

1^η Άσκηση.

Ποιες από τις παρακάτω προτάσεις είναι σωστές και ποιες λανθασμένες; Σε κάθε περίπτωση, να δοθεί μια σύντομη αιτιολόγηση της επιλογής σας.

a/a	Πρόταση	Σωστό	Λάθος
1	Ένας υποκαταστάτης είναι βάση κατά Lewis.		
2	Ο αριθμός ένταξης του κοβαλτίου στο σύμπλοκο ιόν $[\text{CoCl}_4(\text{en})]^-$ είναι 5.		
3	Στα επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα των μετάλλων μεταπτώσεως ο υβριδισμός των ατομικών τροχιακών είναι dsp^2 .		
4	Το Mn^{2+} μπορεί να σχηματίζει οκταεδρικά σύμπλοκα υψηλού ή χαμηλού spin.		
5	Η θεωρία του δεσμού σθένους εξηγεί τις μαγνητικές ιδιότητες όχι όμως και το χρώμα των συμπλόκων.		
6	Από υδατικό διάλυμα που περιέχει 1 mol του συμπλόκου $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, με περίσσεια διαλύματος AgNO_3 καταβυθίζονται 142,4 g AgCl .		
7	Το σύμπλοκο ιόν $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ απορροφά σε μεγαλύτερο μήκος κύματος από το $[\text{CoI}_4]^{2-}$.		
8	Το φλεβικό αίμα περιέχει διαμαγνητικό σύμπλοκο του Fe^{2+} .		

Απάντηση

a/a	Πρόταση	Σωστό	Λάθος
1	Ένας υποκαταστάτης είναι βάση κατά Lewis. Σωστό. Ένα μόριο ή ιόν δρά ως υποκαταστάτης, εάν έχει και μπορεί να διαθέσει ζεύγος ηλεκτρονίων.	✓	
2	Ο αριθμός ένταξης του κοβαλτίου στο σύμπλοκο ιόν $[\text{CoCl}_4(\text{en})]^-$ είναι 5. Λάθος. Ο υποκαταστάτης (en) είναι διδοντικός υποκαταστάτης, άρα καταλαμβάνει δύο θέσεις ένταξης και κάθε Cl^- καταλαμβάνει μία θέση ένταξης. Συνεπώς, ο αριθμός ένταξης είναι 6.		✓
3	Στα επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα των μετάλλων μεταπτώσεως ο υβριδισμός των ατομικών τροχιακών είναι dsp^2 . Σωστό.	✓	
4	Το Mn^{2+} μπορεί να σχηματίζει οκταεδρικά σύμπλοκα υψηλού ή χαμηλού spin. Σωστό. Το Mn^{2+} έχει ηλεκτρονιακή δομή $[\text{Ar}]3d^5$, και ανάλογα με τη θέση του υποκαταστάτη στην φασματοχημική σειρά, μπορεί να σχηματίζει σύμπλοκα υψηλού ή χαμηλού spin.	✓	
5	Η θεωρία του δεσμού σθένους εξηγεί τις μαγνητικές ιδιότητες όχι όμως και το χρώμα των συμπλόκων. Σωστό. Πράγματι, εξηγεί τις μαγνητικές ιδιότητες, όχι όμως το χρώμα των συμπλόκων, που εξηγείται ικανοποιητικά με τη θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου.	✓	
6	Από υδατικό διάλυμα που περιέχει 1 mol του συμπλόκου $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, με περίσσεια διαλύματος AgNO_3 καταβυθίζονται 142,4 g AgCl . Λάθος. Η κατεργασία του διαλύματος του συμπλόκου με την περίσσεια του διαλύματος του νιτρικού αργύρου δίνει :	✓	



Παρατηρούμε ότι από 1 mol συμπλόκου καταβυθίζονται 2 mol **AgCl**. Επειδή η γραμμομοριακή μάζα του χλωριούχου αργύρου είναι **143.25 g/mol**, έπεται ότι από 1 mol του συμπλόκου θα πρέπει να καταβυθισθούν

$$2 \times 143.25 = 286.5 \text{ g και όχι } 142.4 \text{ g.}$$

Το σύμπλοκο ιόν $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ απορροφά σε μεγαλύτερο μήκος κύματος από το $[\text{CoI}_4]^{2-}$.

- 7 **Λάθος.** Το σύμπλοκο $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ έχει αριθμό εντάξης 6 άρα είναι οκταεδρικό, ενώ το $[\text{CoI}_4]^{2-}$ έχει αριθμό εντάξης 4 και επομένως είναι τετραεδρικό. Γνωρίζουμε ότι η Δ_o είναι πολύ μεγαλύτερη της Δ_t και επειδή $\Delta = h\nu$, το αντίστοιχο μήκος κύματος είναι μικρότερο για το $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Το φλεβικό αίμα περιέχει διαμαγνητικό σύμπλοκο του Fe^{2+} .

- 8 **Λάθος.** Η δεοξυαιμοσφαιρίνη που κυκλοφορεί στο φλεβικό αίμα είναι ένα οκταεδρικό σύμπλοκο του Fe^{2+} , παραμαγνητικό, υψηλού spin, με 4 μονήρη ηλεκτρόνια

2^η Άσκηση

Ένα σύμπλοκο του Co(III) σχηματίζεται από διάλυμα το οποίο περιέχει ιόντα βρωμίου και αιθυλενοδιαμίνης. Το σύμπλοκο έχει μοριακό βάρος 418,85, δεν εμφανίζει διπολική ροπή και είναι διαμαγνητικό. Προσθήκη περίσσειας ιόντων αργύρου σε 83,77 g υδατικού διαλύματος του συμπλόκου, που άγει το ηλεκτρικό ρεύμα, οδηγεί σε σχηματισμό 37,55 g υποκίτρινου ιζήματος. Να γράψετε τον μοριακό τύπο του συμπλόκου και να προσδιορίσετε τον υβριδισμό του κεντρικού ιόντος.

Απάντηση

Έστω ότι ο μοριακός τύπος της ένωσης είναι: $[\text{CoBr}_x(\text{en})_y]$.

Επειδή το διάλυμα του συμπλόκου άγει το ηλεκτρικό ρεύμα συμπεραίνεται ότι το **σύμπλοκο δεν είναι ουδέτερο**. Ο σχηματισμός υποκίτρινου ιζήματος, AgBr , με προσθήκη ιόντων Ag^+ , σημαίνει ότι **ένα τουλάχιστον άτομο Br βρίσκεται στην εξωτερική σφαίρα του συμπλόκου**.

Δεδομένου ότι 83,77 g αντιστοιχούν σε $83,77 / 418,85 = 0,2$ mole συμπλόκου, καθώς επίσης 37,55 g αντιστοιχούν σε $37,55 / 187,772 = 0,2$ mole AgBr , σημαίνει ότι ένα mole Ag^+ απαιτεί ένα mole Br^- , δηλ. **ένα άτομο Br βρίσκεται στην εξωτερική σφαίρα του συμπλόκου**.

Τα μόρια της αιθυλενοδιαμίνης είναι αφόρτιστα και διδοντικοί υποκαταστάτες ενώ τα ενώ τα ιόντα Br έχουν φορτίο ίσο με -1 και είναι μονοδοντικοί υποκαταστάτες. Από το μη μηδενικό φορτίο του συμπλόκου συνάγεται ότι ο αριθμός των μορίων της αιθυλενοδιαμίνης μπορεί να είναι $y = 1$ ή 2, και των ιόντων Br, $x = 4$ ή 2, αντίστοιχα.

Από το μοριακό βάρος του συμπλόκου υπολογίζονται οι αριθμοί x και y :

$$\text{Για } y = 1: +(1 \times 58,93) + (x \times 79,904) + (1 \times 60,103) = 418,85 \Leftrightarrow \underline{x = 3,75}$$

$$\text{Για } y = 2: +(1 \times 58,93) + (x \times 79,904) + (2 \times 60,103) = 418,85 \Leftrightarrow \underline{x = 3,00}$$

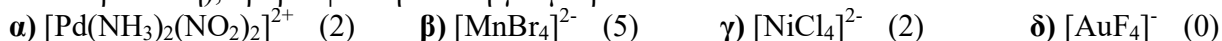
Είναι προφανές ότι μόνο η πρώτη περίπτωση είναι άτοπη, συνεπώς $x = 3,00$ και $y = 2$.

Συνεπώς, ο μοριακός τύπος της ένωσης είναι: $[\text{CoBr}_3(\text{en})_2]$, ενώ του συμπλόκου είναι: $[\text{CoBr}_2(\text{en})_2]^+$

Από τον τύπο φαίνεται ότι ο αριθμός ένταξης του Co(III) είναι 6. Όταν ο αριθμός ένταξης είναι 6 τότε τα σύμπλοκα ιόντα έχουν οκταεδρική γεωμετρία, αλλά μπορεί να είναι υψηλού ή χαμηλού spin. Το γεγονός ότι το σύμπλοκο είναι διαμαγνητικό, σημαίνει ότι πρόκειται για σύμπλοκο χαμηλού spin, δηλ. έχει γίνει σύζευξη. Συνεπώς ο υβριδισμός του κεντρικού ιόντος είναι d^2sp^3 .

3^η Άσκηση

Βρείτε την κατανομή των d ηλεκτρονίων στα σύμπλοκα ιόντα που ακολουθούν, χρησιμοποιώντας τη θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου. Κάθε ιόν είναι είτε τετραεδρικό ή επίπεδο τετραγωνικό. Βάσει του αριθμού των ασύζευκτων ηλεκτρονίων (που δίνεται σε παρένθεση), προβλέψτε τη σωστή γεωμετρία.

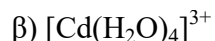


Απάντηση

Σύμπλοκο	M^+	Ηλεκτρ. δομή του M^+	Αρ. ασύζ. e^-	Διάγραμμα κρυσταλλικού πεδίου		Γεωμετρία
				χαμηλού spin	υψηλού spin	
α) $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]^{2+}$	Pd^{2+}	$[\text{Kr}]4d^8$	2			Αφού έχει 2 ασύζ. e^- , μη συζευξη, υψηλού spin, τετραεδρικό
αν θεωρήσουμε το NO_2 υποκαταστάτη με φορτίο = -1	Pd^{4+}	$[\text{Kr}]4d^6$	2			Αφού έχει 2 ασύζ. e^- , μερική συζευξη, χαμηλού spin, επίπεδο τετραγωνικό
β) $[\text{MnBr}_4]^{2-}$	Mn^{2+}	$[\text{Ar}]3d^5$	5			Αφού έχει 5 ασύζ. e^- , μη συζευξη, υψηλού spin, τετραεδρικό
γ) $[\text{NiCl}_4]^{2-}$	Ni^{2+}	$[\text{Ar}]3d^8$	2			Αφού έχει 2 ασύζ. e^- , μη συζευξη, υψηλού spin, τετραεδρικό
δ) $[\text{AuF}_4]^-$	Au^{3+}	$[\text{Xe}]5d^8$	0			Αφού δεν έχει ασύζ. e^- , συζευξη, χαμηλού spin, επίπεδο τετραγωνικό

4^η Άσκηση

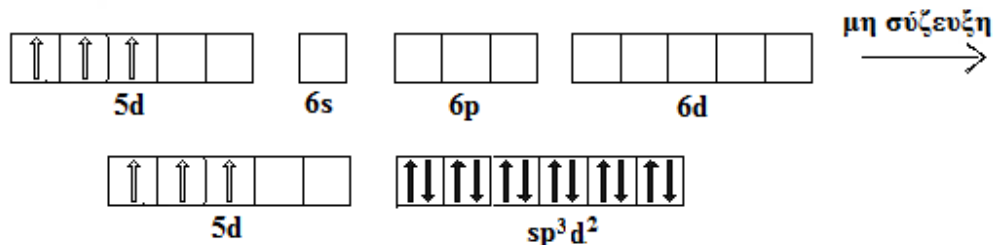
Περιγράψτε με βάση τη θεωρία του δεσμού σθένους και τη φασματοχημική σειρά των υποκαταστατών τα παρακάτω σύμπλοκα, θεωρώντας το H₂O υποκαταστάτη ασθενούς πεδίου.



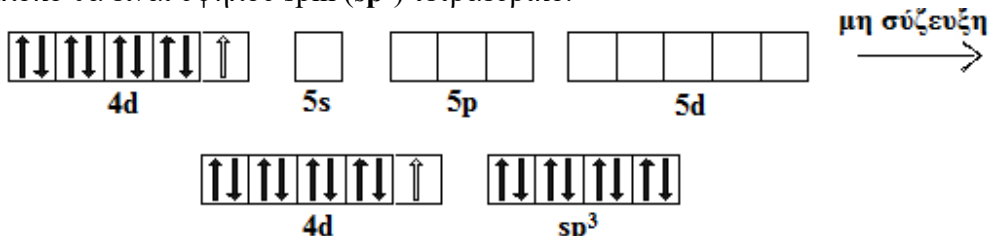
Απάντηση

Ενώ για τα ιόντα με d¹-d³ και από d⁸ και πάνω έχουμε πάντα διαμόρφωση «υψηλού spin» για τα ιόντα με d⁴-d⁷ υπάρχει η πιθανότητα «χαμηλού spin» ηλεκτρονικών διαμορφώσεων.

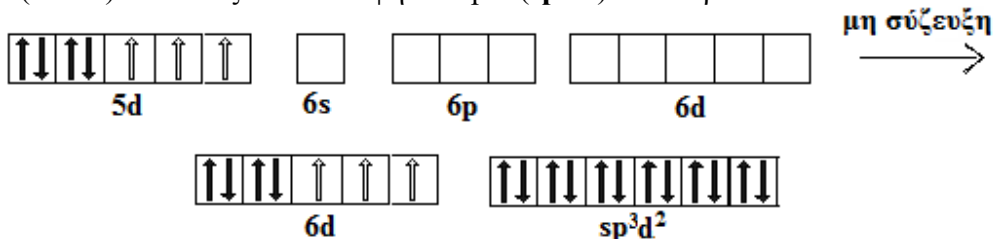
α) [WCl₆]³⁻ W³⁺: [Xe]5d³ δεν υπάρχει η πιθανότητα να είναι χαμηλού spin. Συνεπώς το σύμπλοκο θα είναι υψηλού spin (sp³d²) οκταεδρικό.



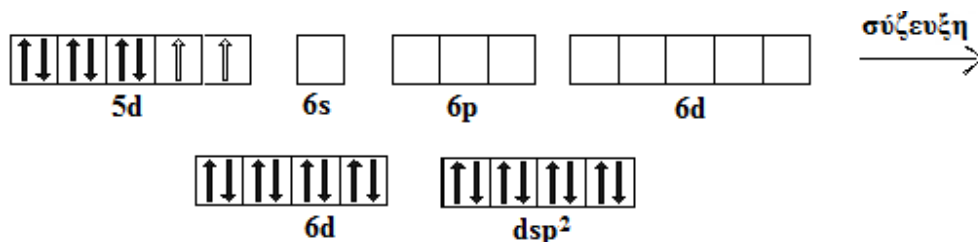
β) [Cd(H₂O)₄]³⁺ Cd³⁺: [Kr]4d⁹ δεν υπάρχει η πιθανότητα να είναι χαμηλού spin, σύμπλοκο θα είναι υψηλού spin (sp³) τετραεδρικό.



γ) [Ir(CO)₆]²⁺ Ir²⁺: [Xe]5d⁷ υπάρχει η πιθανότητα να είναι χαμηλού spin. Επίσης ο υποκατάστατης (CO) είναι ισχυρού πεδίου και συνηγορεί ώστε το σύμπλοκο να είναι χαμηλού spin και παραμαγνητικό. Όμως ο υβριδισμός του Ir²⁺ ως χαμηλού spin θα ήταν dsp³d (άτοπο) συνεπώς θα είναι υψηλού spin (sp³d²) οκταεδρικό.



δ) [Pt(CN)₄]²⁻ Pt²⁺: [Xe]5d⁸ υπάρχει η πιθανότητα να είναι χαμηλού spin. Επίσης ο υποκατάστατης (CN⁻) είναι ισχυρού πεδίου και συνηγορεί ώστε το σύμπλοκο να είναι χαμηλού spin και παραμαγνητικό. Συνεπώς το σύμπλοκο θα είναι χαμηλού spin (dsp²) επίπεδο τετραγωνικό.



5^η Άσκηση

Για κάθε μια από τις ακόλουθες ενώσεις ένταξης, α) βρείτε τον αριθμό οξείδωσης και τον αριθμό ένταξης του μετάλλου μετάπτωσης, β) γράψτε τα ενεργειακά διαγράμματα με βάση τη θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου και καταναείμετε τα d ηλεκτρόνια στα τροχιακά, γ) σε ποιες περιπτώσεις το σύμπλοκο είναι υψηλού ή χαμηλού spin, δ) βρείτε τον αριθμό των ασύζευκτων ηλεκτρονίων και υπολογίστε τη μαγνητική του ροπή, μ , σε μαγνητόνες του Bohr (BM). Δίνεται $\mu = \sqrt{n(n+2)}$, όπου n ο αριθμός των ασύζευκτων ηλεκτρονίων.

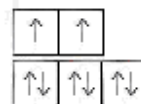
- i) $(\text{NH}_4)[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$ ii) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$
 iii) $\text{K}_4[\text{Os}(\text{CN})_6]$ iv) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$

Απάντηση

i) Το σύμπλοκο είναι το: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Συνεπώς ο Α.Ο. του Cr είναι +3 και ο αριθμός ένταξης 6. Στην περίπτωση του χρωμίου έχουμε: $\text{Cr}:[\text{Ar}]4s^13d^5$. Δεδομένου ότι το σύμπλοκο είναι οκταεδρικό (με έξι υποκαταστάτες) το διάγραμμα τροχιακών θα δείχνει τρία χαμηλότερα (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) και δυο υψηλότερα ενεργειακά τροχιακά (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$). Όμως το $\text{Cr}^{3+}:[\text{Ar}]3d^3$ είναι της μορφής d^3 και θα είναι **υψηλού spin** με τρία ασύζευκτα ηλεκτρόνια.



ii) Το σύμπλοκο είναι το: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. Ο Α.Ο. του Ni είναι +2 και ο αριθμός ένταξης 6. Στην περίπτωση του νικελίου έχουμε: $\text{Ni}:[\text{Ar}]4s^23d^8$. Δεδομένου ότι το σύμπλοκο είναι οκταεδρικό (με έξι υποκαταστάτες) το διάγραμμα τροχιακών θα δείχνει τρία χαμηλότερα (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) και δυο υψηλότερα ενεργειακά τροχιακά (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$). Όμως το $\text{Ni}^{2+}:[\text{Ar}]3d^8$ είναι της μορφής d^8 και θα είναι σύμφωνα με την εκφώνηση **υψηλού spin** με δύο ασύζευκτα ηλεκτρόνια.

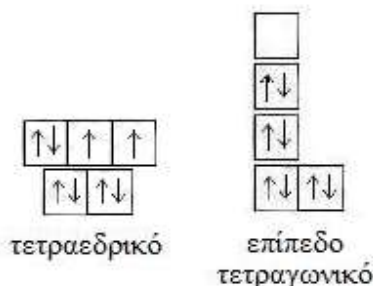


iii) Το σύμπλοκο είναι το: $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$. Ο Α.Ο. του Os είναι +2 και ο αριθμός ένταξης 6. Στην περίπτωση του οσμίου έχουμε: $\text{Os}:[\text{Xe}]6s^24f^{14}5d^6$. Δεδομένου ότι το σύμπλοκο είναι οκταεδρικό (με έξι υποκαταστάτες) το διάγραμμα τροχιακών θα δείχνει τρία χαμηλότερα (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) και δυο υψηλότερα ενεργειακά τροχιακά (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$).

Όμως το $\text{Os}^{2+}:[\text{Xe}]5d^6$ είναι της μορφής d^6 και, δεδομένου ότι ο υποκαταστάτης είναι ισχυρού πεδίου, θα είναι **χαμηλού spin** χωρίς ασύζευκτα ηλεκτρόνια.



iv) Το σύμπλοκο είναι το: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Ο Α.Ο. του Pt είναι +2 και ο αριθμός ένταξης 4. Στην περίπτωση του λευκοχρύσου έχουμε: $\text{Pt}:[\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^9$. Όμως ο $\text{Pt}^{2+}:[\text{Xe}]5d^8$ είναι της μορφής d^8 . Ελλείπει άλλων δεδομένων οφείλουμε να δώσουμε και τα δύο πιθανά διαγράμματα. Έχει βρεθεί πειραματικά ότι τα σύμπλοκα του Pt^{2+} είναι επίπεδα τετραγωνικά και συνεπώς ο υβριδισμός του κεντρικού ατόμου τους είναι dsp^2 . Τα σύμπλοκα αυτά είναι **χαμηλού spin** χωρίς ασύζευκτα ηλεκτρόνια, διότι έτσι είναι εφικτός ο υβριδισμός dsp^2 .



Ανακεφαλαιώνοντας έχουμε:

Σύμπλοκο	Α.Ο.	Α.Ε.	Διάγραμμα τροχιακών	Ασύζ. ηλεκτρ.	μ (BM)
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	+3	6		3	3.87
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	+2	6		2	2.83
$[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$	+2	6		0	0
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	+2	4		0	0

6^η Άσκηση

Εάν σε υδατικό διάλυμα νιτρικού ψευδαργύρου προσθέσουμε πυκνό διάλυμα αμμωνίας προκύπτει άχρωμο διάλυμα που περιέχει το σύμπλοκο ιόν $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Ποια από τις παρακάτω προτάσεις εξηγεί γιατί το διάλυμα είναι άχρωμο.

(α) Το Zn^{2+} δεν έχει d ηλεκτρόνια, άρα δεν μπορούν να πραγματοποιηθούν ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις μεταξύ των διαχωρισμένων d τροχιακών.

(β) Το Zn^{2+} δεν έχει $4s$ ηλεκτρόνια, όμως ένα $3d$ ηλεκτρόνιο δεν μπορεί να μεταπηδήσει στο κενό $4s$ τροχιακό.

(γ) Τα $3d$ τροχιακά του Zn^{2+} είναι πλήρη, άρα ένα ηλεκτρόνιο δεν μπορεί να πραγματοποιήσει μετάπτωση στα διαχωρισμένα $3d$ τροχιακά.

(δ) Το Zn^{2+} δεν έχει ασύζευκτα ηλεκτρόνια τα οποία είναι απαραίτητα για την πραγματοποίηση ηλεκτρονιακής μετάπτωσης μεταξύ των διαχωρισμένων $3d$ τροχιακών.

(ε) Το σύμπλοκο ιόν απορροφά μπλε φως και εμφανίζεται άχρωμο.

Για κάθε πρόταση, δώστε μια σύντομη αιτιολόγηση της απάντησής σας.

Απάντηση

Η συνθήκη για να εμφανίσει χρώμα ένα σύμπλοκο μεταβατικού μετάλλου είναι η ύπαρξη ηλεκτρονίων σε μη πλήρη d τροχιακά. Με βάση αυτή τη συνθήκη μπορούμε να εξετάσουμε τις προτάσεις (α) – (ε) για να βρούμε ποια εξηγεί το γεγονός ότι το διάλυμα είναι άχρωμο. Η ηλεκτρονική δομή του Zn^{2+} είναι: $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$.

(α) **Λάθος.** Το Zn^{2+} έχει 10 ηλεκτρόνια στα $3d$ τροχιακά και επομένως δεν υπάρχει κενό d τροχιακό.

(β) **Λάθος.** Το Zn^{2+} πράγματι δεν έχει $4s$ ηλεκτρόνια. Έτσι ένα $3d$ ηλεκτρόνιο μπορεί να μεταπηδήσει στο κενό $4s$ τροχιακό, η ενέργεια όμως που απαιτείται είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια ενός φωτονίου με μήκος κύματος στην ορατή περιοχή. Έτσι η συγκεκριμένη ηλεκτρονική μετάπτωση δεν συνοδεύεται από την εμφάνιση χρώματος.

(γ) **Σωστό.** Δεδομένου ότι στο Zn^{2+} τα $3d$ τροχιακά είναι πλήρη, η πραγματοποίηση ηλεκτρονιακού άλματος στα διαχωρισμένα d τροχιακά είναι αδύνατη, άρα και η εμφάνιση χρώματος.

(δ) **Λάθος.** Η ύπαρξη ασύζευκτων ηλεκτρονίων δεν είναι απαραίτητη για την πραγματοποίηση ηλεκτρονιακού άλματος μεταξύ των διαχωρισμένων d τροχιακών.

(ε) **Λάθος.** Εάν το σύμπλοκο απορροφούσε στη μπλε περιοχή, θα εμφανιζόταν με το συμπληρωματικό χρώμα του μπλε, δηλαδή το πορτοκαλί.

Άρα, η πρόταση που εξηγεί τη μη εμφάνιση χρώματος είναι η (γ).

7^η Άσκηση

Να υπολογισθεί η μοριακή διάμετρος, d , του αργού στους 300 K αν είναι γνωστά στις ίδιες συνθήκες: α) Ο συντελεστής ιξώδους, $\eta = 2,278 \cdot 10^{-5}$ Pa s, ή β) Ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας, $\kappa = 0,01784$ W m⁻¹ K⁻¹

Υπόδειξη: Συγκρίνετε τα αποτελέσματα σας χρησιμοποιώντας τόσο την απλή κινητική θεωρία όσο και τη θεωρία των σκληρών σφαιρών.

Απάντηση

α) Η εξίσωση που δίνει το συντελεστή ιξώδους είναι η ακόλουθη:

$$\eta = \frac{2}{3\pi} \frac{1}{d^2} \left(\frac{k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} m$$

Λύνοντας ως προς d έχουμε: $d = \left(\frac{2}{3\eta} \right)^{1/2} (M k_B T / N_A \pi^3)^{1/4}$

Και αντικαθιστώντας προκύπτει:

$$d = \left(\frac{2}{3 \times 2270 \times 10^{-7}} \right)^{1/2} (39,944 \times 1,3805 \times 10^{-16} \times 300 / 6,023^{23} \times \pi^3)^{1/4} = 2,95 \times 10^{-10} \text{ m}$$

β) Μετατρέποντας τη σχέση που συνδέει τη μοριακή διάμετρο, d , και το συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας, κ , υπολογίζουμε τη d :

$$\kappa = \frac{1}{3\sqrt{2}\pi d^2} \frac{1}{N_A} \langle u \rangle C_v = \frac{2}{3\pi} \frac{1}{d^2} \left(\frac{k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{C_v}{N_A} \Leftrightarrow$$

$$d^2 = \frac{2}{3\pi\kappa} \left(\frac{k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{C_v}{N_A} = \frac{2}{3\pi\kappa} \left(\frac{k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} k_B \Leftrightarrow$$

$$d = \sqrt{\frac{2}{3\kappa}} \left(\frac{k_B^3 T^2}{\pi^3 m} \right)^{1/4} = \sqrt{\frac{2}{3\kappa}} \left(\frac{k_B^3 T^2}{\pi^3 m} \right)^{1/4} = \sqrt{\frac{2}{3\kappa}} \left(\frac{k_B^3 T^2}{\pi^3 \frac{M}{N_A}} \right)^{1/4} \Leftrightarrow$$

για ένα μόριο Ar θα έχουμε

$$d = \sqrt{\frac{2}{3\kappa}} \left(\frac{k_B^3 T^2 N_A}{\pi^3 M} \right)^{1/4} = \sqrt{\frac{2}{3 \cdot 0,01784}} \left(\frac{(1,381 \cdot 10^{-23})^3 (300) \cdot (6,023 \cdot 10^{23})}{\pi^3 (0,039948)} \right)^{1/4} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow d = 1,86 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Παρατηρούμε την απόκλιση μεταξύ των δύο τιμών που υπολογίζονται από το ιξώδες και τη θερμική αγωγιμότητα, αντίστοιχα.

Αντίθετα σύμφωνα με το μοντέλο των σκληρών σφαιρών

α) Ο συντελεστής ιξώδους ενός αερίου δίνεται από τη σχέση:

$$n = \frac{5}{16d^2} \left(\frac{kT}{\pi m} \right)^{1/2} m \Leftrightarrow d^2 = \frac{5}{16n} \left(\frac{kTm}{\pi} \right)^{1/2} \Leftrightarrow$$

$$d^2 = \frac{5}{16 \cdot 2,278 \cdot 10^{-5}} \left(\frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300 \cdot 6,63 \cdot 10^{-26}}{3,14} \right)^{1/2} \Leftrightarrow$$

$$d = 3,58 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

β) Ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας ενός αερίου δίνεται από τη σχέση:

$$\kappa = \frac{25}{32 \cdot d^2} \cdot \left(\frac{kT}{\pi m} \right)^{1/2} \cdot \frac{C_v}{N_A}$$

Το Αr είναι μονοατομικό στοιχείο οπότε: $C_v = \frac{3R}{2}$. Επίσης: $k = \frac{R}{N_A}$. Από τις

παραπάνω σχέσεις έχουμε:

$$d^2 = \frac{25}{32 \cdot \kappa} \cdot \left(\frac{kT}{\pi m} \right)^{1/2} \cdot \frac{3R}{2N_A} = \frac{25}{32 \cdot 0,01784} \cdot \left(\frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{3,14 \cdot 6,63 \cdot 10^{-26}} \right)^{1/2} \cdot \frac{3}{2} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \Leftrightarrow$$

$$d = 3,58 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Παρατηρούμε την ταύτιση μεταξύ των δύο τιμών σύμφωνα με το μοντέλο των σκληρών σφαιρών.

8^η Άσκηση

α) Ο ρυθμός διαπίδυσης ενός αερίου X είναι ίσος με $4,73 \times 10^{-4} \text{ mol s}^{-1}$. Ο ρυθμός διαπίδυσης του μεθανίου, $\text{CH}_{4(g)}$, μέσω της ίδιας οπής και υπό τις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης είναι $1,43 \times 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}$. Να υπολογισθεί η γραμμομοριακή μάζα του αερίου X.

β) Ένα κυβικό δοχείο με ακμή 0,1 m είναι γεμάτο με βενζόλιο. Η επάνω επιφάνειά του βρίσκεται στους 25°C ενώ η κάτω στους 15°C . Να υπολογισθεί το ποσό της θερμότητας που ρέει διαμέσου του βενζολίου ανά ώρα μετά την αποκατάσταση σταθερής κατάστασης. Αγνοείτε οποιαδήποτε μετατροπή. Δίνεται ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας του βενζολίου $\kappa = 0,151 \text{ J m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ο οποίος θεωρείται σταθερός για το εύρος των θερμοκρασιών της άσκησης.

Απάντηση

α) Η εξίσωση που δίνει το ρυθμό διαπίδυσης ενός αερίου είναι η ακόλουθη:

$$\text{Ρυθμός διαπίδυσης} = A_0 Z_w = \frac{PA_0}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

Γράφοντας την ανωτέρω εξίσωση για το μεθάνιο και το άγνωστο αέριο X και διαιρώντας κατά μέλη έχουμε:

$$\frac{\text{ρυθμός διαπίδυσης X}}{\text{ρυθμός διαπίδυσης CH}_4} = \frac{\sqrt{MB_{\text{CH}_4}}}{\sqrt{MB_X}}$$

Λύνοντας ως προς MB_X και αντικαθιστώντας έχουμε:

$$\sqrt{MB_X} = \frac{1,43 \times 10^{-3} \times \sqrt{16}}{4,73 \times 10^{-4}} = 12,093$$

$$\text{Άρα } MB_X = 12,093^2 = 146,24 \text{ g/mol}$$

β) Η θερμική αγωγιμότητα του καθαρού βενζολίου στους 25°C και σε πίεση 1 atm, είναι ίση με $0,151 \text{ J m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Θεωρώντας ότι η βαθμιαία μεταβολή της θερμοκρασίας, χρησιμοποιώντας μια μέση τιμή της μεταβολής αντικαθιστώντας τη διαφορική μεταβολή dT/dz με το λόγο των πεπερασμένων διαφορών $\Delta T/\Delta z$, είναι:

$$\frac{dT}{dz} \approx \frac{\Delta T}{\Delta z} = \frac{10 \text{ K}}{0,100 \text{ m}} = 100 \text{ K m}^{-1}$$

Σε κατάσταση σταθερής κατάστασης, η βαθμιαία μεταβολή της θερμοκρασίας, πρέπει να είναι ομοιόμορφη σε ένα σύστημα με ομοιόμορφη θερμική αγωγιμότητα και διατομή, και η βαθμιαία μεταβολή σε κάθε σημείο πρέπει να ισούται με τη μέση βαθμιαία μεταβολή. Αν η βαθμιαία μεταβολή της θερμοκρασίας σε ένα τέτοιο ομοιόμορφο σύστημα δεν ήταν ομοιόμορφη, θα είχαμε συσσώρευση θερμότητας σε κάποια περιοχή και δε θα ίσχυε η παραδοχή σταθερής κατάστασης. Εφαρμογή του νόμου Fourier δίνει το ζητούμενο αποτέλεσμα:

$$q_z = -k \frac{\Delta T}{\Delta z} = -(0,151 \text{ J m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1})(100 \text{ K m}^{-1}) = -15,1 \text{ J m}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Το εμβαδό της διατομής είναι $0,0100 \text{ m}^2$, και συνεπώς το συνολικό ποσό θερμότητας που ρέει σε 1 h, είναι: $(15,1 \text{ J m}^{-2} \text{ s}^{-1})(0,0100 \text{ m}^2)(3600 \text{ s}) = 544 \text{ J}$

Άσκηση 9^η

α) Υπολογίστε το λόγο (i) των μέσων ταχυτήτων και (ii) των μέσων κινητικών ενεργειών των ατόμων He και Hg στους 25 °C

β) Μια επιφάνεια με διαστάσεις 3,5 mm x 4,0 mm εκτίθεται σε αέριο ήλιο, σε πίεση 111 Pa και θερμοκρασία 1500 K. Πόσες συγκρούσεις πραγματοποιούνται από τα άτομα του ηλίου στην επιφάνεια σε χρόνο 10 s;

Απάντηση

α)

i) Η μέση ταχύτητα δίνεται από τη σχέση: $\langle u \rangle = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2}$

$$\text{συνεπώς } \frac{\langle u \rangle_{(\text{He})}}{\langle u \rangle_{(\text{Hg})}} = \left(\frac{M_{(\text{Hg})}}{M_{(\text{He})}} \right)^{1/2} = \left(\frac{200,59}{4,003} \right)^{1/2} = 7,079$$

ii) Η μέση κινητική ενέργεια δίνεται από τη σχέση $\frac{1}{2} m \langle u^2 \rangle$ όπου $\langle u^2 \rangle$ είναι ίση με:

$$\langle u^2 \rangle = \left(\frac{3k_B T}{m} \right)^{1/2}. \quad \text{Άρα η μέση κινητική ενέργεια είναι ίση με}$$

$\frac{1}{2} m \langle u^2 \rangle = \frac{1}{2} m \left(\frac{3k_B T}{m} \right)^{1/2} = 3k_B T$. Από το αποτέλεσμα προκύπτει πως είναι ανεξάρτητη από τη μάζα και συνεπώς ο λόγος των μέσων κινητικών ενεργειών του He και του Hg είναι ίσος με 1.

β)

Ο αριθμός των συγκρούσεων με μια επιφάνεια σε χρόνο t δίνεται από τη σχέση $Z_W A t$

$$\text{όπου το } Z_W \text{ είναι ίσο με: } Z_W = \frac{P}{(2\pi m k_B T)^{1/2}}$$

Άρα έχουμε:

$$\text{αριθμός συγκρούσεων} = Z_W A t = \frac{P A t}{(2\pi m k_B T)^{1/2}} =$$

$$\frac{(111 \text{ Pa}) \times (3,5 \times 10^{-3} \text{ m}) \times (4,0 \times 10^{-3} \text{ m}) \times (10 \text{ s})}{[(2\pi) \times (4,00 \text{ u}) \times (1,6605 \times 10^{-27} \text{ kg u}^{-1}) \times (1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}) \times (1500 \text{ K})]^{1/2}} = 5,29 \times 10^{20}$$

10^η Άσκηση

Ο συντελεστής ιξώδους του Ne στους 298 K και σε πίεση 1 atm είναι $\eta (Ne) = 32 \mu Pa \cdot s$ ($1 \mu Pa \cdot s = 10^{-6} kg \cdot m^{-1} s^{-1}$). Υπολογίστε i) το συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας, κ , και ii) το συντελεστή αυτοδιάχυσης του Ne, D , στις προαναφερθείσες πειραματικές συνθήκες, στο διεθνές σύστημα μονάδων (S.I.). Βασιστείτε στις παρακάτω σχέσεις:

$\kappa = \frac{1}{2} \frac{N^*}{N_A} C_V \langle u \rangle l$, $n = \frac{1}{2} N^* m \langle u \rangle l$ και $D = \frac{1}{2} \langle u \rangle l$, όπου: l είναι η μέση ελεύθερη διαδρομή, N^* ο αριθμός των μορίων ανά m^3 αερίου και $\langle u \rangle$ η μέση ταχύτητα.

Απάντηση

i) Θα πρέπει να βρεθεί η σχέση μεταξύ του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας και ιξώδους.

Είναι γνωστό ότι: $\kappa = \frac{1}{2} \frac{N^*}{N_A} C_V \langle u \rangle l$, ενώ $n = \frac{1}{2} N^* m \langle u \rangle l$, Συνεπώς:

$$\frac{\kappa}{n} = \frac{C_V}{N_A m} = \frac{C_V}{M} \Leftrightarrow \kappa = n \frac{C_V}{M} \Leftrightarrow$$

$$\kappa = 32 \cdot 10^{-6} \times \frac{\frac{3}{2} 8,314 J \cdot K^{-1} mol^{-1}}{20,18 \cdot 10^{-3}} \frac{kg \cdot m^{-1} s^{-1}}{kg \cdot mol^{-1}} \Leftrightarrow \kappa = 1,98 \cdot 10^{-2} J \cdot K^{-1} m^{-1} s^{-1}$$

$$\kappa = 1,98 \cdot 10^{-2} W \cdot K^{-1} m^{-1}$$

ii) Θα πρέπει να βρεθεί η σχέση μεταξύ του συντελεστή διάχυσης και του ιξώδους.

Είναι γνωστό ότι: $D = \frac{1}{2} \langle u \rangle l$, ενώ $n = \frac{1}{2} N^* m \langle u \rangle l$, Συνεπώς:

$$\frac{D}{n} = \frac{1}{N^* m} = \frac{k_B T}{Pm} \Leftrightarrow D = n \frac{N_A k_B T}{Pm N_A} = n \frac{RT}{PM} \Leftrightarrow$$

$$D = 32 \cdot 10^{-6} \times \frac{8,314 \cdot 298}{101325 \cdot 20,18 \cdot 10^{-3}} \frac{kg \cdot m^{-1} s^{-1} J K^{-1} mol^{-1} K}{J \cdot m \cdot kg \cdot mol^{-1}} \Leftrightarrow$$

$$D = 3,88 \cdot 10^{-5} m^2 \cdot s^{-1}$$