\circ\text{C} + 0.354\text{ }^\circ\text{C} = 100.079\text{ }^\circ\text{C}$$

14.4. Ένα διάλυμα παρασκευάστηκε με διάλυση 3.75 g μιας καθαρής μη πτητικής διαλυμένης ουσίας σε 95 g ακετόνη. Το σημείο ζέσεως της καθαρής ακετόνης βρέθηκε ίσο με 55.95 °C, και του διαλύματος 56.50 °C. Αν η μοριακή σταθερά του σημείου ζέσεως της ακετόνης είναι 1.71 °C·Kg/mol, ποια είναι η κατά προσέγγιση γραμμομοριακή μάζα της διαλυμένης ουσίας;

Πρώτη μέθοδος

Υπολογίζουμε τη molality (m) από την εξίσωση του σημείου ζέσεως

$$\begin{aligned}\Delta T_b &= K_b m \\ 56.50 - 55.95 &= 1.71 m\end{aligned}$$

Επιλύοντας, $m = 0.322\text{ mol διαλυμένης ουσίας/kg διαλύτη}$. Τώρα πρέπει να βρεθεί ο αριθμός mole της διαλυμένης ουσίας στο ζυγισμένο δείγμα.

$$n(\text{διαλ. ουσίας}) = \left(0.322 \frac{\text{mol διαλ. ουσίας}}{\text{kg διαλύτη}} \right) (0.095\text{ kg διαλύτη}) = 0.0306\text{ mol διαλ. ουσίας}$$

$$\text{Έτσι Γραμμομοριακή μάζα} = \frac{3.75\text{ g διαλ. ουσίας}}{0.0306\text{ mol διαλ. ουσίας}} = 123\text{ g/mol}$$

Δεύτερη μέθοδος

Όπως στο Πρόβλημα 14.2, μπορούμε να γράψουμε την παράσταση

$$M = \left(\frac{K_b}{\Delta T_b} \right) \left(\frac{\text{ποσότη. διαλ. ουσίας σε γραμμάρια}}{\text{ποσότη. διαλύτη σε κιλά}} \right) = \frac{(1.71)(3.75)}{(0.55)(0.095)} = 123 \text{ g/mol}$$

ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ

14.5. Η τάση ατμών του νερού στους 28 °C είναι 28.35 torr. Υπολογίστε την τάση ατμών στους 28 °C ενός διαλύματος που περιέχει 68 g καλαμοσακχάρου, C₁₂H₂₂O₁₁, σε 1 000 g νερό.

$$\text{Αριθμός mole C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} = \frac{68 \text{ g}}{342 \text{ g/mol}} = 0.20 \text{ mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$$

$$\text{Αριθμός mole νερού H}_2\text{O} = \frac{1000 \text{ g}}{18.02 \text{ g/mol}} = 55.49 \text{ mol H}_2\text{O}$$

$$\text{Συνολικός αριθμός mole} = 0.20 + 55.49 = 55.69 \text{ mol}$$

$$\text{Γραμμομοριακό κλάσμα C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} = \frac{0.20}{55.69} = 0.0036 \quad \text{Γραμμομοριακό κλάσμα H}_2\text{O} = \frac{55.49}{55.69} = 0.9964$$

Πρώτη μέθοδος

$$\begin{aligned} \text{Τάση ατμών διαλύματος} &= (\text{τάση ατμών καθαρού διαλύτη}) \times (\text{γραμμομοριακό κλάσμα διαλύτη}) \\ &= (28.35 \text{ torr}) (0.9964) = 28.25 \text{ torr} \end{aligned}$$

Δεύτερη μέθοδος

$$\begin{aligned} \text{Ελάττωση τάσης ατμών} &= \Delta P = (\text{τάση ατμών καθαρού διαλύτη}) \times (\text{γραμμομοριακό κλάσμα διαλυμένης ουσίας}) \\ &= (28.35 \text{ torr}) (0.0036) = 0.10 \text{ torr} \end{aligned}$$

$$\text{Τάση ατμών διαλύματος} = (28.35 - 0.10) \text{ torr} = 28.25 \text{ torr}$$

14.6. Στους 30 °C, το καθαρό βενζόλιο (γραμμομοριακή μάζα 78.1) έχει τάση ατμών 121.8 torr. Διαλύοντας 15.0 g μιας μη πτητικής ουσίας σε 250 g βενζολίου, προκύπτει διάλυμα με τάση ατμών 120.2 torr. Προσδιορίστε την κατά προσέγγιση γραμμομοριακή μάζα της διαλυμένης ουσίας.

Έστω M η γραμμομοριακή μάζα της διαλυμένης ουσίας.

$$\text{Αρ. mole βενζολίου} = \frac{250 \text{ g}}{78.1 \text{ g/mol}} = 3.20 \text{ mol βενζόλιο}$$

$$\text{Αρ. mole διαλ. ουσίας} = \frac{15.0}{M} \text{ mol διαλ. ουσίας}$$

Αντικαθιστώντας στη σχέση τάση ατμών διαλύματος = (τάση ατμών καθαρού διαλύτη) × (γραμμομοριακό κλάσμα διαλύτη).

$$120.2 \text{ torr} = (121.8 \text{ torr}) \left[\frac{3.20 \text{ mol}}{(15.0/M) \text{ mol} + 3.20 \text{ mol}} \right]$$

ή

$$120.2 = (121.8) \left(\frac{3.20M}{15.0 + 3.20M} \right)$$

Επιλύοντας, $M = 350$. Προσέξτε ότι η ακρίβεια του υπολογισμού περιορίζεται από τον όρο 121.8 – 120.2 που εμφανίζεται στην παράσταση. Η απάντηση είναι σημαντική μόνο για 1 μέρος στα 16.

14.7. Στους 20 °C η τάση ατμών της μεθυλικής αλκοόλης (CH₃OH) είναι 94 torr και η τάση ατμών της αιθυλικής αλκοόλης (C₂H₅OH) είναι 44 torr. Επειδή μοιάζουν μεταξύ τους, αυτές οι ενώσεις σχηματίζουν ένα δυαδικό σύστημα το οποίο υπακούει σε μεγάλο βαθμό στο νόμο του Raoult για όλο το εύρος των συγκεντρώσεων. Αν 20 g CH₃OH αναμειχθούν με 100 g C₂H₅OH ποια θα είναι η μερική πίεση που θα ασκείται

από το κάθε συστατικό και ποια θα είναι η ολική τάση ατμών του διαλύματος; Υπολογίστε τη σύσταση των ατμών επάνω από το διάλυμα εφαρμόζοντας το νόμο του Dalton (Κεφάλαιο 5).

Σε ένα ιδανικό διάλυμα δύο υγρών δεν υπάρχει διάκριση μεταξύ διαλυμένης ουσίας και διαλύτη, και ο νόμος του Raoult ισχύει για κάθε συστατικό ενός τέτοιου διαλύματος. Έτσι όταν δύο υγρά αναμειγνύονται για να δώσουν ένα ιδανικό διάλυμα, η μερική πίεση κάθε υγρού ισούται με την τάση ατμών του (στην καθαρή κατάσταση) πολλαπλασιασμένη επί το γραμμομοριακό του κλάσμα στο διάλυμα. Οι γραμμομοριακές μάζες της CH_3OH και της $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ είναι 32 και 46 και έτσι,

$$\begin{aligned} \text{Μερική πίεση } \text{CH}_3\text{OH} &= (94 \text{ torr}) \left(\frac{\frac{20}{32} \text{ mol } \text{CH}_3\text{OH}}{\frac{20}{32} \text{ mol } \text{CH}_3\text{OH} + \frac{100}{46} \text{ mol } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \right) \\ &= (94 \text{ torr})(0.22) = 21 \text{ torr} \\ \text{Μερική πίεση } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} &= (44 \text{ torr}) \left(\frac{\frac{100}{46} \text{ mol } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}{\frac{20}{32} \text{ mol } \text{CH}_3\text{OH} + \frac{100}{46} \text{ mol } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \right) \\ &= (44 \text{ torr})(0.78) = 34 \text{ torr} \end{aligned}$$

Η ολική πίεση του αερίου μείγματος είναι το άθροισμα των μερικών πιέσεων όλων των συστατικών (νόμος Dalton): ολική πίεση διαλύματος = 21 torr + 34 torr = 55 torr. Ο νόμος του Dalton υποδεικνύει επίσης ότι το γραμμομοριακό κλάσμα κάθε συστατικού ενός αερίου μείγματος ισούται με το κλάσμα της πίεσής του, δηλαδή τη μερική του πίεση διαιρεμένη με την ολική πίεση.

$$\text{Γραμμομοριακό κλάσμα } \text{CH}_3\text{OH} \text{ στους ατμούς} = \frac{\text{μερική πίεση } \text{CH}_3\text{OH}}{\text{ολική πίεση}} = \frac{21 \text{ torr}}{55 \text{ torr}} = 0.38$$

$$\text{Γραμμομοριακό κλάσμα } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \text{ στους ατμούς} = \frac{\text{μερική πίεση } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}{\text{ολική πίεση}} = \frac{34 \text{ torr}}{55 \text{ torr}} = 0.62$$

Δεδομένου ότι το γραμμομοριακό κλάσμα των (ιδανικών) αερίων είναι ίδιο με το κλάσμα όγκου, μπορούμε να πούμε επίσης ότι ο ατμός αποτελείται από 38% CH_3OH κατ' όγκο. Παρατηρήστε ότι οι ατμοί είναι σχετικά πλουσιότεροι στο πιο πτητικό συστατικό, τη μεθυλική αλκοόλη (γραμμομοριακό κλάσμα 0.38) απ' ότι είναι το υγρό (γραμμομοριακό κλάσμα CH_3OH 0.22).

ΟΣΜΩΤΙΚΗ ΠΙΕΣΗ

14.8. Ποια είναι η οσμωτική πίεση στους 17 °C ενός υδατικού διαλύματος που περιέχει 1.75 g σακχαρόζη, ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$), ανά 150 mL διαλύματος;

$$\text{Γραμμομοριακή συγκέντρωση} = M = \frac{\text{αρ. mole διαλ. ουσίας}}{\text{αρ. λίτρων διαλύματος}} = \frac{1.75 \text{ g}/(342 \text{ g/mol})}{0.150 \text{ L}} = 0.0341 \text{ mol/L}$$

$$\text{Οσμωτική πίεση} = \pi = MRT = (0.0341 \text{ mol/L})(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(290 \text{ K}) = 0.812 \text{ atm}$$

14.9. Η οσμωτική πίεση ενός διαλύματος συνθετικού πολυϊσοβουτυλενίου σε βενζόλιο προσδιορίστηκε στους 25 °C. Ένα δείγμα το οποίο περιείχε 0.20 g διαλυμένης ουσίας ανά 100 mL διαλύματος παρουσίασε ανύψωση 2.4 mm στην οσμωτική ισορροπία. Η πυκνότητα του διαλύματος ήταν 0.88 g/cm³. Ποια είναι η γραμμομοριακή μάζα του πολυϊσοβουτυλενίου;

Η οσμωτική πίεση ισούται με την πίεση μιας στήλης του διαλύματος ύψους 2.4 mm. Από τον τύπο του Κεφαλαίου 5.

$$\pi = \text{ύψος} \times \text{πυκνότητα} \times g = (2.4 \times 10^{-3} \text{ m})(0.88 \times 10^3 \text{ kg/m}^3)(9.81 \text{ m/s}^2) = 20.7 \text{ Pa}$$

Η γραμμομοριακή συγκέντρωση μπορεί τώρα να προσδιοριστεί από την εξίσωση της οσμωτικής πίεσης.

$$M = \frac{\pi}{RT} = \frac{20.7 \text{ N/m}^2}{(8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(298 \text{ K})} = 8.3 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^3 = 8.3 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

Το διάλυμα περιείχε 0.20 g διαλυμένης ουσίας ανά 100 mL διαλύματος, ή 2.0 g ανά λίτρο και βρέθηκε ότι περιέχει $8.3 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$. Άρα

$$\text{Γραμμομοριακή μάζα} = \frac{2.0 \text{ g}}{8.3 \times 10^{-6} \text{ mol}} = 2.4 \times 10^5 \text{ g/mol}$$

14.10. Ένα υδατικό διάλυμα ουρίας έχει σημείο πήξης $-0.52 \text{ }^\circ\text{C}$. Υπολογίστε την οσμωτική πίεση του ίδιου διαλύματος στους $37 \text{ }^\circ\text{C}$. Υποθέστε ότι η γραμμομοριακή συγκέντρωση και η molality είναι αριθμητικά ίσες.

Η συγκέντρωση του διαλύματος δεν καθορίζεται αλλά η δρώσα molality μπορεί να εξαχθεί από την ταπείνωση του σημείου πήξης.

$$m = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{0.52 \text{ }^\circ\text{C}}{1.86 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{kg/mol}} = 0.280 \text{ mol/kg}$$

Η υπόθεση ότι η molality και η γραμμομοριακή συγκέντρωση είναι ίσες δεν απέχει και πολύ από την πραγματικότητα στα αραιά υδατικά διαλύματα. (Η σχέση του Προβλήματος 12.58 δείχνει ότι $M \approx m$ όταν $d \approx 1 \text{ g/cm}^3$ και $\rho \ll 1000/m$. Η ουρία έχει γραμμομοριακή μάζα 60). Συνεπώς, στην εξίσωση της οσμωτικής πίεσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η τιμή 0.280 mol/L για τη γραμμομοριακή συγκέντρωση.

$$\pi = MRT = (0.280 \text{ mol/L})(0.082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(310 \text{ K}) = 7.1 \text{ atm}$$

ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΑΕΡΙΩΝ ΣΕ ΥΓΡΑ

14.11. Στους $20 \text{ }^\circ\text{C}$ και σε ολική πίεση 760 torr , 1 L νερό διαλύει 0.043 g καθαρού οξυγόνου ή 0.019 g καθαρού αζώτου. Αν θεωρήσουμε ότι ο ξηρός αέρας αποτελείται από 20% οξυγόνο και 80% άζωτο (κατ' όγκο), προσδιορίστε τις μάζες του οξυγόνου και του αζώτου που διαλύονται σε 1 L νερό στους $20 \text{ }^\circ\text{C}$, το οποίο είναι εκτεθειμένο στον αέρα σε ολική πίεση 760 torr .

Η διαλυτότητα ενός αερίου, δηλαδή η συγκέντρωση του διαλυμένου αερίου μπορεί να διατυπωθεί ως

$$\text{Διαλυτότητα } Y = k_H(Y) \times P(Y)$$

Η διαφορετικά, η διαλυτότητα ενός αερίου που διαλύεται από ένα αέριο μείγμα (στην περίπτωση αυτή αέρας) είναι ανάλογη της μερικής πίεσης του αερίου και της σταθεράς αναλογίας, k_H , η οποία ονομάζεται *σταθερά του νόμου του Henry*. (Μερικοί συγγραφείς ορίζουν τη σταθερά του νόμου του Henry ως το αντίστροφο της k_H που χρησιμοποιείται εδώ). Για τον υπολογισμό της k_H από τα δεδομένα, ας σημειωθεί ότι όταν το καθαρό οξυγόνο βρίσκεται σε ισορροπία με νερό σε ολική πίεση 760 torr ,

$$P(\text{O}_2) = (760 \text{ torr}) - (\text{τάση ατμών του νερού})$$

Από τα δεδομένα,

$$k_H(\text{O}_2) = \frac{\text{διαλυτότητα } \text{O}_2}{P(\text{O}_2)} = \frac{0.043 \text{ g/L}}{760 \text{ torr} - \text{τάση ατμών}}$$

$$k_H(\text{N}_2) = \frac{\text{διαλυτότητα } \text{N}_2}{P(\text{N}_2)} = \frac{0.019 \text{ g/L}}{760 \text{ torr} - \text{τάση ατμών}}$$

Όταν το νερό εκτίθεται στον αέρα σε ολική πίεση 760 torr .

$$P(\text{O}_2) = (0.20)(760 \text{ torr} - \text{τάση ατμών})$$

$$P(\text{N}_2) = (0.80)(760 \text{ torr} - \text{τάση ατμών})$$

Άρα

$$\text{Διαλυτότητα } \text{O}_2 \text{ του αέρα} = k_H(\text{O}_2) + P(\text{O}_2)$$

$$= \left(\frac{0.043 \text{ g/L}}{760 \text{ torr} - \text{τάση ατμών}} \right) (0.20)(760 \text{ torr} - \text{τάση ατμών}) = 0.0086 \text{ g/L}$$

Με τον ίδιο τρόπο, η διαλυτότητα του N_2 του αέρα είναι $(0.80)(0.019 \text{ g/L}) = 0.015 \text{ g/L}$

14.12. Ένα αέριο μείγμα υδρογόνου και οξυγόνου περιέχει 70% υδρογόνο και 30% οξυγόνο κατ' όγκο. Αν το αέριο μείγμα σε πίεση 2.5 atm (εξαιρουμένης της τάσης ατμών του νερού), αφεθεί να κορέσει νερό στους $20 \text{ }^\circ\text{C}$, το νερό περιέχει 31.5 cm^3 υδρογόνο ανά λίτρο (S.T.P.). Βρείτε τη διαλυτότητα του υδρογόνου (με αναγωγή σε S.T.P.) στους $20 \text{ }^\circ\text{C}$ και μερική πίεση υδρογόνου 1 atm .

Αφού ο όγκος ενός αερίου σε S.T.P. είναι ανάλογος της μάζας του, ο όγκος του διαλυμένου αερίου (με αναγωγή σε S.T.P.) είναι ανάλογος της μερικής πίεσης του αερίου.

$$\text{Μερική πίεση υδρογόνου} = (0.70) (2.5 \text{ atm}) = 1.75 \text{ atm}$$

$$\text{Διαλυτότητα } H_2 \text{ στους } 20^\circ C \text{ και σε } 1 \text{ atm} = \left(\frac{1.00 \text{ atm}}{1.75 \text{ atm}} \right) (31.5 \text{ cm}^3/\text{L}) = 18.0 \text{ cm}^3 \text{ (S.T.P.)}/\text{L}$$

ΝΟΜΟΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ: ΕΚΧΥΛΙΣΗ

14.13. (α) Ένα υδατικό διάλυμα ιωδίου, με όγκο 25 mL, το οποίο περιέχει 2 mg ιώδιο, αναταράσσεται με 5 mL CCl_4 και ο CCl_4 αφήνεται να διαχωριστεί. Δεδομένου ότι η διαλυτότητα του ιωδίου ανά μονάδα όγκου είναι 85 φορές μεγαλύτερη στον CCl_4 από ότι στο νερό στη θερμοκρασία του πειράματος, και ότι και τα δύο κορεσμένα διαλύματα μπορούν να θεωρηθούν «αραιά», υπολογίστε την ποσότητα του ιωδίου που απομένει στη στοιβάδα του νερού. (β) Αν πραγματοποιηθεί και δεύτερη εκχύλιση από τη στοιβάδα του νερού χρησιμοποιώντας άλλα 5 cm^3 CCl_4 , υπολογίστε την ποσότητα του ιωδίου που απομένει μετά τη δεύτερη εκχύλιση.

(α) Έστω x = ο αριθμός των χιλιοστογραμμαρίων του ιωδίου στη στοιβάδα H_2O στην ισορροπία

$2 - x$ = ο αριθμός των χιλιοστογραμμαρίων του ιωδίου στη στοιβάδα CCl_4 στην ισορροπία

Η συγκέντρωση του ιωδίου στο νερό θα είναι $x/25$ (mg ανά mL νερού) και η συγκέντρωση του ιωδίου στη στοιβάδα του CCl_4 θα είναι $(2 - x)/5$ (mg ανά mL CCl_4). Έτσι

$$\frac{\text{συγκ. } I_2 \text{ στον } CCl_4}{\text{συγκ. } I_2 \text{ στο } H_2O} = \frac{85}{1} \quad \text{ή} \quad \frac{(2 - x)/5}{x/25} = \frac{85}{1} \quad \text{ή} \quad \frac{2 - x}{x} = 17$$

Επιλύοντας, $x = 0.11$ mg ιωδίου

Σημείωση: Σε αυτό το πρόβλημα μπορεί να χρησιμοποιηθεί οποιαδήποτε ογκομετρική μονάδα συγκέντρωσης, εφόσον χρησιμοποιηθούν οι ίδιες μονάδες και στον αριθμητή και στον παρονομαστή. Η επιλογή των mg/mL θεωρήθηκε η πλέον εύχρηστη για τη συγκεκριμένη περίπτωση.

(β) Έστω y = ο αριθμός των χιλιοστογραμμαρίων του ιωδίου στη στοιβάδα του H_2O μετά τη δεύτερη εκχύλιση

$0.11 - y$ = ο αριθμός των χιλιοστογραμμαρίων του ιωδίου στη στοιβάδα του CCl_4 μετά τη δεύτερη εκχύλιση

Η συγκέντρωση του ιωδίου στη στοιβάδα του νερού θα είναι $y/25$ και η συγκέντρωση στη στοιβάδα του CCl_4 θα είναι $(0.11 - y)/5$. Άρα

$$\frac{\text{συγκ. } I_2 \text{ στον } CCl_4}{\text{συγκ. } I_2 \text{ στο } H_2O} = \frac{85}{1} \quad \text{ή} \quad \frac{(0.11 - y)/5}{y/25} = \frac{85}{1} \quad \text{ή} \quad \frac{0.11 - y}{y} = 17$$

Επιλύοντας, $y = 0.0061$ mg ιωδίου

Συμπληρωματικά προβλήματα

14.14. Ένα διάλυμα που περιέχει 6.35 g ενός μη ηλεκτρολύτη διαλυμένα σε 500 g νερό πήζει στους $-0.465^\circ C$. Προσδιορίστε τη γραμμομοριακή μάζα της διαλυμένης ουσίας.

Απάντ. 50.8

14.15. Ένα διάλυμα που περιέχει 3.24 g ενός μη πτητικού μη ηλεκτρολύτη και 200 g νερού, ζέει στους $100.130^\circ C$ σε πίεση 1 atm. Ποια είναι η γραμμομοριακή μάζα της διαλυμένης ουσίας;

Απάντ. 63.9

14.16. Υπολογίστε το σημείο πήξης και το σημείο ζέσης σε πίεση 1 atm για ένα διάλυμα που περιέχει 30.0 g καλαμοσακχάρου (γραμμομοριακή μάζα 342) και 150 g νερό.

Απάντ. $-1.09^\circ C$, $100.300^\circ C$

- 14.17.** Αν η γλυκερίνη, $C_3H_5(OH)_3$ και η μεθυλική αλκοόλη, CH_3OH , πωλούνταν στην ίδια τιμή το κιλό, ποιο θα ήταν φθηνότερο για την παρασκευή αντιψυκτικού διαλύματος για το ψυγείο ενός αυτοκινήτου;
Απάντ. Η μεθυλική αλκοόλη
- 14.18.** Πόση αιθυλική αλκοόλη, C_2H_5OH , πρέπει να προστεθεί σε 1 L νερό ώστε το διάλυμα να μην πήζει πάνω από τους $-4\text{ }^\circ\text{F}$;
Απάντ. 495 g
- 14.19.** Ένας χημικός ήθελε να προσδιορίσει τη γραμμομοριακή μάζα μιας άγνωστης ένωσης χρησιμοποιώντας καθαρό διαλύτη ο οποίος είχε ένα εύχρηστο σημείο πήξης στους $30.16\text{ }^\circ\text{C}$. Ένα διάλυμα 0.617 g παραδιχλωροβενζολίου ($C_6H_4Cl_2$) σε 10.00 g διαλύτη είχε σημείο πήξης τους $27.81\text{ }^\circ\text{C}$, ενώ 0.526 g της άγνωστης ένωσης σε 10.00 g διαλύτη μείωσαν το σημείο πήξης του στους $26.47\text{ }^\circ\text{C}$. Υπολογίστε τη γραμμομοριακή μάζα της άγνωστης ένωσης.
Απάντ. 79.8
- 14.20.** Ποιο είναι το σημείο πήξης ενός διαλύματος CH_3OH 10% (κατά βάρος) σε νερό;
Απάντ. $-6.5\text{ }^\circ\text{C}$
- 14.21.** Όταν 10.6 g μιας μη πτητικής ουσίας διαλύονται σε 740 g αιθέρα, το σημείο ζέσεως ανυψώνεται κατά $0.284\text{ }^\circ\text{C}$. Ποια είναι η γραμμομοριακή μάζα της ουσίας; Η γραμμομοριακή σταθερά του σημείου ζέσεως του αιθέρα είναι $2.11\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{kg/mol}$.
Απάντ. 106
- 14.22.** Το σημείο πήξης ενός δείγματος ναφθαλινίου βρέθηκε ότι είναι $80.6\text{ }^\circ\text{C}$. Όταν 0.512 g μιας ουσίας διαλυθούν σε 7.03 g ναφθαλινίου, το διάλυμα πήζει στους $75.2\text{ }^\circ\text{C}$. Ποια είναι η γραμμομοριακή μάζα της διαλυμένης ουσίας; Η γραμμομοριακή σταθερά του σημείου πήξης του ναφθαλινίου είναι $6.80\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{kg/mol}$.
Απάντ. 92
- 14.23.** Το καθαρό βενζόλιο πήζει στους $5.45\text{ }^\circ\text{C}$. Ένα διάλυμα το οποίο περιέχει 7.24 g $C_2Cl_4H_2$ σε 115.3 g βενζολίου βρέθηκε ότι πήζει στους $3.55\text{ }^\circ\text{C}$. Από αυτά τα δεδομένα υπολογίστε τη γραμμομοριακή σταθερά του σημείου πήξης του βενζολίου.
Απάντ. $5.08\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{kg/mol}$
- 14.24.** Ποια είναι η οσμωτική πίεση ενός υδατικού διαλύματος, το οποίο περιέχει 46.0 g γλυκερίνη ($C_3H_8O_3$) ανά λίτρο στους $0\text{ }^\circ\text{C}$;
Απάντ. 11.2 atm
- 14.25.** Ένα διάλυμα αιμοκυανίνης καβουριών, μιας έγχρωμης πρωτεΐνης που εξάγεται από καβούρια, παρασκευάστηκε με διάλυση 0.750 g σε 125 mL υδατικού μέσου. Στους $4\text{ }^\circ\text{C}$ παρατηρήθηκε ανύψωση 2.6 mm στο διάλυμα λόγω οσμωτικής πίεσης. Το διάλυμα είχε πυκνότητα 1.00 g/mL . Προσδιορίστε τη γραμμομοριακή μάζα της πρωτεΐνης.
Απάντ. 5.4×10^5
- 14.26.** Η οσμωτική πίεση του αίματος είναι 7.65 atm στους $37\text{ }^\circ\text{C}$. Πόση γλυκόζη, $C_6H_{12}O_6$, ανά λίτρο πρέπει να χρησιμοποιηθεί για μία ενδοφλέβια ένεση που πρέπει να έχει την ίδια οσμωτική πίεση με το αίμα;
Απάντ. 54.2 g/L
- 14.27.** Η τάση ατμών του καθαρού νερού στους $26\text{ }^\circ\text{C}$ είναι 25.21 torr. Ποια είναι η τάση ατμών ενός διαλύματος που περιέχει 20.0 g γλυκόζη, $C_6H_{12}O_6$, σε 70 g νερό;
Απάντ. 24.51 torr

14.28. Η τάση ατμών του καθαρού νερού στους 25 °C είναι 23.76 torr. Η τάση ατμών ενός διαλύματος που περιέχει 5.40 g μιας μη πτητικής ουσίας σε 90 g νερό είναι 23.32 torr. Υπολογίστε τη γραμμομοριακή μάζα της διαλυμένης ουσίας.

Απάντ. 57

14.29. Το αιθυλενοβρωμίδιο, C_2H_3Br , και το 1,2-διβρωμοπροπάνιο, $C_3H_6Br_2$, σχηματίζουν μια σειρά ιδανικών διαλυμάτων σε όλο το εύρος συγκεντρώσεων. Στους 85 °C η τάση ατμών των δύο αυτών υγρών είναι 173 torr και 127 torr αντίστοιχα. (α) Αν 10.0 g αιθυλενοβρωμιδίου διαλυθούν σε 80.0 g 1,2-διβρωμοπροπανίου, υπολογίστε τη μερική πίεση κάθε συστατικού και την ολική πίεση του διαλύματος στους 85 °C. (β) Υπολογίστε το γραμμομοριακό κλάσμα του αιθυλενοβρωμιδίου στους ατμούς που βρίσκονται σε ισορροπία με το παραπάνω διάλυμα. (γ) Ποιο θα είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του αιθυλενοβρωμιδίου σε διάλυμα στους 85 °C τα οποίο βρίσκεται σε ισορροπία με μείγμα ατμών αναλογίας mole 50:50;

Απάντ. (α) αιθυλενοβρωμίδιο, 20.5 torr· 1,2 – διβρωμοπροπάνιο, 112 torr· ολική 132 torr (β) 0.155, (γ) 0.42

14.30. Μια οργανική ένωση βρέθηκε με ανάλυση των αερίων καύσης της ότι περιέχει 38.7% άνθρακα, 9.7% υδρογόνο και το υπόλοιπο οξυγόνο. Για τον προσδιορισμό του μοριακού της τύπου, ένα δείγμα 1.00 g προστέθηκε σε 10.00 g νερού και το σημείο πήξης του διαλύματος βρέθηκε ότι είναι -2.94 °C. Ποιος είναι ο μοριακός τύπος της ένωσης;

Απάντ. $C_2H_6O_2$

14.31. Ένα διάλυμα $NaClO_3$ 0.100m πήζει στους -0.343 3 °C. Τι προβλέπετε για το σημείο ζέσεως αυτού του υδατικού διαλύματος σε πίεση 1 atm; Σε συγκέντρωση 0.001m αυτού του άλατος, δεν υφίστανται πλέον ηλεκτρικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων, επειδή τα ιόντα βρίσκονται, κατά μέσο όρο, πολύ μακριά μεταξύ τους. Υπολογίστε το σημείο πήξης αυτού του πιο αραιού διαλύματος.

Απάντ. 100.095, -0.003 7 °C

14.32. Η γραμμομοριακή μάζα μιας οργανικής ενώσεως που παρασκευάστηκε πρόσφατα, προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της *ισόθερμης απόσταξης*. Σε αυτή τη μέθοδο δύο διαλύματα, κάθε ένα σε ανοιχτό βαθμονομημένο φιαλίδιο, τοποθετούνται το ένα δίπλα στο άλλο σε κλειστό θάλαμο. Ένα από τα διαλύματα περιείχε 9.3 mg της νέας ένωσης και το άλλο 13.2 mg αζωβενζολίου (γραμμομοριακή μάζα 182). Και τα δύο διαλύθηκαν σε ποσότητες του ίδιου διαλύτη. Κατά τη διάρκεια μιας περιόδου ισορρόπησης τριών ημερών, ο διαλύτης αποσταζόταν από το ένα φιαλίδιο στο άλλο μέχρι ότου ο διαλύτης αποκτήσει την ίδια μερική πίεση στα δύο φιαλίδια. Μετά από αυτό δεν σημειώθηκε νέα απόσταξη του διαλύτη. Καμία από τις διαλυμένες ουσίες δεν αποστάχθηκε. Οι όγκοι των δύο διαλυμάτων σε ισορροπία καταγράφηκαν από τις ενδείξεις βαθμονόμησης των φιαλιδίων. Το διάλυμα το οποίο περιείχε τη νέα ένωση καταλάμβανε 1.72 cm³ και το διάλυμα αζωβενζολίου καταλάμβανε 1.02 cm³. Ποια είναι η γραμμομοριακή μάζα της νέας ένωσης; Η μάζα του διαλύτη στο διάλυμα μπορεί να θεωρηθεί ανάλογη του όγκου του διαλύματος.

Απάντ. 76

14.33. Υπολογίστε το σημείο πήξης ενός διαλύματος 3.46 g, μιας ένωσης X, σε 160 g βενζολίου. Όταν ένα ξεχωριστό δείγμα της X εξατμίστηκε, η πυκνότητά του βρέθηκε ίση με 3.27 g/L στους 116 °C και σε πίεση 773 torr. Το σημείο πήξης του καθαρού βενζολίου είναι 5.45 °C και η K_f είναι 5.12 °C·kg/mol.

Απάντ. 4.37 °C

14.34. Σε μια ορισμένη χημική διεργασία είναι απαραίτητο να παρακολουθείται ένα ρεύμα βενζολίου, C_6H_6 , το οποίο μπορεί να φέρει προσμίξεις τολουολίου, C_7H_8 . Πόσο λεπτομερώς πρέπει να είναι βαθμονομημένη η κλίμακα του θερμομέτρου για να ανιχνεύσει στο βενζόλιο 0.10% κατά βάρος τολουόλιο με μέτρηση του σημείου πήξης του; (Δείτε τις πληροφορίες του προηγούμενου προβλήματος).

Απάντ. Το σημείο πήξης σημειώνει πτώση κατά 0.056 °C. Απαιτείται βαθμονόμηση θερμομέτρου ανά 0.1 °C τουλάχιστον. Προτιμότερη θα ήταν βαθμονόμηση ανά 0.01°C. Αυτού του είδους τα θερμομέτρα δεν είναι ασυνήθιστα.

14.35. Μια εναλλακτική μέθοδος, σε σχέση με το προηγούμενο πρόβλημα, θα ήταν η μέτρηση της πίεσης των ατμών του ρεύματος του βενζολίου στους 25 °C. Συγκρίνετε αυτή τη μέθοδο με τη μέθοδο του προηγούμενου προβλήματος. Το βενζόλιο και το τολουόλιο σχηματίζουν ιδανικά διαλύματα. Η τάση ατμών στους 25 °C είναι περίπου 95 torr για το βενζόλιο και 30 torr για το τολουόλιο.

Απάντ. Η ελάττωση της ολικής τάσης των ατμών του υγρού με την προσθήκη 0.10% τολουολίου είναι περίπου 0.06 torr, δηλαδή 0.06 mm Hg. Μια τέτοια παρατήρηση απαιτεί μικροσκόπιο. Ακόμη χειρότερο, επειδή η τάση ατμών του βενζολίου αυξάνεται περίπου 3 torr/°C θα ήταν πολύ δύσκολο να ελεγχθεί επαρκώς η θερμοκρασία του δείγματος, δηλαδή με ακρίβεια μεγαλύτερη του ± 0.01 °C.

14.36. Μια μέθοδος παραγωγής πόσιμου νερού από αλατόνερο είναι η αντίστροφη όσμωση, κατά την οποία η πίεση που εφαρμόζεται στο διάλυμα, μόλις μεγαλύτερη της οσμωτικής, μπορεί να αντιστρέψει τη ροή του διαλύτη. Κατ' αρχήν, τι πίεση απαιτείται για την παραγωγή καθαρού νερού από θαλασσινό νερό στους 25 °C; Θεωρήστε ότι το θαλασσινό νερό έχει πυκνότητα 1.021 g/cm³ και περιεκτικότητα σε NaCl 3.00% κατά βάρος, το οποίο ιοντίζεται 100%. Διατυπώστε την απάντηση σε atm, kPa, και psi.

Απάντ. 25.6 atm, 2.59 x 10³ kPa, 376 psi

14.37. Στους 20 °C και σε μερική πίεση υδρογόνου 1.00 atm, 18 cm³ υδρογόνου, μετρημένα σε S.T.P. διαλύονται σε 1 L νερό. Αν το νερό στους 20 °C εκτεθεί σε αέριο μείγμα ολικής πίεσης 1 400 torr, (εξαιρουμένης της τάσης ατμών του νερού), το οποίο περιέχει 68.5% κατ' όγκο H₂, βρείτε τον όγκο του H₂, μετρημένο σε S.T.P. που θα διαλυθεί σε 1 L νερό.

Απάντ. 23 cm³

14.38. Ένα λίτρο CO₂ στους 15 °C και σε πίεση 1.00 atm διαλύεται σε ένα λίτρο νερό της ίδιας θερμοκρασίας όταν η πίεση του CO₂ είναι 1.00 atm. Υπολογίστε τη γραμμομοριακή συγκέντρωση του CO₂ σε ένα διάλυμα επάνω από το οποίο η μερική πίεση του CO₂ είναι 150 torr, στην ίδια θερμοκρασία.

Απάντ. 0.008 3 M

14.39. (α) Η διαλυτότητα του ιωδίου ανά μονάδα όγκου είναι 200 φορές μεγαλύτερη στον αιθέρα από ότι στο νερό σε μια ορισμένη θερμοκρασία. Αν ένα υδατικό διάλυμα ιωδίου, όγκου 30 mL, το οποίο περιέχει 2.0 mg ιώδιο, αναταραχθεί με 30 mL αιθέρα και ο αιθέρας αφεθεί να διαχωριστεί, τι ποσότητα ιωδίου θα απομείνει στη στοιβάδα του νερού; (β) Τι ποσότητα ιωδίου θα απομείνει στη στοιβάδα του νερού αν χρησιμοποιηθούν μόνο 3 mL αιθέρα; (γ) Πόσο ιώδιο θα απομείνει στη στοιβάδα του νερού αν η εκχύλιση του (β) ακολουθηθεί και από δεύτερη εκχύλιση με χρήση 3 mL αιθέρα και πάλι; (δ) Ποια μέθοδος είναι πιο αποτελεσματική, μία εκτεταμένη πλύση ή επαναλαμβανόμενες μικρές πλύσεις;

Απάντ. (α) 0.010 mg, (β) 0.095 mg, (γ) 0.004 5 mg, (δ) οι επαναλαμβανόμενες μικρές πλύσεις

14.40. Ο λόγος της διαλυτότητας του στεατικού οξέος ανά μονάδα όγκου *n*-επτάνιου ως προς τη διαλυτότητα σε οξικό οξύ 97.5% είναι 4.95. Πόσες εκχυλίσσεις διαλύματος 10 mL στεατικού οξέος σε 97.5% οξικό οξύ με διαδοχικές ποσότητες *n*-επτάνιου των 10 mL απαιτούνται ώστε η ποσότητα του στεατικού οξέος που παραμένει στη στοιβάδα του οξικού οξέος να είναι λιγότερο από το 0.5% της αρχικής του τιμής;

Απάντ. 3

14.41. Μια μέθοδος καθαρισμού της πενικιλίνης είναι η εκχύλιση. Ο συντελεστής κατανομής της πενικιλίνης *G* μεταξύ ισοπροπυλικού αιθέρα και υδατικού φωσφορικού μέσου είναι 0.34 (μικρότερη διαλυτότητα στον αιθέρα). Ο αντίστοιχος λόγος για την πενικιλίνη *F* είναι 0.68. Ένα παρασκεύασμα πενικιλίνης *G* περιέχει 10.0% πενικιλίνη *F* με τη μορφή πρόσμιξης. (α) Αν γίνει εκχύλιση ενός υδατικού φωσφορικού διαλύματος από αυτό το παρασκεύασμα με ίσο όγκο ισοπροπυλικού αιθέρα, ποια θα είναι η % ανάκτηση της αρχικής πενικιλίνης *G* στην υδατική φάση που απομένει μετά από μία εκχύλιση και ποια θα είναι η % περιεκτικότητα της πρόσμιξης σε αυτό το προϊόν; (β) Υπολογίστε τις ίδιες ποσότητες για το προϊόν που απομένει στην υδατική φάση μετά από δεύτερη εκχύλιση με ίση ποσότητα αιθέρα.

Απάντ. (α) 75% ανάκτηση, 8.1% πρόσμιξη, (β) 56% ανάκτηση, 6.6% πρόσμιξη