NÁMSGÖGN.IS

RAUNVÍSINDI

Efnafræði

2e



Efnafræði, 2. útgáfa

Námsgögn.is

NÁMSGÖGN

Efnafræði 2e

Bókin í heild

Efnisyfirlit

Formáli **11**

1 Grundvallarhugtök **19**

Inngangur 19
1.1 Efnafræði í samhengi 20
1.2 Hamir og flokkun efnis 25
1.3 Eðlis- og efnafræðilegir eiginleikar 35
1.4 Mælingar 39
1.5 Óvissa, réttleiki og nákvæmni mælinga 47
1.6 Stærðfræðileg meðhöndlun mæliniðurstaðna 57
Lykilhugtök 65
Lykiljöfnur 69
Samantekt 69
Æfingar 71

2 Atóm, sameindir og jónir **84**

Inngangur 84
2.1 Fyrstu hugmyndir atómkenningarinnar 85
2.2 Þróun atómkenningarinnar 91
2.3 Atómbygging og táknmál 97
2.4 Efnaformúlur 106
2.5 Lotukerfið 113
2.6 Jóna- og sameindasambönd 118
2.7 Nafnakerfi efna 127
Lykilhugtök 136
Lykiljöfnur 140
Samantekt 140
Æfingar 143

3 Samsetning efna og lausna **156**

Inngangur 156
3.1 Formúlumassi og mólhugtakið 157
3.2 Ákvörðun reynslu- og sameindaformúla 170
3.3 Mólstyrkur 179
3.4 Aðrar einingar fyrir styrk lausna 188
Lykilhugtök 194
Lykiljöfnur 196
Samantekt 196

Æfingar....197

4 Efnamagnfræði efnahvarfa....207

Inngangur....207
4.1 Ritun og stilling efnajafna....208
4.2 Flokkun efnahvarfa....215
4.3 Efnamagnfræði efnahvarfa....233
4.4 Heimtur efnahvarfa....239
4.5 Megindleg efnagreining....245
Lykilhugtök....253
Lykiljöfnur....257
Samantekt....257
Æfingar....258

5 Varmaefnafræði....276

Inngangur....276
5.1 Grunnatriði orku....277
5.2 Varmamælingar....288
5.3 Vermi....301
Lykilhugtök....320
Lykiljöfnur....323
Samantekt....323
Æfingar....324

6 Rafeindaskipan og lotubundnir eiginleikar frumefna....336

Inngangur....336
6.1 Rafsegulorka....337
6.2 Bohr-líkanið....352
6.3 Þróun skammtafræðinnar....357
6.4 Rafeindaskipan atóma (Rafeindahýsingar)....371
6.5 Lotubundnar breytingar á eiginleikum frumefna....382
Lykilhugtök....391
Lykiljöfnur....395
Samantekt....395
Æfingar....398

7 Efnatengi og sameindarúmfræði....407

Inngangur....407
7.1 Jónatengi....408
7.2 Samgild tengi....412
7.3 Lewis-tákn og byggingar....419
7.4 Formlegar hleðslur og rafeindaómun....433

7.5 Styrkur jóna- og samgildra tengja....438
7.6 Sameindabygging og skautun....446
Lykilhugtök....462
Lykiljöfnur....465
Samantekt....465
Æfingar....467

8 Ítarlegar kenningar um samgild tengi....486
Inngangur....486
8.1 Gildistengjakenningin....487
8.2 Blandaðar atómsvigrúm....492
8.3 Fjöltengi....504
8.4 Sameindasvigrúmakenningin....508
Lykilhugtök....524
Lykiljöfnur....526
Samantekt....526
Æfingar....527

9 Gastegundir....535
Inngangur....535
9.1 Gasþrýstingur....536
9.2 Tengsl þrýstings, rúmmáls, magns og hitastigs: Kjörgaslögmálið....547
9.3 Hvarffræði gastegunda, blandna og efnahvarfa....561
9.4 Útflæði og sveim gastegunda....576
9.5 Hreyfifræðikenning sameinda....582
9.6 Frávik frá kjörgashegðun....588
Lykilhugtök....592
Lykiljöfnur....595
Samantekt....595
Æfingar....597

10 Vökvar og föst efni....610
Inngangur....610
10.1 Millisameindakraftar....611
10.2 Eiginleikar vökva....624
10.3 Fasaskipti....631
10.4 Fasarit....643
10.5 Fast ástand efnis....651
10.6 Grindarbyggingar í kristölluðum föstum efnum....658
Lykilhugtök....678
Lykiljöfnur....682
Samantekt....683

Æfingar....684

11 Lausnir og kvoður....697

Inngangur....697
11.1 Upplausnarferlið....698
11.2 Raflausnir....703
11.3 Leysni....705
11.4 Samræmdir eiginleikar....716
11.5 Kvoður....738
Lykilhugtök....747
Lykiljöfnur....750
Samantekt....750
Æfingar....752

12 Hvarfahraðafræði....760

Inngangur....760
12.1 Hraði efnahvarfa....761
12.2 Þættir sem hafa áhrif á hvarfahraða....768
12.3 Hraðalögmál....771
12.4 Heildarhraðalögmál....780
12.5 Árekstrakenningin....792
12.6 Hvarfgangar....799
12.7 Hvatning....804
Lykilhugtök....813
Lykiljöfnur....815
Samantekt....815
Æfingar....817

13 Grundvallarhugtök jafnvægis....835

Inngangur....835
13.1 Efnajafnvægi....836
13.2 Jafnvægisfastar....839
13.3 Hliðrun jafnvægis: Lögmál Le Châteliers....850
13.4 Jafnvægisútreikningar....856
Lykilhugtök....865
Lykiljöfnur....866
Samantekt....866
Æfingar....867

14 Sýru-basa jafnvægi....881

Inngangur....881
14.1 Brønsted-Lowry sýrur og basar....882

14.2 pH og pOH....886
14.3 Hlutfallslegur styrkur sýra og basa....893
14.4 Vatnsrof salta....912
14.5 Fjölróteinda sýrur....919
14.6 Stuðpúðar....923
14.7 Sýru-basa títranir....931
Lykilhugtök....940
Lykiljöfnur....942
Samantekt....942
Æfingar....944

15 Jafnvægi annarra flokka efnahvarfa....958
Inngangur....958
15.1 Útfelling og upplausn....959
15.2 Lewis sýrur og basar....977
15.3 Tengd jafnvægi....981
Lykilhugtök....988
Lykiljöfnur....989
Samantekt....989
Æfingar....990

16 Varmafræði....1004
Inngangur....1004
16.1 Sjálfkrafa ferli....1005
16.2 Óreiða....1009
16.3 Annað og þriðja lögmál varmafræðinnar....1016
16.4 Frjáls orka....1021
Lykilhugtök....1035
Lykiljöfnur....1036
Samantekt....1037
Æfingar....1038

17 Rafefnafræði....1049
Inngangur....1049
17.1 Upprifjun á oxunar-afoxunarhvörfum....1050
17.2 Rafhlöður....1055
17.3 Rafskauts- og rafhlöðuspennur....1060
17.4 Spenna, frjáls orka og jafnvægi....1066
17.5 Rafhlöður og efnarafalar....1072
17.6 Tæring....1078
17.7 Rafgreining....1082
Lykilhugtök....1088

Lykiljöfnur....1090
Samantekt....1091
Æfingar....1093

18 Dæmigerðir málmar, hálfmálmar og málmleysingjar....1100
Inngangur....1100
18.1 Lotubundnir eiginleikar....1101
18.2 Tilvist og framleiðsla dæmigerðra málma....1112
18.3 Bygging og almennir eiginleikar hálfmálma....1117
18.4 Bygging og almennir eiginleikar málmleysingja....1126
18.5 Tilvist, framleiðsla og efnasambönd vetnis....1135
18.6 Tilvist, framleiðsla og eiginleikar karbónata....1144
18.7 Tilvist, framleiðsla og eiginleikar niturs....1146
18.8 Tilvist, framleiðsla og eiginleikar fosfórs....1152
18.9 Tilvist, framleiðsla og efnasambönd súrefnis....1155
18.10 Tilvist, framleiðsla og eiginleikar brennisteins....1174
18.11 Tilvist, framleiðsla og eiginleikar halógena....1176
18.12 Tilvist, framleiðsla og eiginleikar eðalgastegunda....1183
Lykilhugtök....1184
Samantekt....1187
Æfingar....1190

19 Hliðarmálmar og fléttuefnafræði....1203
Inngangur....1203
19.1 Tilvist, framleiðsla og eiginleikar hliðarmálma og efnasambanda þeirra....1204
19.2 Fléttuefnafræði hliðarmálma....1220
19.3 Litrófs- og seguleiginleikar fléttuefnasambanda....1237
Lykilhugtök....1247
Samantekt....1250
Æfingar....1251

20 Lífræn efnafræði....1258
Inngangur....1258
20.1 Kolvetni....1259
20.2 Alkóhól og eterar....1279
20.3 Aldehýð, ketón, karboxýlsýrur og esterar....1284
20.4 Amín og amíð....1290
Lykilhugtök....1300
Samantekt....1302
Æfingar....1303

21 Kjarnaefnafræði....1313
Inngangur....1313
21.1 Bygging og stöðugleiki kjarna....1314
21.2 Kjarnajöfnur....1322
21.3 Geislavirk hrörnun....1326
21.4 Umbreyting og kjarnorka....1340
21.5 Notkun geislasamsætna....1356
21.6 Líffræðileg áhrif geislunar....1361
Lykilhugtök....1370
Lykiljöfnur....1375
Samantekt....1375
Æfingar....1377

A | Lotukerfið....1387

B | Nauðsynleg stærðfræði....1388

C | Einingar og umreiknistuðlar....1396

D | Grunnfastar í eðlisfræði....1399

E | Eiginleikar vatns....1400

F | Samsetning sýra og basa á markaði....1405

G | Staðalvarmafræðilegir eiginleikar valinna efna....1406

H | Jónunarfastar daufra sýra....1420

I | Jónunarfastar daufra basa....1422

J | Leysnimargfeldi....1423

K | Myndunarfastar fléttujóna....1428

L | Staðalrafskautsmætti (hálfrafhlöðumætti)....1430

M | Helmingunartímar nokkurra geislasamsætna....1436

Svaralykill....1438
Kafli 1....1438
Kafli 2....1440
Kafli 3....1443
Kafli 4....1445
Kafli 5....1449
Kafli 6....1451
Kafli 7....1455

Kafli 8....1467
Kafli 9....1472
Kafli 10....1476
Kafli 11....1482
Kafli 12....1485
Kafli 13....1489
Kafli 14....1493
Kafli 15....1500
Kafli 16....1508
Kafli 17....1511
Kafli 18....1513
Kafli 19....1522
Kafli 20....1526
Kafli 21....1535

Atriðaskrá....1538

Formáli

Velkomin í Efnafræði 2e á Námsgögnum. Þetta er íslensk þýðing og staðfærsla Námsgagna á opnu námsefni frá OpenStax. Við birtum efnið á namsgogn.is til að gera vandað námsefni aðgengilegt íslenskum nemendum og kennurum án endurgjalds. Upprunalega bókin, Chemistry 2e, er áfram aðgengileg hjá OpenStax.

Um Námsgögn og OpenStax

OpenStax er hluti af Rice University, sem er 501(c)(3) sjálfseignarstofnun. Sem menntaverkefni er markmið okkar að bæta aðgengi að menntun og námi fyrir alla. Með samstarfi við góðgerðarsamtök og bandalagi okkar við önnur fyrirtæki á sviði námsefnis vinnum við að því að brjóta niður algengustu hindranir í námi, því við trúum því að allir eigi að geta haft aðgang að þekkingu.

Um upprunaefnið og þýðinguna

Leyfi og aðlögun

Chemistry 2e er gefin út undir Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0 (CC BY NC-SA) leyfi. Það þýðir að þú mátt dreifa efninu, endurblanda því og byggja á því í ófjárhagslegum tilgangi, svo framarlega sem þú vísar til OpenStax og höfunda efnisins og gefur allar afleiddar útgáfur út undir sama leyfi.

Fyrir myndefni sem er með opnu leyfi mega notendur eða stofnanir sem ekki starfa í hagnaðarskyni endurnýta myndefnið svo framarlega sem sama tilvísun er gefin til upprunalegs höfundar. (Fyrirtæki í atvinnuskyni ættu að hafa samband við OpenStax til að ræða endurnýtingarrétt og leyfi.) Til að hámarka læsileika og flæði efnis er sumt myndefni ekki með tilvísun í textanum. Ef þú endurnýtir myndefni úr þessari bók sem hefur ekki sérstaka tilvísun skaltu nota eftirfarandi tilvísun: Copyright Rice University, OpenStax, undir CC BY NC-SA 4.0 leyfi.

Kennarar og nemendur geta notað íslensku útgáfuna á namsgogn.is og vísað beint í einstaka kafla eftir þörfum. Ef efni er endurnýtt utan vefsins skal halda eftir skýrum uppruna- og leyfisupplýsingum.

Upprunaleg kennslugögn, prentútgáfur og aðrar útgáfur sem OpenStax býður upp á eru áfram aðgengileg á síðu bókarinnar hjá OpenStax. Námsgögn birtir íslensku þýðinguna og tengt námsefni á namsgogn.is.

Villur og leiðréttingar

Ef þú sérð villu í íslensku þýðingunni eða framsetningu á namsgogn.is geturðu lagt til breytingu á vefnum. Ef ábendingin varðar upprunalega OpenStax-efnið má einnig senda hana til OpenStax í gegnum síðu bókarinnar á OpenStax.org. Námsgögn getur uppfært íslensku útgáfuna þegar leiðréttingar eru yfirfarnar og samþykktar.

Útgáfuform

Íslenska þýðingin er aðgengileg á namsgogn.is. Upprunalega enska bókin er aðgengileg hjá OpenStax í þeim útgáfuformum sem OpenStax býður hverju sinni.

Um Chemistry 2e

Chemistry 2e er hönnuð til að uppfylla kröfur um umfang og framvindu á tveggja missera grunnnámskeiði í efnafræði. Kennslubókin veitir nemendum mikilvægt tækifæri til að læra grunnhugtök efnafræðinnar og skilja hvernig þau eiga við um líf þeirra og heiminn í kringum þau. Bókin inniheldur einnig fjölda nýstárlegra þátta, þar á meðal gagnvirkar æfingar og hagnýt dæmi úr raunveruleikanum, sem eru hönnuð til að auka nám nemenda. Önnur útgáfan hefur verið endurskoðuð til að fella inn skýrari, nýrri og meira lifandi útskýringar, á meðan sama uppbygging og í fyrstu útgáfu er haldið. Verulegar umbætur hafa verið gerðar á myndum, skýringarmyndum og sýnidæmum sem styðja við frásögn textans.

Umfang og efnistök

Upprunalega kennslubókin, Chemistry 2e, fylgir umfangi og framvindu flestra almennra efnafræðiáfanga á landsvísu í Bandaríkjunum. Efnið er sett fram til að gera efnafræði sem fræðigrein áhugaverða og aðgengilega fyrir nemendur. Viðfangsefni eru kynnt í samhengi við þekkta reynslu þegar því verður við komið, tekin fyrir af viðeigandi nákvæmni til að mæta vitsmunalegum þörfum nemandans og styrkt í síðari umfjöllun um tengt efni. Uppbygging og uppeldisfræðilegir þættir voru þróaðir og yfirfarnir með endurgjöf frá efnafræðikennurum sem helguðu sig OpenStax-verkefninu.

Breytingar á annarri útgáfu

OpenStax gefur aðeins út aðrar útgáfur þegar verulegar breytingar á textanum eru nauðsynlegar. Í tilfelli Chemistry 2e bentu viðbrögð notenda til þess að OpenStax þyrfti að einbeita sér að nokkrum lykilatriðum, sem voru unnin á eftirfarandi hátt:

Endurskoðun efnis til aukins skýrleika og nákvæmni. Endurskoðunaráætlunin var breytileg eftir köflum og byggðist á þörf. Um fimm kaflar voru endurskrifaðir að miklu leyti og tólf aðrir voru verulega endurskoðaðir til að bæta læsileika og skýrleika textans.

Dæmi og æfingar í lok kafla. Dæmi og æfingar í lok nokkurra kafla gengust undir stranga nákvæmnisprófun og voru endurskoðuð til að leiðrétta villur. Auk þess var viðbótaræfingum bætt við nokkra kafla til að styðja betur við efni þeirra.

Myndefni og skýringarmyndir. Undir handleiðslu höfunda og sérfróðra vísindateiknara, einkum þeirra sem þekkja vel til gerðar aðgengilegs myndefnis, gerði OpenStax-teymið breytingar á stórum hluta myndefnisins úr fyrstu útgáfu Efnafræðinnar. Endurskoðunin fólst meðal annars í því að leiðrétta villur, endurhanna skýringarmyndir til að auka skilning og endurlita þær til að tryggja samræmi.

Bætt aðgengi. Líkt og á við um allar bækur OpenStax var fyrsta útgáfa Efnafræðinnar unnin með áherslu á aðgengi. Við höfum lagt áherslu á og bætt þessa nálgun í annarri útgáfu. Til að koma til móts við notendur tiltekinnar hjálpartækni var allur hjálpartexti (alt-texti) yfirfarinn og endurskoðaður með tilliti til heildstæðni og skýrleika. Margar skýringarmyndir voru endurskoðaðar til að bæta litaskil, sem er mikilvægt fyrir suma sjónskerta nemendur. Á heildina litið hefur OpenStax-vettvangurinn verið stöðugt uppfærður til að bæta aðgengi.

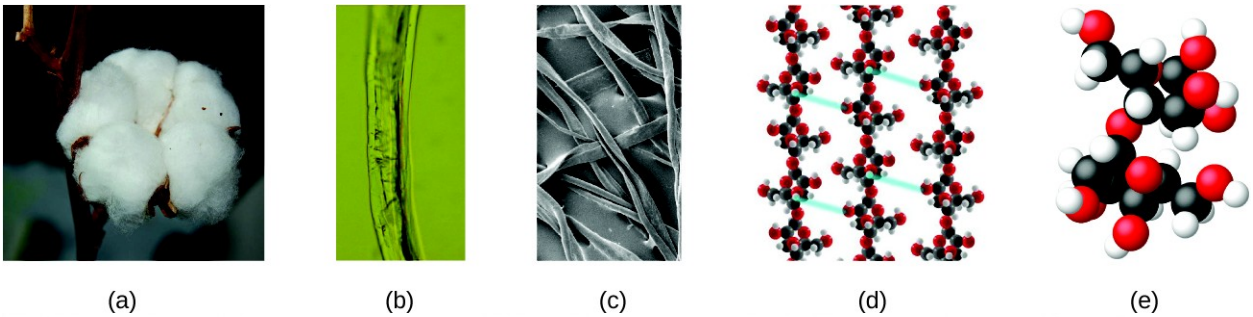
Kennslufræðilegur grunnur og einkenni

Víðs vegar í Chemistry 2e er að finna efnisþætti sem hvetja nemendur til vísindalegrar rýni með því að taka valin viðfangsefni skrefinu lengra. Bæði nemendur og kennarar munu kunna að meta umræðurnar í þessum rammagreinum.

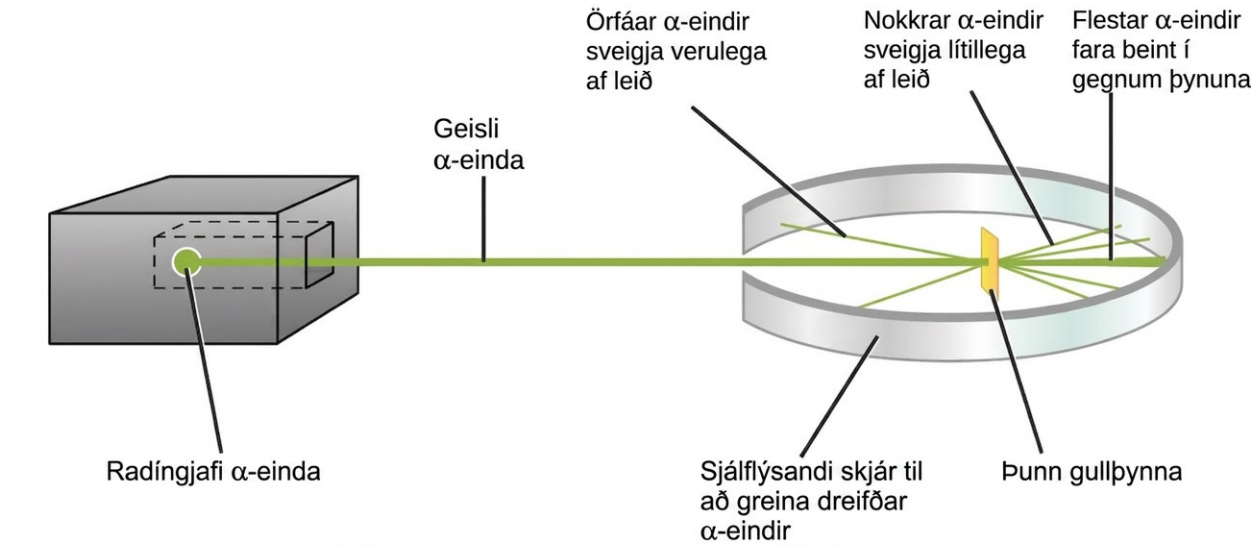
- **Efnafræði í daglegu lífi tengir hugtök efnafræðinnar við hversdagsleg málefni og raunverulega hagnýtingu vísinda sem nemendur mæta í lífi sínu. Meðal viðfangsefna eru farsímar, sólarvarmavirkjanir, endurvinnsla plasts og blóðþrýstingsmælingar.**
- **Tengsl vísindagreina eru upplýsingarammar sem fjalla um efnafræði í samhengi við tengsl hennar við aðrar vísindagreinar. Meðal viðfangsefna eru taugaboðefni, gróðurhúsalofttegundir og loftslagsbreytingar, auk próteina og ensíma.**
- **„Svipmynd af efnafræðingi“ kynnir stutta ævisögu og verk þekktra einstaklinga úr sögunni og samtímanum, svo að nemendur geti séð „andlitin“ á bak við framlögin á þessu sviði sem og vísindin í verki.**

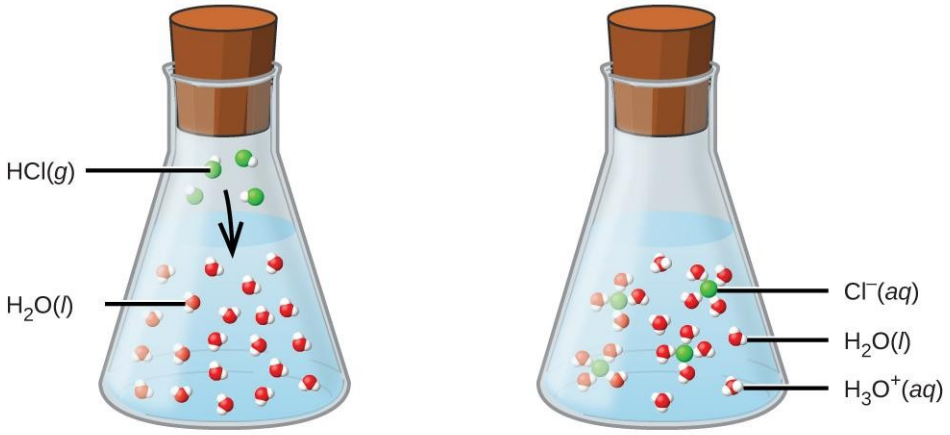
Yfirgripsmikið myndefni

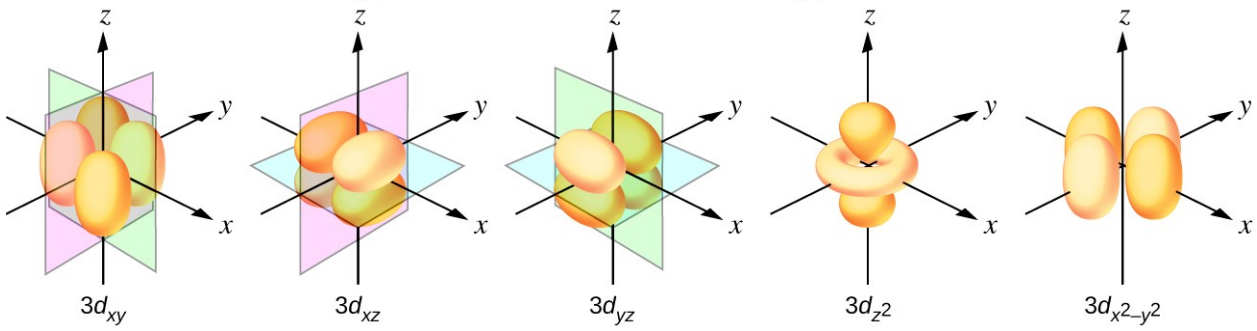
Myndefni okkar er hannað til að auka skilning nemenda á hugtökum með skýrum og áhrifaríkum teikningum, skýringarmyndum og ljósmyndum.

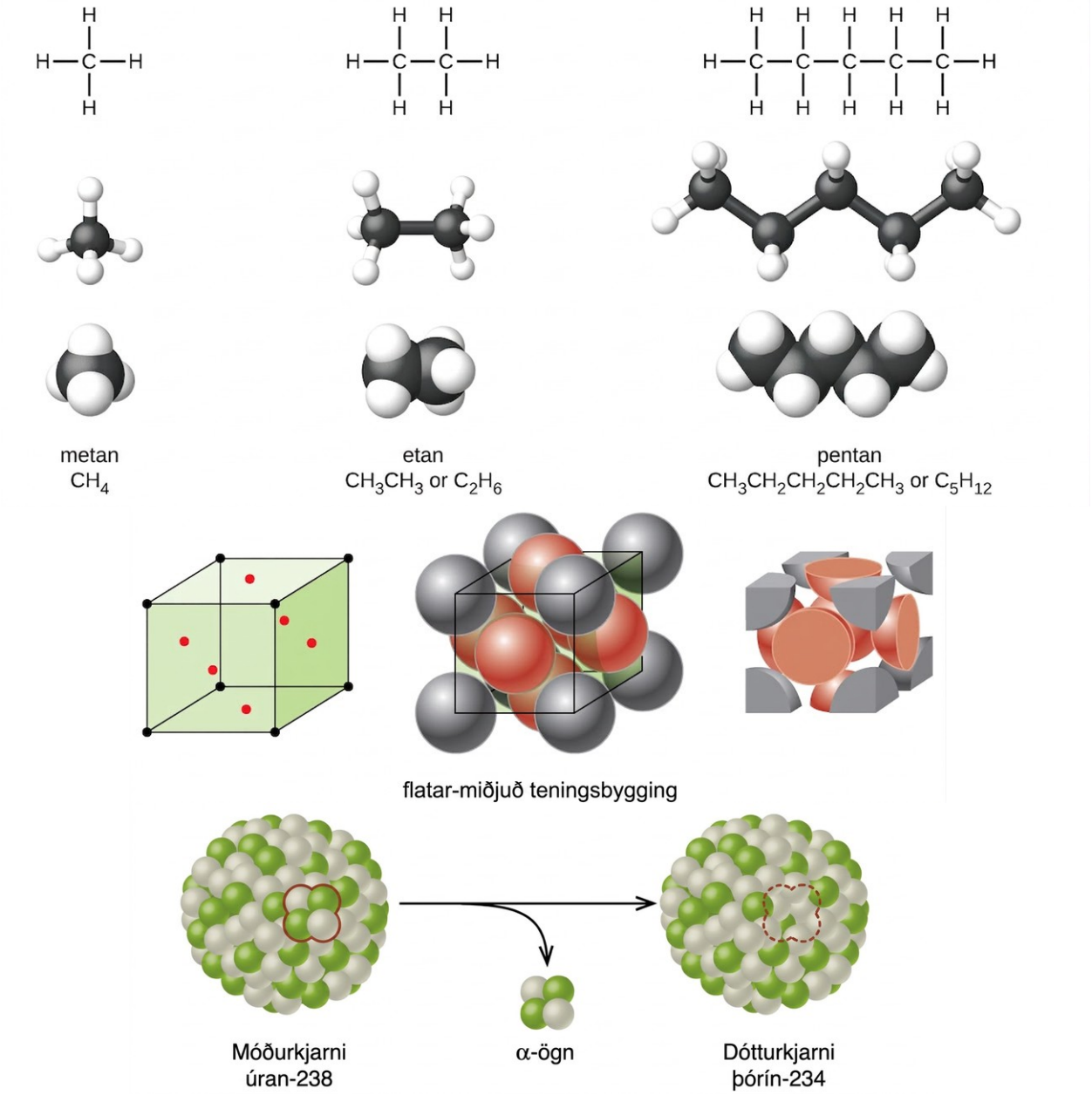


(a) (b) (c) (d) (e)


Örfáar α-eindir sveigja verulega af leið
Nokkrar α-eindir sveigja lítillega af leið
Flestar α-eindir fara beint í gegnum þynuna
Geisli α-einda
Radíngjafi α-einda
Sjálflýsandi skjár til að greina dreifðar α-eindir
Þunn gullþynna


HCl(g)
H2O(l)
Cl⁻(aq)
H2O(l)
H3O⁺(aq)
HCl(g) → HCl(aq)
HCl(aq) + H2O(l) → H3O⁺(aq) + Cl⁻(aq)
(a)
(b)


z
y
x
3dxy
3dxz
3dyz
3dz2
3dx2–y2



Gagnvirkt efni sem vekur áhuga

Efnafræði 2e inniheldur tengla á viðeigandi gagnvirkar æfingar og hreyfimyndir sem hjálpa til við að glæða námsefnið lífi í gegnum eiginleikann Tengill á námsefni. Dæmi um þetta eru:

- PhET simulations
- IUPAC data and interactives
- TED Talks

Verkefni sem treysta lykilhugtökum

Dæmi í köflunum leiða nemendur í gegnum verkefni með því að setja fram spurningu, sýna lausnina skref fyrir skref og biðja síðan nemendur um að æfa færnina í hlutanum „Prófaðu þig“. Bókin inniheldur einnig verkefni í lok hvers kafla þar sem nemendur geta beitt því sem þeir hafa lært með því að leysa æfingadæmi.

Svör við spurningum í bókinni

Svör við dæmum er að finna beint fyrir neðan spurninguna í bókinni. Svör við oddatöluæfingum eru aðgengileg nemendum í svaralykli og í lausnahandbók nemenda á síðu með námsefni. Svör við sléttutöluæfingum eru eingöngu aðgengileg kennurum í lausnahandbók kennara á síðu með kennslugögnum.

Viðbótarefni

Námsefni og kennslugögn

Við höfum tekið saman viðbótarefni fyrir bæði nemendur og kennara, þar á meðal byrjendaleiðbeiningar, lausnahandbók fyrir kennara og PowerPoint-glærur. Kennslugögn krefjast staðfests kennaraaðgangs, sem hægt er að sækja um þegar þú skráir þig inn eða býrð til aðgang á OpenStax.org. Nýttu þér þessi gögn til að styðja við OpenStax-bókina þína.

Samfélagsgáttir

OpenStax er í samstarfi við Institute for the Study of Knowledge Management in Education (ISKME) um að bjóða upp á samfélagsgáttir á OER Commons. Það er vettvangur þar sem kennarar geta deilt gjaldfrjálsu efni sem samfélagið hefur búið til og sem styður við OpenStax-bækurnar. Í gegnum samfélagsgáttirnar geta kennarar hlaðið upp eigin efni eða sótt gögn til að nota í námskeiðunum sínum, þar á meðal viðbótarefni, kennslugögn, margmiðlunarefni og annað viðeigandi námsefni. Við hvetjum kennara til að taka þátt í gáttunum fyrir þær greinar sem skipta mestu máli fyrir kennslu sína og rannsóknir. Það gefur tækifæri til að auðga námskeiðin og eiga í samskiptum við aðra kennara.

Til að komast á samfélagsgáttirnar skal heimsækja www.oercommons.org/hubs/OpenStax.

Tæknisamstarfsaðilar

Tæknisamstarfsaðilar okkar eru bandamenn í því að gera hágæða námsefni aðgengilegt og bjóða upp á valfrjáls, ódýr verkfæri sem eru samþætt OpenStax-bókunum. Til að nálgast tæknilausnir fyrir bókina þína skaltu heimsækja síðu bókarinnar á OpenStax.org.

Um höfundana

Aðalhöfundar

Paul Flowers, University of North Carolina at Pembroke. Dr. Paul Flowers lauk BS-prófi í efnafræði frá St. Andrews Presbyterian College árið 1983 og PhD í greiningarefnafræði frá University of Tennessee árið 1988. Eftir eins árs nýdoktorsstöðu við Los Alamos National Laboratory hóf hann störf við University of North Carolina at Pembroke haustið 1989. Dr. Flowers kennir námskeið í almennri efnafræði og greiningarefnafræði. Hann stundar einnig tilraunarannsóknir sem fela í sér þróun á nýjum tækjum og aðferðum fyrir efnafræðilega örgreiningu.

Klaus Theopold, University of Delaware. Dr. Klaus Theopold (fæddur í Berlín í Þýskalandi) lauk Vordiplom-prófi frá Universität Hamburg árið 1977. Hann ákvað síðan að stunda framhaldsnám í Bandaríkjunum, þar sem hann hlaut PhD í ólífrænni efnafræði frá UC Berkeley árið 1982. Eftir eitt ár í nýdoktorsrannsóknum við MIT hóf hann kennslu við Cornell University. Árið 1990 flutti hann sig yfir til University of Delaware, þar sem hann er prófessor við efna- og lífefnafræðideild og starfar sem aðstoðarforstöðumaður við Center for Catalytic Science and Technology við háskólann. Dr. Theopold kennir reglulega framhaldsnámskeið í ólífrænni efnafræði og málmlífrænni efnafræði auk almennrar efnafræði.

Richard Langley, Stephen F. Austin State University Dr. Richard Langley lauk BS-prófi í efnafræði og steindafræði frá Miami University of Ohio snemma á áttunda áratugnum og hlaut síðan doktorsgráðu í efnafræði frá University of Nebraska árið 1977. Eftir nýdoktorsrannsóknir við Center for Solid State Studies við Arizona State University kenndi dr. Langley innan University of Wisconsin kerfisins og tók þátt í rannsóknum við Argonne National Laboratory. Dr. Langley flutti sig til Stephen F. Austin State University árið 1982 og starfar þar í dag sem prófessor í efnafræði. Sérsvið hans eru efnafræði fasta efnisins, nýmyndun í ólífrænni efnafræði, flúorefnafræði og efnafræðikennsla.

William R. Robinson, PhD

Meðhöfundar

Mark Blaser, Shasta College
Simon Bott, University of Houston
Donald Carpenetti, Craven Community College
Andrew Eklund, Alfred University
Emad El-Giar, University of Louisiana at Monroe
Don Frantz, Wilfrid Laurier University
Paul Hooker, Westminster College
Jennifer Look, Mercer University
George Kaminski, Worcester Polytechnic Institute
Carol Martinez, Central New Mexico Community College
Troy Milliken, Jackson State University
Vicki Moravec, Trine University
Jason Powell, Ferrum College
Thomas Sorensen, University of Wisconsin–Milwaukee
Allison Soult, University of Kentucky

Ritrýnendur

Casey Akin, College Station Independent School District Lara AL-Hariri, University of Massachusetts–Amherst Sahar Atwa, University of Louisiana at Monroe Todd Austell, University of North Carolina–Chapel Hill Bobby Bailey, University of Maryland–University College Robert Baker, Trinity College Jeffrey Bartz, Kalamazoo College Greg Baxley, Cuesta College Ashley Beasley Green, National Institute of Standards and Technology Patricia Bianconi, University of Massachusetts Lisa Blank, Lyme Central School District Daniel Branan, Colorado Community College System Dorian Canelas, Duke University Emmanuel Chang, York College Carolyn Collins, College of Southern Nevada Colleen Craig, University of Washington Yasmine Daniels, Montgomery College–Germantown Patricia Dockham, Grand Rapids Community College Erick Fuoco, Richard J. Daley College Andrea Geyer, University of Saint Francis Daniel Goebbert, University of Alabama John Goodwin, Coastal Carolina University Stephanie Gould, Austin College Patrick Holt, Bellarmine University George A. Kaminski, Worcester Polytechnic Institute Kevin Kolack, Queensborough Community College Amy Kovach, Roberts Wesleyan College Judit Kovacs Beagle, University of Dayton Krzysztof Kuczera, University of Kansas Marcus Lay, University of Georgia Pamela Lord, University of Saint Francis Oleg Maksimov, Excelsior College John Matson, Virginia Tech Katrina Miranda, University of Arizona Douglas Mulford, Emory University Mark Ott, Jackson College Adrienne Oxley, Columbia College Richard Pennington, Georgia Gwinnett College Rodney Powell, Coastal Carolina Community College Jeanita Pritchett, Montgomery College–Rockville Aheda Saber, University of Illinois at Chicago Raymond Sadeghi, University of Texas at San Antonio Nirmala Shankar, Rutgers University Jonathan Smith, Temple University Bryan Spiegelberg, Rider University Ron Sternfels, Roane State Community College Cynthia Strong, Cornell College Kris Varazo, Francis Marion University Victor Vilchiz, Virginia State University Alex Waterson, Vanderbilt University JuchaoYan, Eastern New Mexico University Mustafa Yatin, Salem State University Kazushige Yokoyama, State University of New York at Geneseo Curtis Zaleski, Shippensburg University Wei Zhang, University of Colorado–Boulder

1. KAFLI

Grundvallarhugtök



Mynd 1.1 Efni og efnaferlar eru lífsnauðsynlegir fyrir tilveru okkar. Þau veita okkur næringu, halda okkur hreinum og heilbrigðum, gera okkur kleift að framleiða rafeindatæki og stunda samgöngur og margt fleira. (myndauðkenni „vinstri“: breytt verk eftir „vxla“/Flickr; myndauðkenni „vinstri miðja“: breytt verk eftir „the Italian voice“/Flickr; myndauðkenni „hægri miðja“: breytt verk eftir Jason Trim; myndauðkenni „hægri“: breytt verk eftir „gosheshe“/Flickr)

Yfirlit kaflans

- 1.1 Efnafræði í samhengi
- 1.2 Hamir og flokkun efnis
- 1.3 Eðlis- og efnafræðilegir eiginleikar
- 1.4 Mælingar
- 1.5 Óvissa, réttleiki og nákvæmni mælinga
- 1.6 Stærðfræðileg meðhöndlun mæliniðurstaðna

Inngangur

Vekjaraklukkan hringir og, eftir að hafa ýtt á blundhnappinn einu sinni eða tvisvar, dregur þú þig fram úr rúminu. Þú hellir upp á kaffi til að koma þér af stað, ferð í sturtu, klæðir þig, borðar morgunmat og athugar skilaboð í símanum. Á leiðinni í skólann stoppar þú til að fylla á bensíntankinn og kemur því næstum of seint í fyrsta tíma í efnafræði. Þegar þú finnur þér sæti í stofunni, lestu spurninguna sem varpað er á skjáinn: „Velkomin í tímann! Hvers vegna ættum við að læra efnafræði?“

Hefurðu svar við því? Vera má að þú lærir efnafræði til að uppfylla námskröfur, en ef þú hugir að daglegu lífi þínu gæti efnafræðin vakið áhuga þinn af öðrum ástæðum. Nánast allt

sem þú tekur þér fyrir hendur og kemst í tæri við yfir daginn tengist efnafræði. Að laga kaffi, steikja egg og rista brauð byggist allt á efnafræði. Vörurnar sem þú notar — eins og sápa og sjampó, efnin í fötunum þínum, rafeindatækin sem tengja þig við umheiminn og bensínið sem knýr bílinn þinn — allt þetta og margt fleira byggist á efnum og efnaferlum. Hvort sem þú gerir þér grein fyrir því eða ekki, þá er efnafræðin hluti af daglegu lífi þínu. Á þessu námskeiði muntu kynnast mörgum þeirra grundvallarlögmála sem liggja að baki efnafræði nútímans.

1.1 Efnafræði í samhengi

NÁMSMARKMIÐ

Að þessum hluta loknum munt þú geta:

- gert grein fyrir sögulegri þróun efnafræðinnar
- nefnt dæmi um mikilvægi efnafræðinnar í daglegu lífi
- lýst vísindalegu aðferðinni
- greint á milli tilgátna, kenninga og lögmála
- sýnt dæmi um hið stórsæja, smásæja og táknræna svið

Í gegnum mannkynssöguna hefur fólk reynt að breyta efni í gagnlegri form. Forfeður okkar á steinöld mótuðu tinnusteina í gagnleg verkfæri og skáru út styttur og leikföng úr viði. Þessi viðleitni fólst í því að breyta lögun efnis án þess að breyta efninu sjálfu. En eftir því sem þekking okkar jókst fór fólk einnig að breyta samsetningu efnanna — leir var breytt í leirker, húðir voru sútaðar til að búa til fatnað, kopargrýti var umbreytt í koparverkfæri og vopn, og úr korni var bakað brauð.

Menn byrjuðu að stunda efnafræði þegar þeir lærðu að stjórna eldi og nota hann til að elda, búa til leirker og bræða málma. Í kjölfarið fóru þeir að aðskilja og nota tiltekna hluta efnis. Ýmis lyf, svo sem alóe, myrra og ópíum, voru einangruð úr plöntum. Litarefni, eins og indígó og týríska purpuri, voru unnin úr plöntum og dýrum. Málmar voru sameinaðir til að mynda málmblöndur — til dæmis var kopri og tini blandað saman til að búa til brons — og flóknari bræðsluaðferðir gáfu af sér járn. Basar voru unnir úr ösku og sápur voru búnar til með því að blanda þessum bösum við fitu. Áfengi var framleitt með gerjun og hreinsað með eimingu.

Tilraunir til að skilja hegðun efnis ná meira en 2500 ár aftur í tímann. Strax á sjöttu öld fyrir Krist ræddu grískir heimspekingar kerfi þar sem vatn var undirstaða allra hluta. Þú gætir hafa heyrt um þá grísku tilgátu að efni samanstandi af fjórum grunnefnum: jörð, lofti, eldi og vatni. Í kjölfarið breiddist samsteypa efnafræðilegra tækniaðferða og heimspekilegra vangaveltna út frá Egyptalandi, Kína og austanverðu Miðjarðarhafi fyrir tilstilli gullgerðarmanna, sem reyndu að umbreyta „óeðalmálmum“ eins og blýi í „eðalmálma“ á borð við gull, og að búa til lífselixíra til að lækna sjúkdóma og lengja lífið (mynd 1.2).



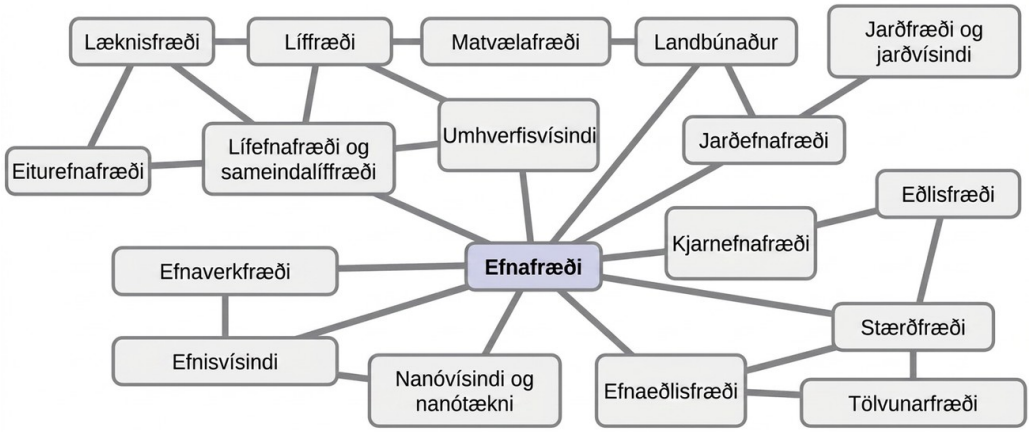
Mynd 1.2 (a) Þessi mynd sýnir vinnustofu gullgerðarmanns um 1580. Þótt gullgerðarlist hafi lagt ýmislegt gagnlegt af mörkum varðandi meðhöndlun efnis, var hún ekki vísindaleg á nútímavísu. (b) Þó að búnaðurinn sem Alma Levant Hayden notaði á þessari mynd frá 1952 virðist ef til vill ekki jafn nýtískulegur og sá sem finnst á rannsóknarstofum í dag, var nálgun hennar afar kerfisbundin og nákvæmlega skrásett. Hayden var deildarstjóri hjá Matvæla- og lyfjaeftirliti Bandaríkjanna (FDA) og er þekktust fyrir að afhjúpa að ákaft markaðssett krabbameinslyf var ekkert annað en gagnslaus lausn algengra efna. (Heimild a: Chemical Heritage Foundation; b: NIH History Office)

Úr gullgerðarlistinni komu þær sögulegu framfarir sem leiddu til nútímaefnafræði: einangrun lyfja úr náttúrulegum uppsprettum á borð við jurtir og dýr. Þótt mörg efnanna sem unnin voru úr slíkum náttúrulegum uppsprettum hafi skipt sköpum við meðferð sjúkdóma voru mörg þeirra af skornum skammti. Til dæmis varð prógesterón, sem er afar mikilvægt fyrir heilsu kvenna, fáanlegt sem lyf árið 1935, en uppsprettur þess úr dýrum gáfu aðeins af sér afar lítið magn, sem takmarkaði framboðið og gerði lyfið dýrt. Með sama hætti var kortisón tekið í notkun á fimmta áratug 20. aldar til meðferðar á liðagigt og öðrum kvillum og meiðslum, en smíði þess krafðist 36 þrepa ferlis. Efnafræðingurinn Percy Lavon Julian sneri sér að ríkulegri uppsprettu: sojabaunum. Áður hafði Julian sett á fót rannsóknarstofu til að einangra sojaprótín, sem nýtt var meðal annars við slökkvistörf. Hann einbeitti sér að nýtingu sojasteróla — efna sem finnast einkum í frumuhimnum plantna — og honum tókst fljótt að framleiða prógesterón og síðar testósterón og önnur hormón. Síðar þróaði hann sambærilegt ferli fyrir kortisón og lagði þar með grunninn að hönnun nútímalyfja. Þar sem sojabaunir og aðrar áþekkar uppsprettur úr plönturíkinu voru mjög ríkulegar urðu þessi lyf fljótt víða fáanleg og björguðu fjölda mannslífa.

Efnafræði: Lykilvísindin

Efnafræði kallast stundum „lykilvísindin“ vegna þess hve náin tengsl hún hefur við fjölda annarra STEM-greina (STEM stendur fyrir vísindi, tækni, verkfræði og stærðfræði). Efnafræði og tungumál efnafræðinga gegna mikilvægu hlutverki í líffræði, læknisfræði, efnisvísindum, réttarvísindum, umhverfisvísindum og mörgum öðrum greinum (mynd 1.3). Grunnlögmál eðlisfræðinnar eru nauðsynleg til að skilja marga þætti efnafræðinnar. Mikil skörun er á milli margra undirgreina þessara tveggja fræðasviða, svo sem í efnaeðlisfræði og kjarnefnafræði. Stærðfræði, tölvunarfræði og upplýsingafræði veita mikilvæg verkfæri sem hjálpa okkur að reikna, túlka, greina og almennt skilja efnaheiminn. Líffræði og efnafræði mætast í lífefnafræði, sem er lykilatriði til að skilja þá mörgu og flóknu þætti og ferla sem

halda lífverum (eins og okkur) á lífi. Efnaverkfræði, efnisvísindi og nanótækni sameina efnafræðileg lögmál og raunprófaðar niðurstöður til að framleiða gagnleg efni, allt frá bensíni til vefnaðarvöru og rafeindatækni. Landbúnaður, matvælafræði, dýralæknisfræði, ásamt bjór- og víngerð, hjálpa til við að sjá íbúum heimsins fyrir næringu í formi matar og drykkjar. Læknisfræði, lyfjafræði, líftækni og grasafræði greina og framleiða efni sem hjálpa til við að halda okkur heilbrigðum. Umhverfisvísindi, jarðfræði, haffræði og lofthjúpsfræði nýta margar efnafræðilegar hugmyndir til að hjálpa okkur að skilja og vernda efnisheim okkar betur. Efnafræðilegar hugmyndir eru einnig notaðar til að hjálpa til við að skilja alheiminn í stjörnufræði og heimsfræði.



Mynd 1.3 Þekking á efnafræði er lykilatriði til að skilja fjölmargar vísindagreinar. Þessi skýringarmynd sýnir aðeins nokkur af tengslunum milli efnafræði og annarra fræðasviða.

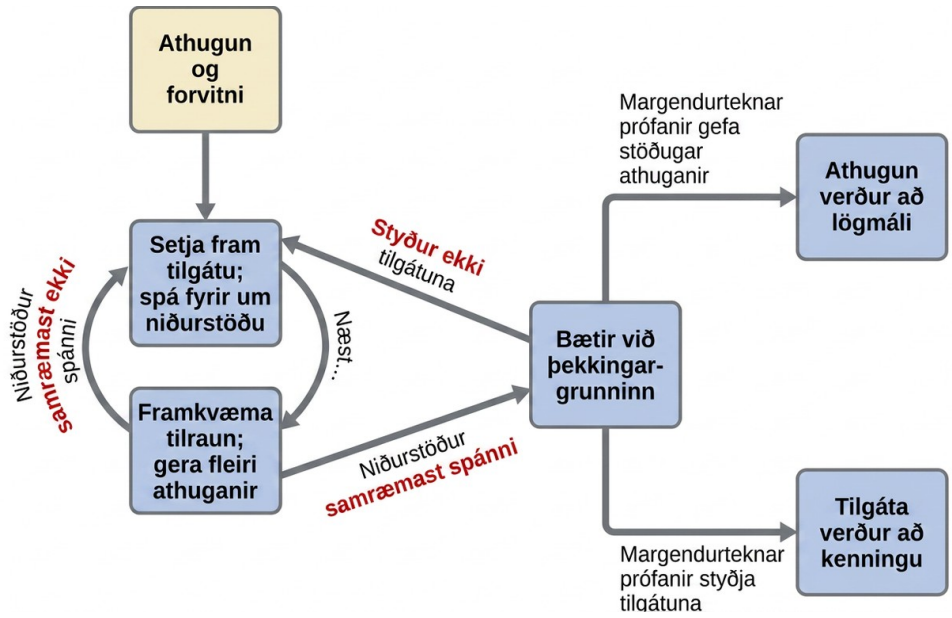
Hvaða breytingar á efni eru ómissandi í daglegu lífi? Melting og nýting fæðu, smíði fjölliða sem notaðar eru til að framleiða fatnað, ílát, eldhúsáhöld og kreditkort, og vinnsla hráolíu í bensín og aðrar afurðir eru aðeins nokkur dæmi. Eftir því sem þú heldur áfram í þessum áfanga muntu uppgötva mörg mismunandi dæmi um breytingar á samsetningu og byggingu efnis. Þú munt læra að flokka þessar breytingar, hvernig þær eiga sér stað, hverjar orsakir þeirra eru, hvaða orkubreytingar fylgja þeim og hvaða lögmál eiga við. Þegar þú lærir um þetta lærir þú efnafræði, sem er rannsókn á samsetningu, eiginleikum og víxlverkunum efnis. Efnafræði er ekki aðeins stunduð í efnafræðibókum eða á rannsóknarstofum. Hún á sér stað hvenær sem einhver kemur að breytingum á efni eða aðstæðum sem geta leitt til slíkra breytinga.

Vísindalega aðferðin

Efnafræði er vísindagrein sem byggist á athugunum og tilraunum. Að stunda efnafræði felur í sér að reyna að svara spurningum og útskýra athuganir með hliðsjón af lögmálum og kenningum efnafræðinnar, með því að nota aðferðir sem vísindasamfélagið viðurkennir. Það er engin ein leið til að svara spurningu eða útskýra athugun, en það er einn þáttur sem er sameiginlegur öllum nálgunum: Hver og ein nýtir þekkingu sem byggist á tilraunum sem hægt er að endurtaka til að sannreyna niðurstöðurnar. Sumar leiðir fela í sér tilgátu, sem er bráðabirgðaútskýring á athugunum sem þjónar sem leiðarvísir við að safna upplýsingum og

sannreyna þær. Tilgáta er prófuð með tilraunum, útreikningum og/eða samanburði við tilraunir annarra og síðan betrumbætt eftir þörfum.

Sumar tilgátur eru tilraunir til að útskýra þá hegðun sem tekin er saman í lögmálum. Lögmál vísindanna draga saman gríðarlegan fjölda tilraunaathugana og útskýra eða spá fyrir um einhvern þátt náttúrunnar. Ef slík tilgáta reynist geta útskýrt mikið magn tilraunagagna getur hún öðlast stöðu kenningar. Vísindalegar kenningar eru vel rökstuddar, yfirgripsmiklar og prófanlegar útskýringar á tilteknum þáttum náttúrunnar. Kenningar eru samþykktar vegna þess að þær veita fullnægjandi útskýringar, en þeim má breyta ef ný gögn koma fram. Sú uppgötvunarleið sem liggur frá spurningu og athugun til lögmáls eða tilgátu og loks til kenningar, ásamt tilraunaprófun á tilgátunni og hvers kyns nauðsynlegum breytingum á kenningunni, kallast vísindalega aðferðin (mynd 1.4).



Mynd 1.4 Vísindalega aðferðin fylgir ferli sem svipar til þess sem sýnt er á þessari skýringarmynd. Allir helstu þættirnir eru sýndir, í nokkurn veginn réttri röð. Vísindalegar framfarir eru sjaldnast einfaldar og hnökralausar. Þær krefjast opinnar og gagnrýninnar rannsóknar og endurskoðunar á spurningum og hugmyndum í ljósi nýrra niðurstaðna.

Svið efnafræðinnar

Efnafræðingar rannsaka og lýsa hegðun efnis og orku á þremur mismunandi sviðum: hinu stórsæja, hinu smásæja og hinu táknræna. Þessi svið veita mismunandi leiðir til að skoða efnafræðilega hegðun og lýsa henni.

Makró er grískt orð sem þýðir „stórt“. Hið stórsæja svið er okkur kunnuglegt. Það er heimur hversdagslegra hluta sem eru nógu stórir til að skynjast beint með sjón eða snertingu. Í daglegu lífi tekur þetta til matarins sem við borðum og golunnar sem við finnum á andlitinu. Hið stórsæja svið nær yfir hversdagslega efnafræði og rannsóknarstofuefnafræði, þar sem við athugum og mælum eðlis- og efnaeiginleika á borð við eðlismassa, leysni og eldfimi.

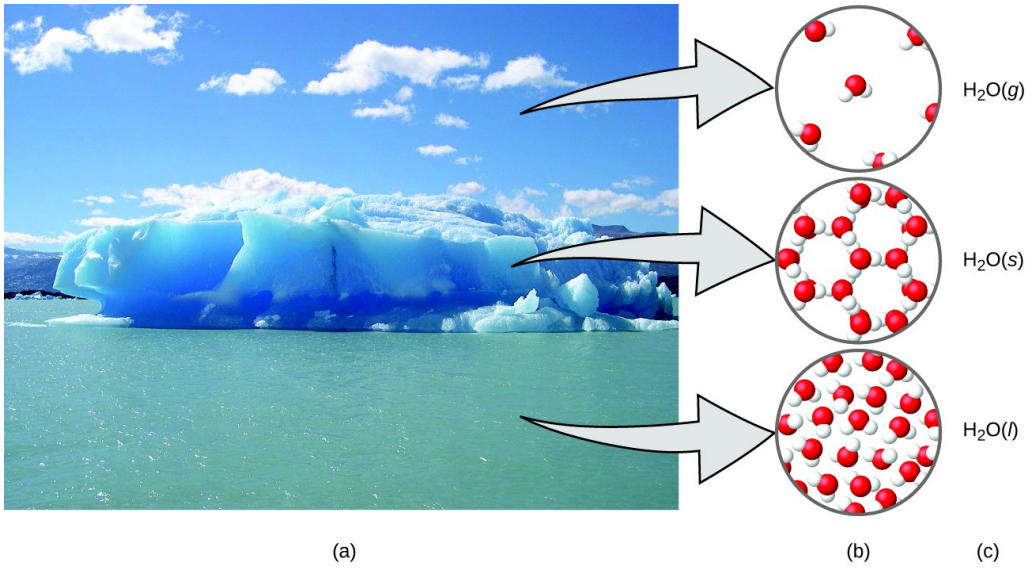
Míkró kemur úr grísku og þýðir „lítið“. Hið smásæja svið efnafræðinnar nálgumst við oft í huganum. Suma þætti hins smásæja sviðs má sjá í gegnum venjulegar ljóssmásjár, til

dæmis margar líffræðilegar frumur. Þróaðri tæki geta myndað enn smærri einingar eins og sameindir og frumeindir (sjá mynd 1.5 (b)).

Hins vegar eru flest viðfangsefni á hinu smásæja sviði efnafræðinnar of lítil til að sjást jafnvel með fullkomnustu smásjám og aðeins er hægt að sjá þau fyrir sér í huganum. Aðrir þættir hins smásæja sviðs eru meðal annars jónir og rafeindir, róteindir og nifteindir, auk efnatengja, sem eru öll allt of smá til að sjást.

Hið táknræna svið inniheldur það sérhæfða tungumál sem notað er til að tákna þætti hins stórsæja og smásæja sviðs. Efnatákn (eins og þau sem notuð eru í lotukerfinu), efnaformúlur og efnajöfnur tilheyra hinu táknræna sviði, sem og línurit, teikningar og útreikningar. Þessi tákn gegna mikilvægu hlutverki í efnafræði vegna þess að þau hjálpa til við að túlka hegðun á hinu stórsæja sviði með hliðsjón af þáttum hins smásæja sviðs. Ein af áskorununum fyrir nemendur sem læra efnafræði er að átta sig á því að sömu táknin geta staðið fyrir mismunandi hluti á hinu stórsæja og smásæja sviði. Einn af þeim eiginleikum sem gerir efnafræði heillandi er notkun á sviði sem þarf að ímynda sér til að útskýra hegðun á sviði sem hægt er að fylgjast með.

Gagnleg leið til að skilja sviðin þrjú er í gegnum hið lífsnauðsynlega og alltumlykjandi efni, vatn. Að vatn sé vökvi við miðlungshita, frjósi og verði að föstu efni við lægra hitastig og sjóði og verði að gasi við hærra hitastig (mynd 1.5) eru stórsæjar athuganir. En sumir eiginleikar vatns falla undir hið smásæja svið — það sem ekki er hægt að sjá með berum augum. Sú lýsing að vatn samanstandi af tveimur vetnisfrumeindum og einni súrefnisfrumeind, og útskýringin á frystingu og suðu með hliðsjón af aðdráttarafli milli þessara sameinda, tilheyra hinu smásæja sviði. Formúlan H_2O, sem getur lýst vatni bæði á stórsæja og smásæja stiginu, er dæmi um hið táknræna svið. Skammstafanirnar (g) fyrir gas, (s) fyrir fast efni og (l) fyrir vökva eru einnig táknrænar.



(a) Raki í lofti, ísjakar og hafið eru dæmi um vatn á hinu stórsæja sviði. (b) Á sameindastigi (hinu smásæja sviði) eru gassameindir langt hver frá annarri og óskipulagðar, sameindir í föstu vatni eru þétt saman og skipulagðar, og sameindir í vökva eru þétt saman en óskipulagðar. (c) Formúlan H_2O táknar vatn og (g), (s) og (l) tákna hami þess. Athugið aðský

samanstanda í raun af annaðhvort mjög litlum vatnsdropum eða föstum ískristöllum. Vatnsgufa í andrúmsloftinu er ósýnileg berum augum, þótt hennar geti gætt sem raka. (Heimild a: breytt verk eftir „Gorkaazk“/Wikimedia Commons)

1.2 Hamir og flokkun efnis

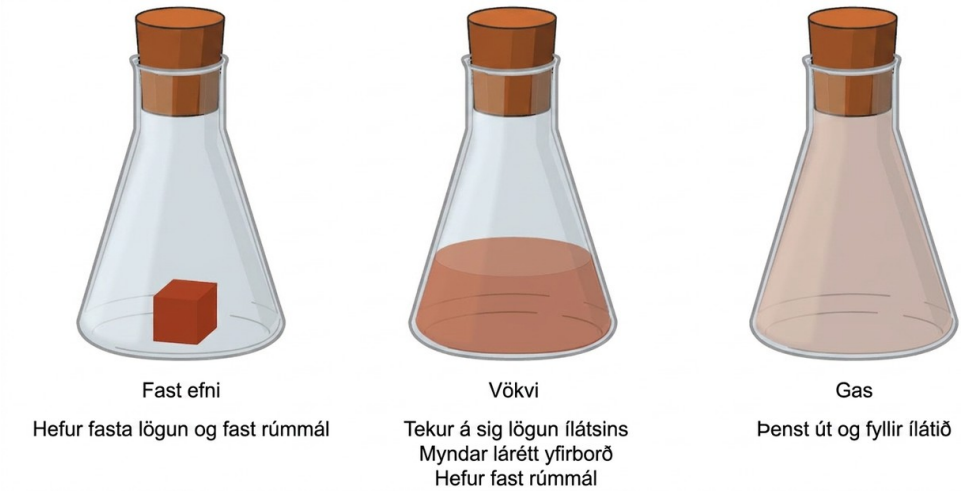
NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- lýst helstu eiginleikum hvers hams efnis: fasts efnis, vökva og gass
- greint á milli massa og þyngdar
- beitt lögmálinu um varðveislu efnis
- flokkað efni sem frumefni, efnasamband, einsleita blöndu eða misleita blöndu eftir ham þess og samsetningu
- skilgreint frumeindir og sameindir og nefnt dæmi um þær

Efni er skilgreint sem allt það sem tekur rými og hefur massa, og það er allt í kringum okkur. Föst efni og vökvar eru augljósari dæmi um efni. Við sjáum að þau taka rými og þyngd þeirra sýnir að þau hafa massa. Lofttegundir eru einnig efni. Ef gas tæki ekki rými myndi blaðra ekki blásast upp (auka rúmmál sitt) þegar hún er fyllt af gasi.

Föst efni, vökvar og lofttegundir eru þrír algengustu hamir efnis á jörðinni (mynd 1.6). Fast efni er stíft og hefur ákveðna lögun. Vökvi flæðir og tekur á sig lögun ílátsins, nema að hann myndar flatt eða örlítið bogið yfirborð vegna þyngdaraflsins. (Í þyngdarleysi taka vökvar á sig kúlulögun.) Rúmmál bæði vökva og fastra efna er nánast óháð þrýstingi. Gas tekur á sig bæði lögun og rúmmál ílátsins.



Mynd 1.6 Þrír algengustu hamir efnis eru fast efni, vökvi og gas.

Fjórði hamur efnis, rafgas (plasma), finnst náttúrulega í iðrum stjarna. Rafgas er gaskenndur hamur efnis sem inniheldur umtalsverðan fjölda rafhlaðinna agna (mynd 1.7). Tilvist þessara hlöðnu agna veitir rafgasi einstaka eiginleika sem réttlæta flokkun þess sem sérstakan ham

efnis, aðskilinn frá lofttegundum. Auk stjarna finnst rafgas í öðru umhverfi þar sem hiti er hár, bæði náttúrulegu og af mannavöldum. Þar má nefna eldingar, ákveðna sjónvarpsskjái og sérhæfð greiningartæki sem notuð eru til að greina snefilmagn málma.



Mynd 1.7 Hægt er að nota plasmaskurðbrennara til að skera málm. (heimild: „Hypertherm“/Wikimedia Commons)

TENGILL Á NÁMSEFNI

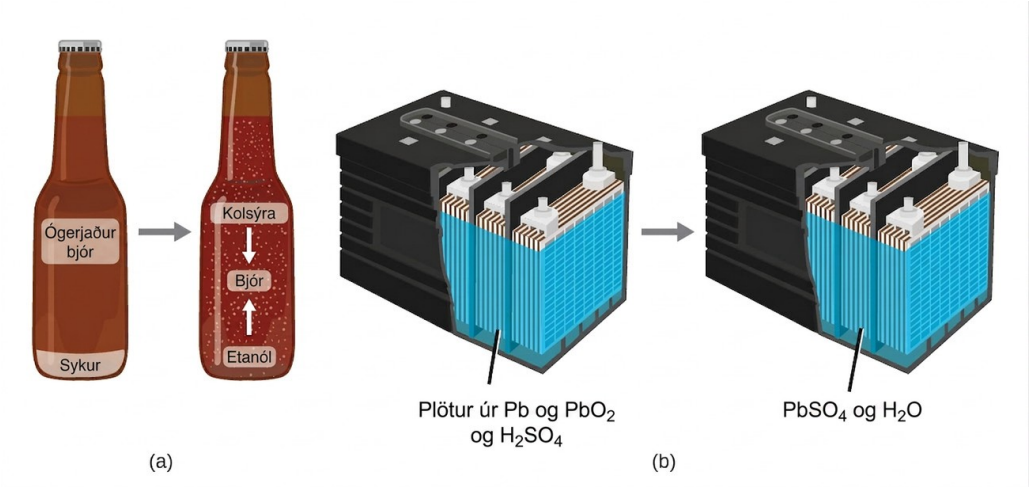
Í örsmárri sellu í rafgassjónvarpi gefur rafgasið frá sér útfjólublátt ljós. Það veldur því að skjárinn á þeim stað sýnir ákveðinn lit. Samsetning þessara örsmáu litapunkta myndar myndina sem þú sérð. Horfðu á þetta myndband til að læra meira um rafgas og hvar það er að finna.

Sum sýni efnis virðast hafa eiginleika fastra efna, vökva og/eða gass á sama tíma. Þetta getur gerst þegar sýnið samanstendur af mörgum smáum hlutum. Til dæmis getum við hellt sandi eins og hann væri vökvi vegna þess að hann samanstendur af mörgum smáum kornum af föstum sandi. Efni getur einnig haft eiginleika fleiri en eins hams þegar það er blanda, eins og til dæmis ský. Ský virðast hegða sér að hluta til eins og gas, en þau eru í raun blöndur af lofti (gasi) og örsmáum vatnsögnum (vökva eða föstu efni).

Massi hlutar er mælikvarði á það efnismagn sem hann inniheldur. Ein leið til að mæla massa hlutar er að mæla þann kraft sem þarf til að hraða honum. Það krefst mun meiri krafts að hraða bíl en reiðhjóli vegna þess að bíllinn hefur mun meiri massa. Algengari leið til að ákvarða massa hlutar er að nota vog til að bera massa hans saman við staðalmassa.

Þótt þyngd tengist massa er ekki um sama hlut að ræða. Þyngd vísar til þess krafts sem þyngdarafl beitir á hlut. Þessi kraftur er í beinu hlutfalli við massa hlutarins. Þyngd hlutar breytist eftir því sem þyngdaraflið breytist, en massi hans gerir það ekki. Massi geimfara breytist ekki þótt hann fari til tunglsins. Þyngd hans á tunglinu er hins vegar aðeins einn sjötti af þyngd hans á jörðinni, þar sem þyngdarafl tunglsins er aðeins einn sjötti af þyngdarafli jarðar. Hann gæti fundið fyrir „þyngdarleysi“ á ferðalagi sínu þegar hann verður fyrir óverulegum ytri kröftum (þyngdarkröftum eða öðrum). Hann verður þó auðvitað aldrei „massalaus“.

Lögmálið um varðveislu efnis tekur saman margar vísindalegar athuganir á efni. Það segir að engin mælanleg breyting verði á heildarmagni efnis þegar það breytist úr einni gerð í aðra (efnabreyting) eða skiptir um ham milli fasts efnis, vökva og gass (eðlisbreyting). Bjórgerð og virkni rafhlaðna eru dæmi um varðveislu efnis (mynd 1.8). Við bjórgerð breytast hráefnin (vatn, ger, korn, malt, humlar og sykur) í bjór (vatn, alkóhól, kolsýru og bragðefni) án þess að nokkurt efni tapist í raun. Þetta sést hvað skýrast við átöppun, þegar glúkósi breytist í etanól og koldíoxíð, og heildarmassi efnanna helst óbreyttur. Þetta má einnig sjá í blýsýrurafgeymi í bílum. Upphaflegu efnin (blý, blýoxíð og brennisteinssýra), sem geta framleitt rafmagn, breytast í önnur efni (blýsúlfat og vatn) sem framleiða ekki rafmagn, án þess að raunverulegt efnismagn breytist.



Mynd 1.8 (a) Massi hráefna bjórsins er sá sami og massi framleidda bjórsins: Sykur hefur breyst í alkóhól og koldíoxíð. (b) Massi blýs, blýoxíðs og brennisteinssýru sem eyðist við framleiðslu rafmagns er nákvæmlega jafn massa þess blýsúlfats og vatns sem myndast.

Þótt þetta varðveislulögmál gildi um allar efnabreytingar eru sannfærandi dæmi sjaldgæf. Ástæðan er sú að utan stýrðra aðstæðna á rannsóknarstofu söfnum við sjaldnast öllu því efni sem verður til við tiltekna breytingu. Þegar þú til dæmis borðar, meltir og nýtir fæðu varðveitist allt efnið úr upphaflegu fæðunni. Þar sem hluti efnisins verður hluti af líkamanum og stór hluti skilst út sem ýmiss konar úrgangur er hins vegar erfitt að sannreyna þetta með mælingum.

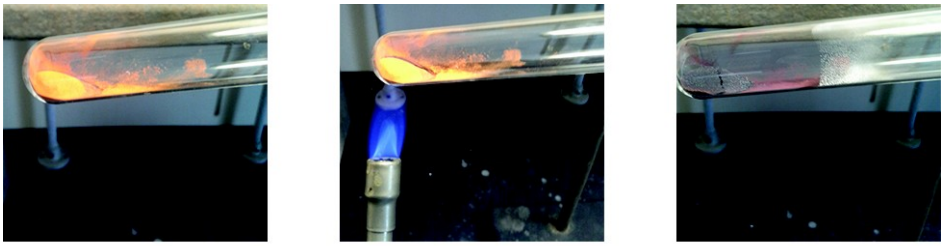
Flokkun efnis

Efni má flokka á nokkra vegu. Tveir stórir flokkar eru blöndur og hrein efni. Hreint efni hefur fasta samsetningu. Öll sýni af hreinu efni hafa nákvæmlega sömu samsetningu og eiginleika. Hvert sýni af súkrósa (borðsykri) samanstendur af 42,1% kolefni, 6,5% vetni og 51,4% súrefni miðað við massa. Hvert sýni af súkrósa hefur einnig sömu eðliseiginleika, svo sem bræðslumark, lit og sætleika, óháð því hvaðan það er unnið.

Hreinum efnum má skipta í tvo flokka: frumefni og efnasambönd. Hrein efni sem ekki er hægt að brjóta niður í einfaldari efni með efnabreytingum kallast frumefni. Járn, silfur, gull, ál, brennisteinn, súrefni og kopar eru þekkt dæmi um þau rúmlega 100 frumefni sem þekkt

eru. Af þeim finnast um 90 í náttúrunni á jörðinni, en um tveir tugir hafa verið búnir til á rannsóknarstofum.

Hrein efni sem samanstanda af tveimur eða fleiri frumefnum kallast efnasambönd. Efnasambönd má brjóta niður með efnabreytingum til að mynda annaðhvort frumefni, önnur efnasambönd eða hvort tveggja. Kvikasilfurs(II)oxíð, sem er appelsínugult, kristallað fast efni, má brjóta niður með hita í frumefnin kvikasilfur og súrefni (mynd 1.9). Þegar efnasambandið súkrósi er hitað í loftleysi brotnar það niður í frumefnið kolefni og efnasambandið vatn. (Upphafsstig þessa ferlis, þegar sykurinn brúnast, kallast karamellun — það er hún sem gefur karamellueplum, karamelluðum lauk og karamellu sitt einkennandi sæta og hnetukennda bragð). Silfur(I)klóríð er hvítt fast efni sem má brjóta niður í frumefni sín, silfur og klór, með ljósgleypni. Þessi eiginleiki er grundvöllur þess að efnasambandið er notað í ljósmyndafilmur og ljóslitandi gleraugu (þau sem dökkna í birtu).



Mynd 1.9 (a) Efnasambandið kvikasilfurs(II)oxíð, (b) við hitun, (c) brotnar niður í silfraða dropa af fljótandi kvikasilfri og ósýnilegt súrefnisgas. (heimild: breytt verk eftir Paul Flowers)

TENGILL Á NÁMSEFNI

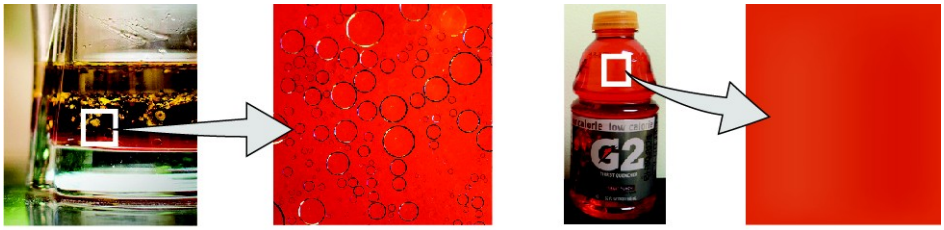
Mörg efnasambönd brotna niður við hitun. Þessi vefsíða sýnir niðurbrot kvikasilfurs(II)oxíðs, HgO. Þar má einnig sjá dæmi um ljósefnafræðilegt niðurbrot silfurklóríðs (AgCl), sem var grundvöllur upphaflegrar ljósmyndunar.

Eiginleikar frumefna í efnasamböndum eru ólíkir eiginleikum þeirra í frjálsu eða óbundnu ástandi. Til dæmis er hvítur, kristallaður sykur (súkrósi) efnasamband sem verður til við efnafræðilega sameiningu frumefnisins kolefnis, sem er svart fast efni í einu af óbundnum formum sínum, og frumefnanna tveggja vetnis og súrefnis, sem eru litlausar lofttegundir í óbundnu ástandi. Frjálst natríum, sem er mjúkur, gljáandi málmur í föstu ástandi, og frjálst klór, sem er gulgræn lofttegund, sameinast og mynda natríumklóríð (matarsalt), efnasamband sem er hvítt, kristallað fast efni.

Blanda samanstendur af tveimur eða fleiri tegundum efnis sem geta verið til staðar í mismiklu magni og hægt er að aðskilja með eðlisfræðilegum breytingum, svo sem uppgufun (nánar verður fjallað um þetta síðar). Blanda þar sem samsetningin er breytileg frá einum stað til annars kallast misleit blanda. Ítölsk salatsósa er dæmi um misleita blöndu (mynd 1.10). Samsetning hennar getur verið breytileg þar sem hún er oft búin til úr mismiklu magni af olíu, ediki og kryddjurtum. Hún er ekki eins alls staðar í blöndunni — einn dropi gæti verið að mestu leyti edik, en annar dropi að mestu leyti olía eða kryddjurtir vegna þess að olían og edikið skilja sig og kryddjurtirnar setjast til botns. Önnur dæmi um misleitar blöndur eru

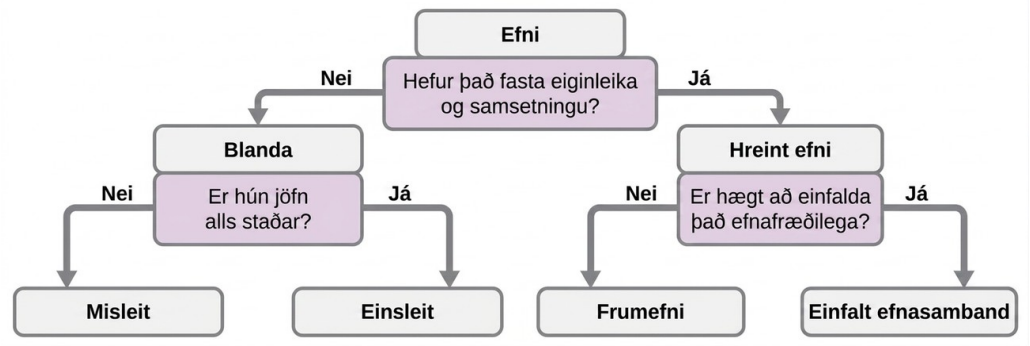
súkkulaðibitakökur (við sjáum aðskilda bita af súkkulaði, hnetum og kökudeigi) og granít (við sjáum kvars, glimmer, feldspat og fleira).

Einsleit blanda, einnig kölluð lausn, hefur jafna samsetningu og lítur eins út alls staðar. Dæmi um lausn er íþróttadrykkur sem samanstendur af vatni, sykri, litarefnum, bragðefnum og rafvökum sem er blandað jafnt saman (mynd 1.10). Hver dropi af íþróttadrykk bragðast eins vegna þess að hver dropi inniheldur sama magn af vatni, sykri og öðrum innihaldsefnum. Athugið að samsetning íþróttadrykkjar getur verið breytileg — hann gæti verið búinn til með aðeins meiri eða minni sykri, bragðefnum eða öðrum innihaldsefnum, en samt verið íþróttadrykkur. Önnur dæmi um einsleitar blöndur eru andrúmsloft, hlynsíróp, bensín og lausn af salti í vatni.



Mynd 1.10 (a) Salatsósa úr olíu og ediki er misleit blanda vegna þess að samsetning hennar er ekki jöfn alls staðar. (b) Tilbúinn íþróttadrykkur er einsleit blanda vegna þess að samsetning hans er jöfn alls staðar. (heimild a „vinstri“: breytt verk eftir John Mayer; heimild a „hægri“: breytt verk eftir Umberto Salvagnin; heimild b „vinstri“: breytt verk eftir Jeff Bedford)

Þótt frumefnin séu aðeins rúmlega 100 talsins, verða til tugir milljóna efnasambanda við mismunandi samsetningar þessara frumefna. Hvert efnasamband hefur ákveðna samsetningu og býr yfir ákveðnum efna- og eðliseiginleikum sem greina það frá öllum öðrum efnasamböndum. Og auðvitað eru til óteljandi leiðir til að sameina frumefni og efnasambönd til að mynda mismunandi blöndur. Yfirlit yfir hvernig greina má á milli helstu flokka efnis er sýnt á mynd 1.11.



Mynd 1.11 Eftir eiginleikum þess má flokka tiltekið efni sem einsleita blöndu, misleita blöndu, efnasamband eða frumefni.

Ellefu frumefni mynda um 99% af jarðskorpunni og andrúmsloftinu (tafla 1.1). Súrefni er tæplega helmingur og kísill um fjórðungur af heildarmagni þessara frumefna. Meirihluti

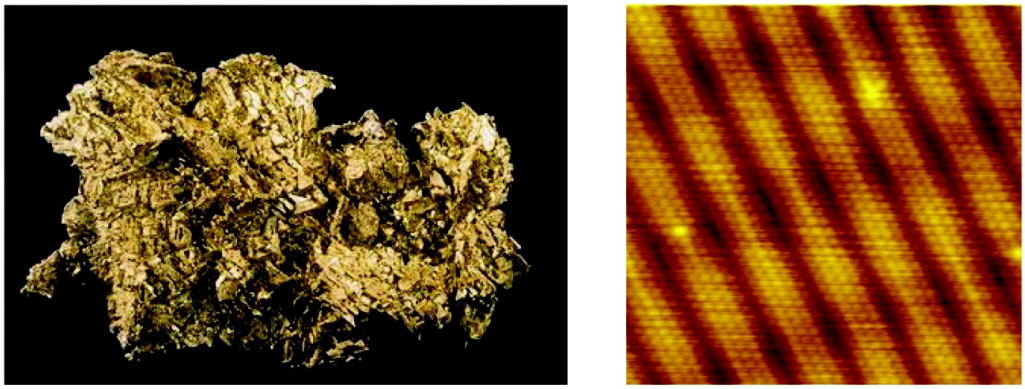
frumefna á jörðinni finnst í efnasamböndum við önnur frumefni; um fjórðungur frumefnanna finnst einnig í frjálsu ástandi.
Frumefnasamsetning jarðar

Tafla 1.1

Frumefni	Tákn	Massaprósenta	Frumefni	Tákn	Massaprósenta
súrefni	O	49.20	klór	Cl	0.19
kísill	Si	25.67	fosfór	P	0.11
ál	Al	7.50	mangan	Mn	0.09
járn	Fe	4.71	kolefni	C	0.08
kalsíum	Ca	3.39	brennisteinn	S	0.06
natríum	Na	2.63	baríum	Ba	0.04
kalíum	K	2.40	köfnunarefni	N	0.03
magnesíum	Mg	1.93	flúor	F	0.03
vetni	H	0.87	strontíum	Sr	0.02
títan	Ti	0.58	öll önnur	-	0.47

Frumeindir og sameindir

Frumeind er minnsta ögn frumefnis sem hefur eiginleika þess efnis og getur tekið þátt í efnasameiningu. Tökum frumefnið gull sem dæmi. Ímyndaðu þér að skera gullmola í tvennt, skera síðan annan helminginn aftur í tvennt og endurtaka þetta ferli þar til eftir stendur gullbiti sem er svo lítill að ekki er hægt að skera hann í tvennt (sama hversu lítill hnífurinn þinn er). Þessi minnsti mögulegi gullbiti er frumeind (dregið af gríska orðinu atomos, sem þýðir „ódeilanlegur“) (mynd 1.12). Þessi frumeind væri ekki lengur gull ef henni væri skipt frekar niður.

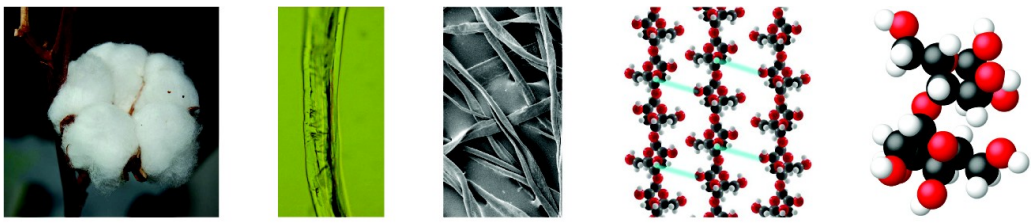


(a) (b)

Mynd 1.12 (a) Þessi ljósmynd sýnir gullmola. (b) Skimunargöngusmásjá (STM) getur sýnt yfirborð fastra efna, eins og þessi mynd af gullkristalli sýnir. Hver kúla táknar eina gullfrumeind. (heimild a: breytt verk frá United States Geological Survey; heimild b: breytt verk eftir „Erwinrossen“/Wikimedia Commons)

Fyrsta tillagan um að efni sé gert úr frumeindum er eignuð grísku heimspekingunum Levkippusi og Demókrítosi, sem þróuðu hugmyndir sínar á 5. öld f.Kr. Það var þó ekki fyrr en í byrjun 19. aldar að John Dalton (1766–1844), breskur skólakennari með brennandi áhuga á vísindum, studdi þessa tilgátu með magnbundnum mælingum. Síðan þá hafa endurteknar tilraunir staðfest marga þætti tilgátunnar og hún er nú ein af meginkenningum efnafræðinnar. Aðrir þættir frumeindakenningar Daltons eru enn notaðir, en með smávægilegum breytingum (nánar er fjallað um kenningu Daltons í kaflanum um frumeindir og sameindir).

Frumeind er svo smá að erfitt er að ímynda sér stærð hennar. Eitt af því smæsta sem við getum séð með berum augum er stakur þráður í kóngulóarvef. Þessir þræðir eru um einn tíuþúsundasta hluta úr sentímetra (0,0001 cm) í þvermál. Þótt þversnið eins þráðar sé nánast ósýnilegt án smásjár er það risastórt á mælikvarða frumeinda. Ein kolefnisfrumeind í vefnum hefur um það bil 0,000000015 sentímetra þvermál og það þyrfti um 7000 kolefnisfrumeindir til að spanna þvermál þráðarins. Til að setja þetta í samhengi má nefna að ef kolefnisfrumeind væri á stærð við tíkall væri þversnið eins þráðar stærra en fótboltavöllur, og það þyrfti um 150 milljónir slíkra „kolefnistíkalla“ til að þekja hann. Mynd 1.13 sýnir sífellt nákvæmari smásjár- og frumeindamyndir af venjulegri bómull.

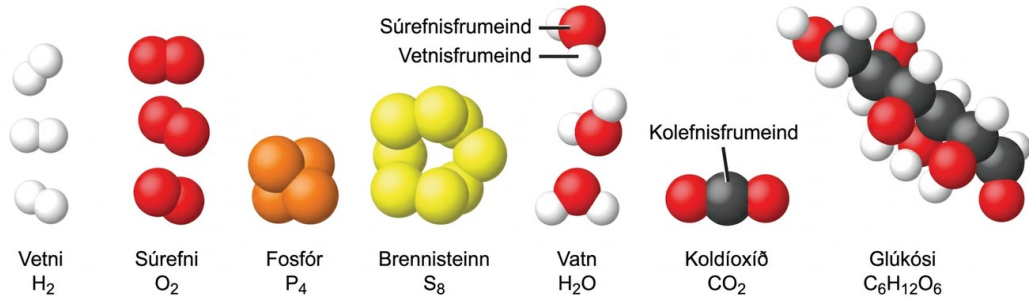


(a) (b) (c) (d) (e)

Mynd 1.13 Þessar myndir sýna sífellt nákvæmari sýn: (a) bómullarhnúð, (b) stakan bómullarþráð í ljóssmásjá (stækkað 40 sinnum), (c) mynd af bómullarþræði tekin með rafeindasmásjá (mun meiri stækkun en í ljóssmásjá); og (d og e) líkön af þræðinum á frumeindastigi (kúlur í mismunandi litum tákna frumeindir mismunandi frumefna). (heimild c: breytt verk eftir „Featheredtar“/Wikimedia Commons)

Frumeind er svo létt að einnig er erfitt að ímynda sér massa hennar. Milljarður blýfrumeinda (1.000.000.000 frumeindir) vegur um 3×10^{-13} grömm, sem er massi sem er allt of lítill til að hægt sé að vigta hann á næmustu vogum heims. Það þyrfti yfir 300.000.000.000.000 blýfrumeindir (300 billjónir, eða 3×10^{14}) til að hægt væri að vigta þær, og þær vægju aðeins 0,0000001 grömm.

Sjaldgæft er að finna söfn stakra frumeinda. Aðeins fáein frumefni, eins og lofttegundirnar helíum, neon og argon, samanstanda af safni stakra frumeinda sem hreyfast óháð hver annarri. Önnur frumefni, eins og lofttegundirnar vetni, köfnunarefni, súrefni og klór, eru gerð úr einingum sem samanstanda af pörum frumeinda (mynd 1.14). Eitt form frumefnisins fosfórs samanstendur af einingum úr fjórum fosfórfrumeindum. Frumefnið brennisteinn er til í ýmsum formum og eitt þeirra samanstendur af einingum úr átta brennisteinsfrumeindum. Þessar einingar kallast sameindir. Sameind samanstendur af tveimur eða fleiri frumeindum sem tengjast með sterkum kröftum sem kallast efnatengi. Frumeindirnar í sameind hreyfast sem ein heild, líkt og gosdósir í kippu eða lyklar á einum lyklahring. Sameind getur verið gerð úr tveimur eða fleiri eins frumeindum, eins og í sameindum frumefnanna vetnis, súrefnis og brennisteins, eða hún getur verið gerð úr tveimur eða fleiri mismunandi frumeindum, eins og í vatnssameindum. Hver vatnssameind er eining sem inniheldur tvær vetnisfrumeindir og eina súrefnisfrumeind. Hver glúkósasameind er eining sem inniheldur 6 kolefnisfrumeindir, 12 vetnisfrumeindir og 6 súrefnisfrumeindir. Líkt og frumeindir eru sameindir ótrúlega smáar og léttar. Ef venjulegt vatnsglas væri stækkað upp í stærð jarðarinnar yrðu vatnssameindirnar í því á stærð við golfkúlur.

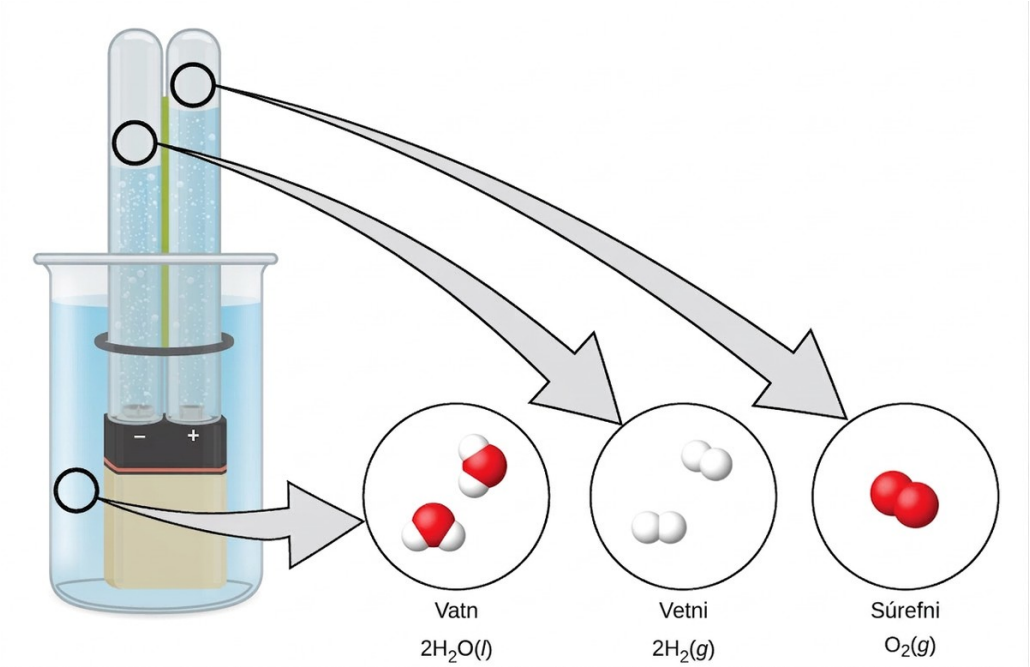


Mynd 1.14 Frumefnin vetni, súrefni, fosfór og brennisteinn mynda sameindir sem samanstanda af tveimur eða fleiri frumeindum sama frumefnis. Efnasamböndin vatn, koldíoxíð og glúkósi samanstanda af samsetningum frumeinda mismunandi frumefna.

EFNAFRÆÐI Í DAGLEGU LÍFI

Sundrun vatns og framleiðsla vetnis

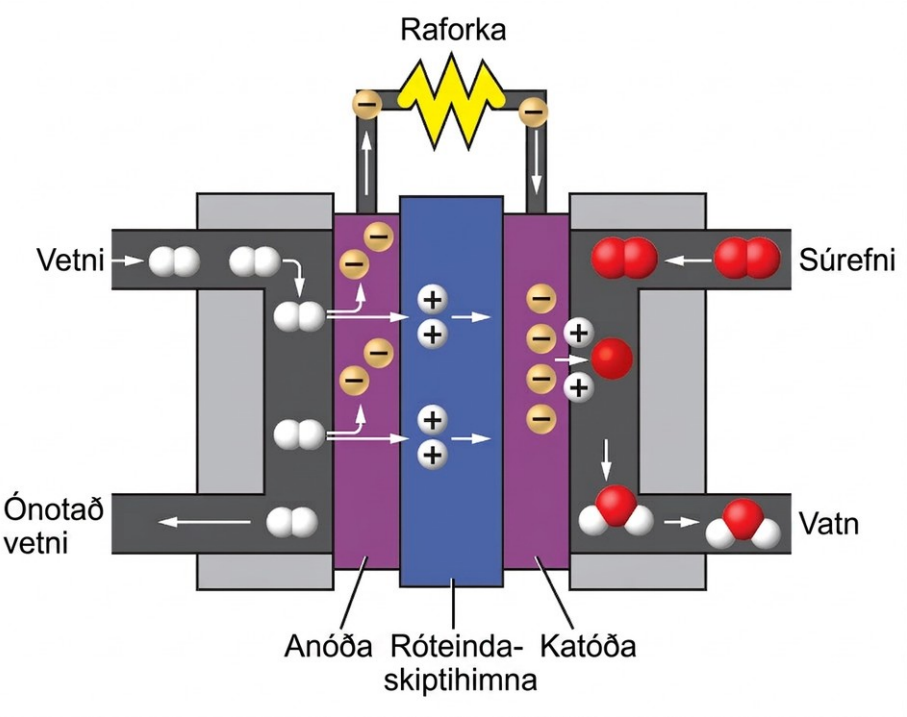
Vatn samanstendur af frumefnunum vetni og súrefni sem sameinast í hlutföllunum 2 á móti 1. Hægt er að sundra vatni í vetnis- og súrefnisgas með því að bæta við orku. Ein leið til þess er að nota rafhlöðu eða aflgjafa, eins og sýnt er á mynd 1.15.



Sundrun vatns er sýnd á stórsæju, smásæju og táknrænu sviði. Rafhlaðan gefur rafstraum (á smásæju sviði) sem sundrar vatninu. Á stórsæja sviðinu aðskilst vökvinn í lofttegundirnar vetni (til vinstri) og súrefni (til hægri). Á táknrænan hátt er þessi breyting sett fram með því að sýna hvernig fljótandi H2O aðskilst í H2 og O2 gas.

Sundrun vatns felur í sér endurröðun frumeindanna í vatnssameindum yfir í aðrar sameindir, sem innihalda annars vegar tvær vetnisfrumeindir og hins vegar tvær súrefnisfrumeindir. Tvær vatnssameindir mynda eina súrefnissameind og tvær vetnissameindir. Framsetningin á því sem gerist, $2\,H_2O(l) \rightarrow 2\,H_2(g) + O_2(g)$, verður skoðuð nánar í síðari köflum.

Lofttegundirnar tvær sem myndast hafa gerólíka eiginleika. Súrefni er ekki eldfimt en er nauðsynlegt fyrir bruna eldsneytis, en vetni er mjög eldfimt og öflugur orkugjafi. Hvernig mætti nýta þessa þekkingu í heiminum okkar? Ein hagnýting felst í rannsóknum á sparneytnari samgöngum. Efnarafalsbílar (FCV) ganga fyrir vetni í stað bensíns (mynd 1.16). Þeir eru nýtnari en bílar með brunahreyfli, menga ekki og draga úr losun gróðurhúsalofttegunda, sem gerir okkur minna háð jarðefnaeldsneyti. Efnarafalsbílar eru þó ekki enn hagkvæmir og núverandi vetnisframleiðsla byggist á jarðgasi. Ef hægt er að þróa aðferð til að sundra vatni á hagkvæman hátt, eða framleiða vetni með öðrum umhverfisvænum hætti, gætu efnarafalsbílar orðið farartæki framtíðarinnar.



Mynd 1.16 Eldsneytisrafali framleiðir raforku úr vetni og súrefni með rafefnafræðilegu ferli og gefur einungis frá sér vatn sem úrgangsefni.

EFNAFRÆÐI Í DAGLEGU LÍFI

Efnafræði farsíma

Ímyndaðu þér hversu öðruvísi líf þitt væri án farsíma (mynd 1.17) og annarra snjalltækja. Farsímar eru búnir til úr fjölmörgum efnum sem eru unnin, hreinsuð og sett saman með víðtækum og djúpum skilningi á efnafræðilegum lögmálum. Um 30% þeirra frumefna sem finnast í náttúrunni er að finna í dæmigerðum snjallsíma. Hulstur, skrokkur og rammi símans samanstanda af blöndu af sterkum, endingargóðum fjölliðum sem eru aðallega gerðar úr kolefni, vetni, súrefni og köfnunarefni [akrýlnítríl-bútadíen-stýreni (ABS) og pólýkarbónat-hitaþjálu plasti], og léttum, sterkum burðarmálmum, svo sem áli, magnesíum og járni. Skjárinn er gerður úr sérstaklega hertu gleri (kísilgleri sem styrkt er með viðbót áls, natríums og kalíums) og er húðaður með efni sem gerir hann leiðandi (svo sem indíumtínoxíði). Rásaborðið notar hálfleiðaraefni (venjulega kísil); algenga málma eins og kopar, tin, silfur og gull; og ókunnuglegri frumefni eins og yttríum, praseódýmíum og gadólíníum. Rafhlaðan byggist á litíumjónum og ýmsum öðrum efnum, þar á meðal járni, kóbalti, kopar, pólýetýlenoxíði og pólýakrýlnítríli.



Mynd 1.17 Nærri þriðjungur náttúrulegra frumefna er notaður við framleiðslu farsíma. (heimild: breytt verk eftir John Taylor)

1.3 Eðlis- og efnafræðilegir eiginleikar

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- greint eðlisfræðilega og efnafræðilega eiginleika og eðlis- og efnabreytingar efnis
- greint eiginleika efnis sem magnbundna eða eðlisbundna

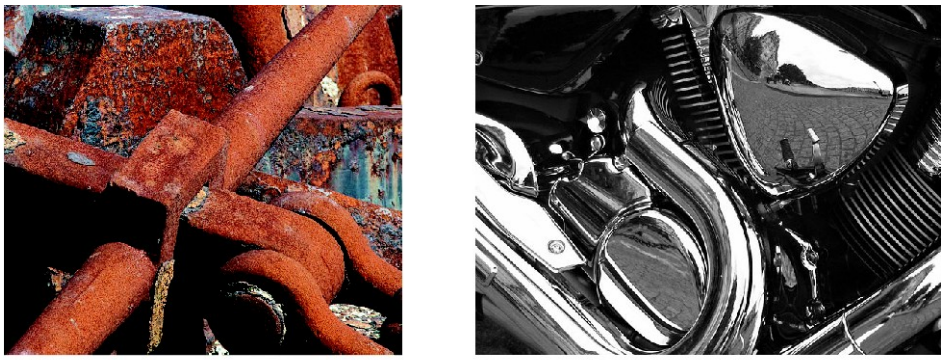
Þau einkenni sem greina eitt efni frá öðru kallast eiginleikar. Eðlisfræðilegur eiginleiki er einkenni efnis sem tengist ekki breytingu á efnasamsetningu þess. Þekkt dæmi um eðlisfræðilega eiginleika eru eðlismassi, litur, harka, bræðslumark, suðumark og rafleiðni. Suma eðlisfræðilega eiginleika, eins og eðlismassa og lit, má athuga án þess að breyta eðlisástandi efnisins. Aðra eðlisfræðilega eiginleika, svo sem bræðslumark járns eða frostmark vatns, er aðeins hægt að athuga þegar efnið verður fyrir eðlisbreytingu. Eðlisbreyting er breyting á ham, formi eða eiginleikum efnis án þess að efnasamsetning þeirra efna sem í því eru breytist. Eðlisbreytingar eiga sér stað þegar vax bráðnar, þegar sykur leysist upp í kaffi og þegar gufa þéttist í fljótandi vatn (mynd 1.18). Önnur dæmi um eðlisbreytingar eru segulmögnun og afsegulmögnun málma (eins og gert er við algeng þjófavarnarmerki) og mölun fastra efna í duft (sem getur stundum leitt til sýnilegra litabreytinga). Í hverju þessara dæma verður breyting á ham, formi eða eiginleikum efnisins, en engin breyting á efnasamsetningu þess.



(a) (b)

Mynd 1.18 (a) Vax verður fyrir eðlisbreytingu þegar fast vax er hitað og verður að fljótandi vaxi. (b) Gufa sem þéttist inni í eldunarpotti er eðlisbreyting, þar sem vatnsgufa breytist í fljótandi vatn. (heimild a: breytt verk eftir „95jb14“/Wikimedia Commons; heimild b: breytt verk eftir „mjneuby“/Flickr)

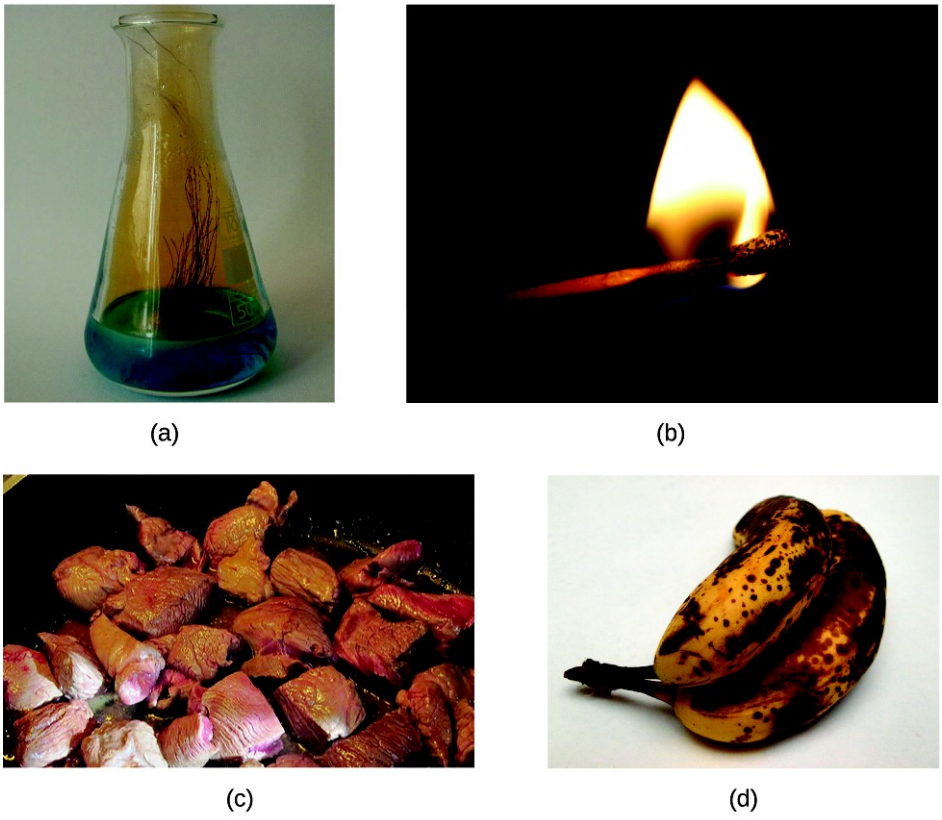
Geta efnis til að breytast í aðra tegund efnis, eða skortur á slíkri getu, er efnafræðilegur eiginleiki. Dæmi um efnafræðilega eiginleika eru eldfimi, eiturhrif, súrleiki og margar aðrar tegundir hvarfgirni. Járn sameinast til dæmis súrefni í nærveru vatns og myndar ryð; króm oxast ekki (mynd 1.19). Nítróglýserín er mjög hættulegt vegna þess að það springur auðveldlega. Neon skapar nánast enga hættu þar sem það er mjög óhvarfgjarnt.



(a) (b)

Mynd 1.19 (a) Einn efnafræðilegur eiginleiki járns er að það ryðgar; (b) einn efnafræðilegur eiginleiki króms er að það oxast ekki. (heimild a: breytt verk eftir Tony Hisgett; heimild b: breytt verk eftir „Atoma“/Wikimedia Commons)

Efnabreyting myndar alltaf eina eða fleiri tegundir efnis sem eru frábrugðnar því efni sem var til staðar fyrir breytinguna. Myndun ryðs er efnabreyting vegna þess að ryð er önnur tegund efnis en járnið, súrefnið og vatnið sem voru til staðar áður en ryðið myndaðist. Sprenging nítróglýseríns er efnabreyting þar sem gastegundirnar sem myndast eru allt annars konar efni en upprunalega efnið. Önnur dæmi um efnabreytingar eru efnahvörf sem framkvæmd eru á rannsóknarstofu (eins og þegar kopar hvarfast við saltpéturssýru), hvers kyns bruni og þegar matur er eldaður, meltur eða rotnar (mynd 1.20).



Mynd 1.20 (a) Kopar og saltpéturssýra verða fyrir efnabreytingu og mynda koparnítrat og brúnt köfnunarefnistvíoxíð á gasformi. (b) Við bruna eldspýtu verða sellulósi í eldspýtunni og súrefni úr andrúmsloftinu fyrir efnabreytingu og mynda koltvíoxíð og vatnsgufu. (c) Eldun á rauðu kjöti veldur fjölda efnabreytinga, þar á meðal oxun járns í mýóglóbíni sem leiðir til hinnar þekktu litabreytingar úr rauðu í brúnt. (d) Þegar banani verður brúnn á sér stað efnabreyting þar sem ný og dekkri (og síður bragðgóð) efni myndast. (heimild b: breytt verk eftir Jeff Turner; heimild c: breytt verk eftir Gloria Cabada-Leman; heimild d: breytt verk eftir Roberto Verzo)

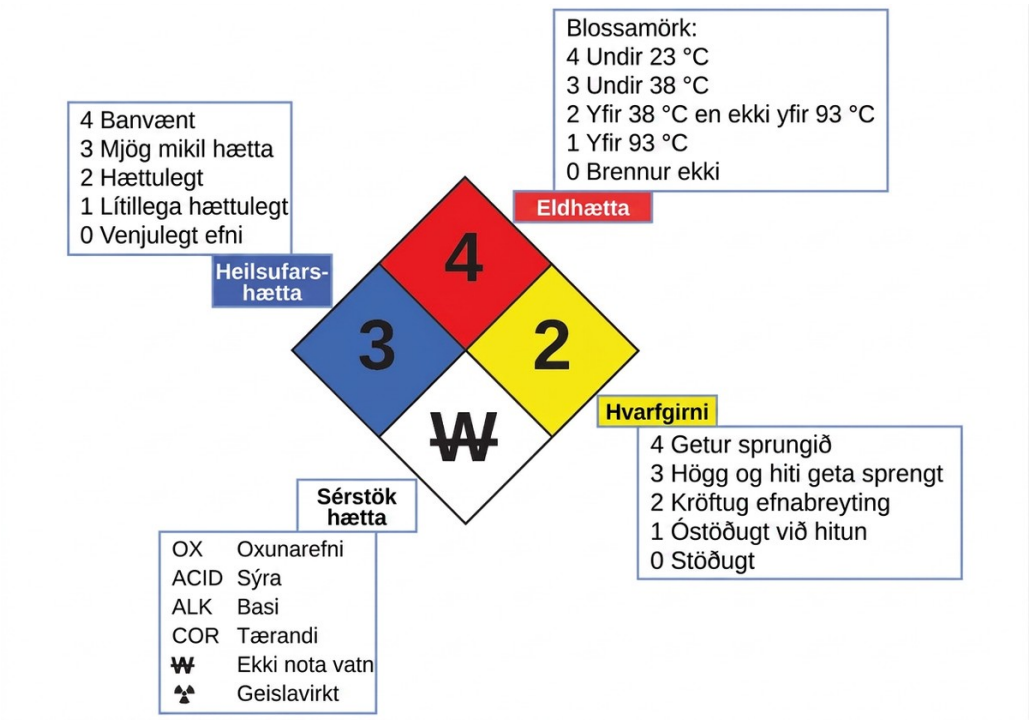
Eiginleikar efnis falla í tvo flokka. Ef eiginleikinn er háður því magni efnis sem er til staðar er hann magnbundinn eiginleiki. Massi og rúmmál efnis eru dæmi um magnbundna eiginleika; til dæmis hefur gallóna af mjólk meiri massa en bolli af mjólk. Gildi magnbundins eiginleika er í beinu hlutfalli við það efnismagn sem um ræðir. Ef eiginleiki efnissýnis er ekki háður því magni efnis sem er til staðar er hann eðlisbundinn eiginleiki. Hitastig er dæmi um eðlisbundinn eiginleika. Ef gallónan og bollinn af mjólk eru bæði við 20 °C (stofuhita) helst hitastigið 20 °C þegar þeim er blandað saman. Sem annað dæmi má nefna hina ólíku en tengdu eiginleika varma og hitastigs. Dropi af heitri matarolíu sem slettist á handlegginn veldur stuttum og minniháttar óþægindum, en pottur af heitri olíu veldur alvarlegum brunasárum. Bæði dropinn og potturinn af olíu eru við sama hitastig (eðlisbundinn eiginleiki), en potturinn inniheldur augljóslega mun meiri varma (magnbundinn eiginleiki).

EFNAFRÆÐI Í DAGLEGU LÍFI

Hættutígull

Vera má að þú hafir séð táknið sem sýnt er á mynd 1.21 á efnaílátum á rannsóknarstofu eða vinnustað. Þessi efnahættutígull, sem stundum er kallaður „brunatígull“ eða „hættutígull“,

veitir dýrmætar upplýsingar sem draga saman þær ýmsu hættur sem hafa þarf í huga þegar unnið er með tiltekið efni.

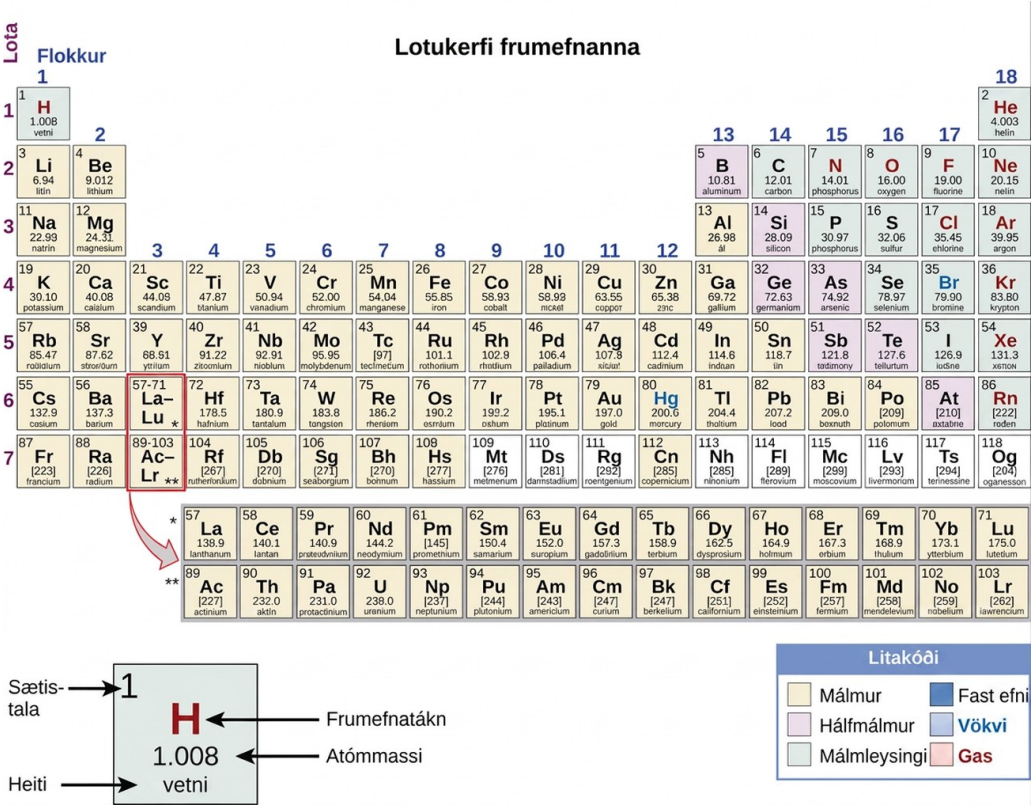


Mynd 1.21 Hættutígull bandarísku brunavarnasamtakanna (NFPA) tekur saman helstu hættur sem stafa af tilteknu efni.

Hættugreiningarkerfi bandarísku brunavarnasamtakanna (NFPA 704) var þróað af NFPA til að veita öryggisupplýsingar um tiltekin efni. Kerfið lýsir eldfimi, hvarfgirni, heilsufarshættum og öðrum hættum. Innan heildartáknsins tilgreinir efsti (rauði) tígullinn stig eldhættu (hitasvið blossamarks). Blái (vinstri) tígullinn sýnir stig heilsufarshættu. Guli (hægri) tígullinn lýsir hættum tengdum hvarfgirni, svo sem hversu auðveldlega efnið getur sprungið eða orðið fyrir ofsafenginni efnabreytingu. Hvíti (neðsti) tígullinn bendir á sérstakar hættur, til dæmis hvort efnið sé oxunarefni (sem gerir efninu kleift að brenna án lofts/súrefnis), hvort það hvarfist á óvenjulegan eða hættulegan hátt við vatn, sé tærandi, súrt, basískt, líffræðilega hættulegt, geislavirkt og svo framvegis. Hver hætta er metin á kvarðanum 0 til 4, þar sem 0 þýðir engin hætta og 4 þýðir afar hættulegt.

Þótt mörg frumefni séu mjög ólík hvað varðar efnafræðilega og eðlisfræðilega eiginleika hafa sum frumefni svipaða eiginleika. Til dæmis leiða mörg frumefni varma og rafmagn vel, en önnur eru lélegir leiðarar. Þessa eiginleika má nota til að flokka frumefnin í þrjá flokka: málma (frumefni sem leiða vel), málmleysingja (frumefni sem leiða illa) og hálfmálma (frumefni með miðlungs leiðni).

Lotukerfið er tafla yfir frumefni þar sem frumefni með svipaða eiginleika eru höfð saman (mynd 1.22). Þú munt læra meira um lotukerfið þegar þú heldur áfram námi þínu í efnafræði.



Mynd 1.22 Lotukerfið sýnir hvernig hægt er að flokka frumefni eftir ákveðnum svipuðum eiginleikum. Taktu eftir því að bakgrunnsliturinn gefur til kynna hvort frumefni sé málmur, hálfmálmur eða málmleysingi, en litur frumefnatáknsins sýnir hvort það er fast efni, vökvi eða gas.

1.4 Mælingar

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- útskýrt mælingaferlið
- greint þrjá grunnhluta stærðar
- lýst eiginleikum og mælieiningum lengdar, massa, rúmmáls, eðlismassa, hitastigs og tíma
- framkvæmt einfalda útreikninga og umbreytingar á mælieiningum í metrakerfinu og öðrum einingakerfum

Mælingar veita stóran hluta þeirra upplýsinga sem liggja til grundvallar tilgátum, kenningum og lögmálum sem lýsa hegðun efnis og orku bæði á hinu stórsæja og hinu smásæja sviði efnafræðinnar. Hver mæling veitir þrenns konar upplýsingar: stærð eða umfang mælingarinnar (tölu), viðmið til samanburðar (einingu) og vísbendingu um óvissu mælingarinnar. Þótt talan og einingin komi skýrt fram þegar stærð er skráð, er óvissan þáttur í mæliniðurstöðunni sem kemur fremur óbeint fram og verður ræddur síðar.

Talan í mælingunni má setja fram á ýmsan hátt, þar á meðal á tugabroti og á staðalformi. (Staðalform er einnig kallað veldisritháttur; upprifjun á þessu efni má finna í viðauka B.) Til dæmis er hámarksflugtaksmassi Boeing 777-200ER farþegaþotu 298.000 kílógrömm, sem einnig má skrifa sem $2{,}98 \times 10^5$ kg. Massi dæmigerðrar mýflugu er um 0,0000025 kg, sem skrifa má sem $2{,}5 \times 10^{-6}$ kg.

×

×

Einingar, eins og lítrar, pund og sentimetrar, eru viðmið til samanburðar við mælingar. Tveggja lítra flaska af gosi inniheldur rúmmál drykkjar sem er tvöfalt á við hið viðurkennda rúmmál eins lítra. Kjötið sem notað er í 0,25 punda hamborgara vegur fjórðung af hinu viðurkennda pundi. Án eininga getur tala verið merkingarlaus, ruglingsleg eða jafnvel lífshættuleg. Gerum ráð fyrir að læknir ávísi fenóbarbítali til að halda flogum sjúklings í skefjum og tilgreini skammtinn „100“ án þess að taka fram einingar. Þetta er ekki aðeins ruglingslegt fyrir heilbrigðisstarfsmanninn sem gefur skammtinn, heldur geta afleiðingarnar verið skelfilegar: 100 mg gefin þrisvar á dag geta virkað vel sem flogalyf, en stakur skammtur upp á 100 g er meira en tífaldur banvænn skammtur.

Mælieiningar fyrir sjö grunneiginleika („grunneiningar“) eru taldar upp í töflu 1.2. Staðlar þessara eininga eru ákveðnir með alþjóðlegu samkomulagi og kallast Alþjóðlega einingakerfið, eða SI-kerfið (úr frönsku, Le Système International d’Unités). SI-einingar hafa verið notaðar af bandarísku staðlastofnuninni (NIST) síðan 1964. Hægt er að leiða einingar fyrir aðra eiginleika út frá þessum sjö grunneiningum.

Grunneiningar SI-kerfisins

Tafla 1.2

Mældur eiginleiki	**Heiti einingar**	**Tákn einingar**
Lengd	metri	m
Massi	kílógramm	kg
Tími	sekúnda	s
Hitastig	kelvin	K
rafstraumur	amper	A
efnismagn	mól	mol
ljósstyrkur	kandela	cd

Hversdagslegar mælieiningar eru oft skilgreindar sem brot eða margfeldi annarra eininga. Mjólk er til dæmis oft seld í ílátum sem taka 1 gallon (4 kvart), 1 kvart (0,25 gallon) og eitt pint (0,5 kvart). Sama nálgun er notuð fyrir SI-einingar, en þar eru þessi brot eða margfeldi alltaf veldi af 10. Brot eða margfeldi SI-eininga fá nafn sitt með því að bæta forskeyti við nafn grunneiningarinnar. Til dæmis kallast 1000 metra lengd einnig kílómetri vegna þess að

forskeytið kíló þýðir „eitt þúsund“, sem á staðalformi er 10^3 (1 kílómetri = 1000 m = 10^3 m). Forskeytin sem notuð eru og veldin sem 10 er hafið í eru sýnd í töflu 1.3.
Algeng forskeyti mælieininga

Tafla 1.3

Forskeyti	Tákn	Margfaldari	Dæmi
femto	f	10^{-15}	1 femtosecond (fs) = 1 × 10^{-15} s (0.000000000000001 s)
píkó	p	10^{-12}	1 picometer (pm) = 1 × 10^{-12} m (0.000000000001 m)
nanó	n	10^{-9}	4 nanograms (ng) = 4 × 10^{-9} g (0.000000004 g)
míkró	µ	10^{-6}	1 microliter (µL) = 1 × 10^{-6} L (0.000001 L)
millí	m	10^{-3}	2 millimoles (mmol) = 2 × 10^{-3} mol (0.002 mol)
senti	c	10^{-2}	7 centimeters (cm) = 7 × 10^{-2} m (0.07 m)
desi	d	10^{-1}	1 deciliter (dL) = 1 × 10^{-1} L (0.1 L)
kíló	k	10^3	1 kilometer (km) = 1 × 10^3 m (1000 m)
mega	M	10^6	3 megahertz (MHz) = 3 × 10^6 Hz (3,000,000 Hz)
gíga	G	10^9	8 gigayears (Gyr) = 8 × 10^9 yr (8,000,000,000 yr)
tera	T	10^{12}	5 terawatts (TW) = 5 × 10^{12} W (5,000,000,000,000 W)

TENGILL Á NÁMSEFNI

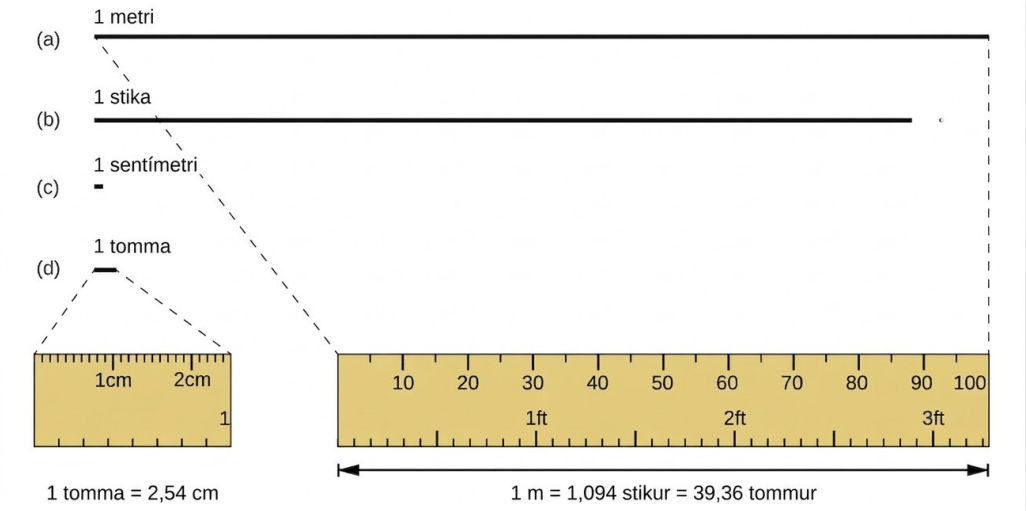
Þarftu upprifjun eða meiri þjálfun í staðalformi? Farðu á þessa vefsíðu til að fara yfir grunnatriði staðalforms.

SI-grunneiningar

Upphaflegar einingar metrakerfisins, sem síðar þróaðist yfir í SI-kerfið, voru festar í sessi í Frakklandi á tímum frönsku byltingarinnar. Upphaflegir staðlar fyrir metrann og kílógrammið voru teknir upp þar árið 1799 og síðar í öðrum löndum. Í þessum hluta eru kynntar fjórar af þeim SI-grunneiningum sem algengast er að nota í efnafræði. Aðrar SI-einingar verða kynntar í síðari köflum.

Lengd

Staðaleining lengdar í bæði SI-kerfinu og upprunalega metrakerfinu er metrinn (m). Upphaflega var metri skilgreindur sem 1/10.000.000 af fjarlægðinni frá norðurpólnum að miðbaug. Nú er hann skilgreindur sem sú vegalengd sem ljós ferðast í lofttæmi á 1/299.792.458 úr sekúndu. Metri er um það bil þremur tommum lengri en stika (mynd 1.23); einn metri er um 39,37 tommur eða 1,094 stikur. Lengri vegalengdir eru oft gefnar upp í kílómetrum (1 km = 1000 m = 10^3 m), en styttri vegalengdir má gefa upp í sentímetrum (1 cm = 0,01 m = 10^{-2} m) eða millimetrum (1 mm = 0,001 m = 10^{-3} m).



Mynd 1.23 Sýndar eru hlutfallslegar lengdir 1 m, 1 stiku, 1 cm og 1 tommu (ekki í raunstærð), auk samanburðar á 2,54 cm og 1 tommu, og á 1 m og 1,094 stikum.

Massi

Staðaleining massa í SI-kerfinu er kílógrammið (kg). Áður var kílógrammið skilgreint af Alþjóðasambandi um hreina og hagnýta efnafræði (IUPAC) sem massi tiltekins viðmiðunarhlutar. Upphaflega var þessi hlutur einn lítri af hreinu vatni, en síðar var það málmhólkur úr platínu-iridín málmblöndu með hæð og þvermál upp á 39 mm (mynd 1.24). Í maí 2019 var þessari skilgreiningu breytt í nýja sem byggist þess í stað á nákvæmlega mældum gildum nokkurra grundvallarfasta eðlisfræðinnar. Eitt kílógramm er um 2,2 pund. Grammið (g) er nákvæmlega jafnt og 1/1000 af massa kílógrammsins (10^{-3} kg).

1

Nánari upplýsingar má finna á https://www.nist.gov/pml/weights-and-measures/si-units-mass



Mynd 1.24 Þessi eftirlíking af frumgerð kílógrammsins, eins og það var áður skilgreint, er varðveitt hjá National Institute of Standards and Technology (NIST) í Maryland. (mynd: National Institutes of Standards and Technology)

Hitastig

Hitastig er eðlisbundinn eiginleiki. SI-eining hitastigs er kelvin (K). Samkvæmt venju IUPAC er orðið kelvin skrifað með litlum staf, K (stór stafur) er notað fyrir einingartáknið, og hvorki orðið „gráða“ né gráðutáknið (°) er notað. Celsíusgráðan (°C) er einnig leyfð í SI-kerfinu, og

þá er bæði orðið „gráða“ og gráðutáknið notað fyrir Celsíusmælingar. Celsíusgráður eru af sömu stærð og kelvin, en kvarðarnir tveir staðsetja núllpunkt sinn á mismunandi stöðum. Vatn frýs við 273,15 K (0 °C) og sýður við 373,15 K (100 °C), og eðlilegur líkamshiti manna er um það bil 310 K (37 °C). Umbreytingin milli þessara tveggja eininga og Fahrenheit-kvarðans verður rædd síðar í þessum kafla.

Tími

SI-grunneining tímans er sekúndan (s). Stutt og löng tímabil má setja fram með viðeigandi forskeytum; til dæmis 3 míkrósekúndur = 0,000003 s = 3×10^{-6} s og 5 megasekúndur = 5.000.000 s = 5×10^{6} s. Að öðrum kosti má nota klukkustundir, daga og ár.

×

×

Afleiddar SI-einingar

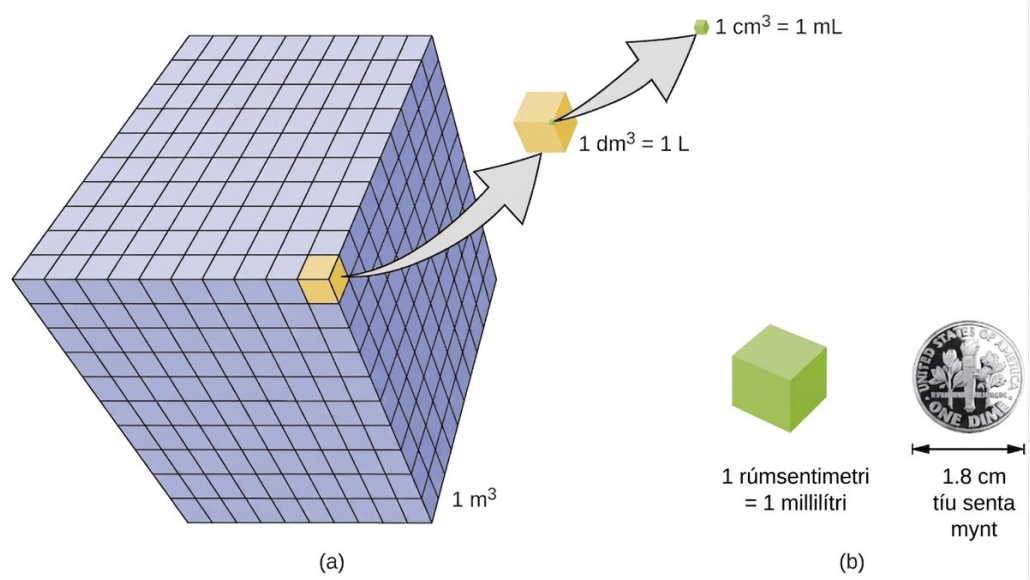
Hægt er að leiða margar einingar út frá SI-grunneiningunum sjö. Til dæmis má nota grunneiningu lengdar til að skilgreina einingu fyrir rúmmál, og grunneiningar massa og lengdar til að skilgreina einingu fyrir eðlismassa.

Rúmmál

Rúmmál er mælikvarði á það rými sem hlutur tekur. Stöðluð SI-eining rúmmáls er skilgreind út frá grunneiningu lengdar (mynd 1.25). Staðaleining rúmmáls er rúmmetri (m^3), sem er teningur þar sem hver hlið er nákvæmlega einn metri að lengd. Til að mæla upp einn rúmmetra af vatni gætum við smíðað teningslaga kassa þar sem hver hlið er nákvæmlega einn metri. Slíkur kassi rúmar einn rúmmetra af vatni eða hvaða öðru efni sem er.

Algengari eining fyrir rúmmál er leidd af desimetranum (0,1 m eða 10 cm). Teningur þar sem hver hlið er nákvæmlega einn desimetri hefur rúmmálið einn rúmdesimetra (dm^3). Lítri (L) er algengara heiti yfir rúmdesimetra. Einn lítri er um það bil 1,06 kvartar.

Rúmsentimetri (cm3) er rúmmál tenings með nákvæmlega einn sentimetra langar hliðar. Skammstöfunin cc (fyrir rúmsentimetra) er oft notuð af heilbrigðisstarfsfólki. Rúmsentimetri jafngildir millilítra (mL) og er 1/1000 úr lítra.



(a) Hlutfallslegt rúmmál er sýnt fyrir teninga sem eru 1 m³, 1 dm³ (1 L) og 1 cm³ (1 mL) (ekki í réttum hlutföllum). (b) Þvermál tíu senta myntar er borið saman við hliðarlengd 1 cm³ (1 mL) tenings.

Eðlismassi

Við notum massa og rúmmál efnis til að ákvarða eðlismassa þess. Þannig eru einingar eðlismassa skilgreindar út frá grunneiningum massa og lengdar.

Eðlismassi efnis er hlutfallið milli massa sýnis af efninu og rúmmáls þess. SI-einingin fyrir eðlismassa er kílógramm á rúmmetra (kg/m³). Í mörgum tilfellum er þetta þó óhentug eining. Því notum við oft grömm á rúmsentimetra (g/cm³) fyrir eðlismassa fastra efna og vökva, og grömm á lítra (g/L) fyrir gastegundir. Þótt undantekningar séu til hafa flestir vökvar og föst efni eðlismassa á bilinu 0,7 g/cm³ (eðlismassi bensíns) til 19 g/cm³ (eðlismassi gulls). Eðlismassi lofts er um 1,2 g/L. Tafla 1.4 sýnir eðlismassa nokkurra algengra efna. Eðlismassi algengra efna

Tafla 1.4

Föst efni	Vökvar	Lofttegundir (við 25 °C og 1 atm)
ice (at 0 °C) 0.92 g/cm^3	water 1.0 g/cm^3	þurrt loft 1,20 g/L
oak (wood) 0.60–0.90 g/cm^3	ethanol 0.79 g/cm^3	súrefni 1,31 g/L
iron 7.9 g/cm^3	acetone 0.79 g/cm^3	köfnunarefni 1,14 g/L
copper 9.0 g/cm^3	glycerin 1.26 g/cm^3	koldíoxíð 1,80 g/L
lead 11.3 g/cm^3	olive oil 0.92 g/cm^3	helíum 0,16 g/L
silver 10.5 g/cm^3	gasoline 0.70–0.77 g/cm^3	neon 0,83 g/L
gold 19.3 g/cm^3	mercury 13.6 g/cm^3	radon 9,1 g/L

Þótt til séu margar leiðir til að ákvarða eðlismassa hlutar er einfaldasta aðferðin sennilega sú að finna fyrst massa og rúmmál hlutarins hvort í sínu lagi og deila síðan massa sýnisins með rúmmáli þess. Í eftirfarandi dæmi er massi hlutarins mældur með vog en rúmmál hans reiknað út frá lengdarmælingum.

$$\text{density} = \frac{\text{mass}}{\text{volume}}$$

SÝNIDÆMI 1.1

Útreikningur á eðlismassa

Gull — í formi hleifa, stanga og mynta — hefur verið notað sem gjaldmiðill í margar aldir. Til að svíkja fólk til að greiða fyrir gullhleif án þess að fjárfesta í raunverulegum gullhleifi hafa menn reynt að fylla holrými í gullhleifum með blýi til að telja kaupendum trú um að allur hleifurinn sé úr gulli. Þetta virkar þó ekki: Blý er þungt efni en eðlismassi þess er ekki jafn mikill og eðlismassi gulls, 19,3 g/cm³. Hver er eðlismassi blýs ef blýteningur hefur brúnarlengdina 2,00 cm og massann 90,7 g?

Lausn

Hægt er að reikna eðlismassa efnis með því að deila massa þess með rúmmáli. Rúmmál tenings er reiknað með því að hefja brúnarlengdina í þriðja veldi.

$$\text{volume of lead cube} = 2.00\,cm \times 2.00\,cm \times 2.00\,cm = 8.00\ \text{cm}^3$$

$$\text{density} = \frac{\text{mass}}{\text{volume}} = \frac{90.7\ \text{g}}{8.00\ \text{cm}^3} = 11.3\ \text{g/cm}^3$$

(Fjallað verður um ástæðu þess að námundað er að fyrsta aukastaf í næsta kafla.)

Prófaðu þig áfram

(Fjallað verður um ástæðu þess að námundað er að fyrsta aukastaf í næsta kafla.)

(b) Ef teningurinn í lið (a) er úr kopar og hefur massann 5,34 g, hver er þá eðlismassi kopars gefinn upp með tveimur aukastöfum?

SVAR:

(a) 0.599 cm³; (b) 8.91 g/cm³

TENGILL Á NÁMSEFNI

Til að læra meira um sambandið milli massa, rúmmáls og eðlismassa má nota þennan gagnvirka hermi til að kanna eðlismassa mismunandi efna.

SÝNIDÆMI 1.2

Notkun vatnsrýmingar til að ákvarða eðlismassa

Þetta verkefni notar hermun til að sýna aðra aðferð við að ákvarða eðlismassa, þar sem rúmmál hlutarins er mælt með vatnsfærslu. Notaðu herminn til að ákvarða eðlismassa járns og viðar.

Lausn

Smelltu á hnappinn „turn fluid into water“ í herminum til að stilla eðlismassa vökvans í bikarglasinu á 1,00 g/mL. Fjarlægðu rauða kubbinn úr bikarglasinu og taktu eftir að rúmmál vatnsins er 25,5 mL. Veldu járnsýnið með því að smella á „iron“ í efnistöflunni neðst á skjánum, settu járnkubbinn á vogarskálina og taktu eftir að massi hans er 31,48 g. Færðu járnkubbinn yfir í bikarglasið og taktu eftir að hann sekkur, ryður frá sér vatni sem jafngildir rúmmáli hans sjálfs og veldur því að vatnsyfirborðið hækkar í 29,5 mL. Rúmmál járnkubbsins er því:

$$v_{\text{iron}} = 29.5\,mL - 25.5\,mL = 4.0\,mL$$

Eðlismassi járnsins er síðan reiknaður sem:

$$\text{density} = \frac{\text{mass}}{\text{volume}} = \frac{31.48\ \text{g}}{4.0\,mL} = 7.9\ \text{g/mL}$$

Taktu járnkubbinn úr bikarglasinu, breyttu efni kubbsins í við og endurtaktu síðan massa- og rúmmálsmælingarnar. Ólíkt járni sekkur viðarkubburinn ekki í vatninu heldur flýtur á yfirborði þess. Til að mæla rúmmál hans skaltu draga hann niður fyrir yfirborð vatnsins þannig að hann fari alveg í kaf.

$$\text{density} = \frac{\text{mass}}{\text{volume}} = \frac{1.95\ \text{g}}{3.0\,mL} = 0.65\ \text{g/mL}$$

Athugið: Sú hegðun að sökkva eða fljóta sem sýnd er í þessu dæmi sýnir eiginleikann „uppdrif“ (sjá æfingu 1.42 og æfingu 1.43 í lok kaflans).

Prófaðu þig áfram

Fylgdu aðferðinni um vatnsrýmingu og notaðu herminn til að mæla eðlismassa frauðsýnisins.

SVAR:

0,230 g/mL

1.5 Óvissa, réttleiki og nákvæmni mælinga

NÁMSMARKMIÐ

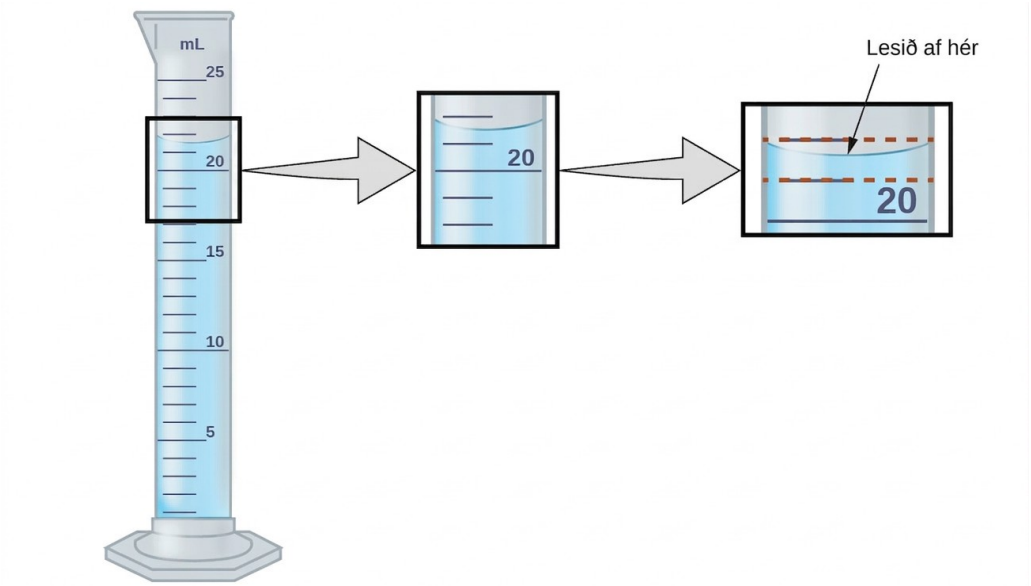
Að þessum kafla loknum munt þú geta:

- skilgreint réttleika og nákvæmni
- greint á milli nákvæmra og ónákvæmra talna
- sett fram óvissu í stærðum á réttan hátt með marktækum stöfum
- beitt viðeigandi námundunarreglum á útreiknaðar stærðir

Talning er eina tegund mælinga sem er laus við óvissu, að því gefnu að fjöldi hlutanna sem taldir eru breytist ekki á meðan á talningu stendur. Niðurstaða slíkrar talningar er dæmi um nákvæma tölu. Með því að telja eggin í öskju má ákvarða nákvæmlega hversu mörg egg hún inniheldur. Tölugildi skilgreindra stærða eru einnig nákvæm. Samkvæmt skilgreiningu er 1 fet nákvæmlega 12 tommur, 1 tomma er nákvæmlega 2,54 sentimetrar og 1 gramm er nákvæmlega 0,001 kílógramm. Stærðir sem fengnar eru með öðrum mælingum en talningu eru hins vegar háðar óvissu í mismiklum mæli vegna hagnýtra takmarkana á því mæliferli sem notað er.

Marktækir stafir í mælingum

Tölugildi mældra stærða eru ekki nákvæm, ólíkt skilgreindum eða töldum stærðum. Til að mæla rúmmál vökva í mæliglasi ætti að lesa af við botn vökvabogans, sem er lægsti punkturinn á sveigðu yfirborði vökvans.



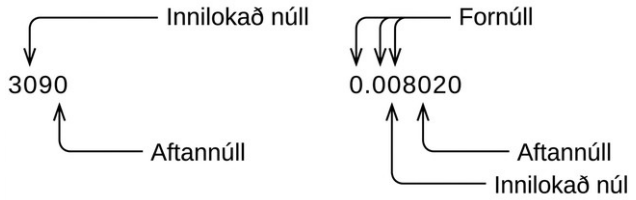
Mynd 1.26 Til að mæla rúmmál vökva í þessu mæliglasi þarf að skipta bilinu milli 21 og 22 mL merkja í huganum niður í tíundu hluta úr millilítra og lesa síðan af (áætla) við botn vökvabogans.

Sjá mynd 1.26. Botn vökvabogans í þessu tilfelli liggur greinilega á milli merkjanna fyrir 21 og 22, sem þýðir að rúmmál vökvans er vissulega meira en 21 mL en minna en 22 mL. Vökvaboginn virðist vera aðeins nær 22 mL merkinu en 21 mL merkinu og því væri 21,6 mL raunhæft mat á rúmmáli vökvans. Í tölunni 21,6 eru tölustafirnir 2 og 1 því öruggir, en 6 er áætlun. Sumir gætu metið stöðu vökvabogans þannig að hann sé jafnlangt frá báðum merkjum og áætlað að tölustafurinn í tíundasætinu sé 5, á meðan aðrir gætu talið hann vera enn nær 22 mL merkinu og áætlað að þessi tölustafur sé 7. Athugið að það væri tilgangslaust að reyna að áætla tölustaf fyrir hundraðshlutasætið, þar sem tölustafurinn í tíundasætinu er

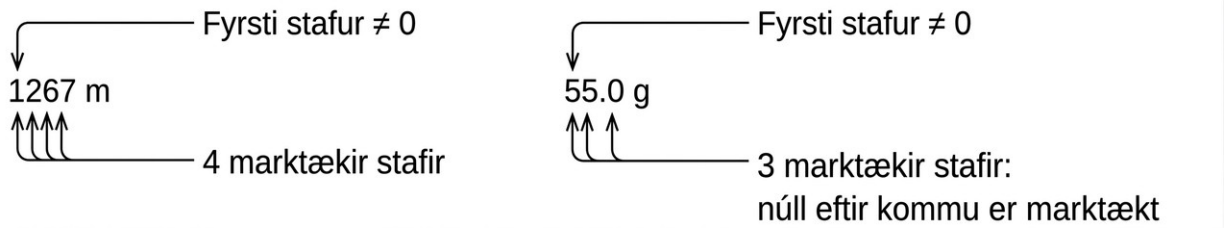
óviss. Almennt leyfa talnakvarðar, eins og sá sem er á þessu mæliglasi, mælingar niður í einn tíunda hluta minnstu kvarðaskiptingar. Kvarðinn í þessu tilfelli hefur 1 mL skiptingar og því má mæla rúmmál að næsta 0,1 mL.

Þetta hugtak á við um allar mælingar, jafnvel þótt ekki sé gerð virk áætlun. Ef mynt er sett á hefðbundna rafeindavog gæti mælingin sýnt 6,72 g. Tölustafirnir 6 og 7 eru öruggir og 2 gefur til kynna að massi myntarinnar sé líklega á milli 6,71 og 6,73 gramma. Myntin vegur um það bil 6,72 grömm, með tilgreindri óvissu í mælingunni upp á ±0,01 gramm. Ef myntin er vegin á nærnari vog gæti massinn verið 6,723 g. Þetta þýðir að massi hennar liggur á milli 6,722 og 6,724 gramma, sem er 0,001 gramms óvissa. Sérhver mæling hefur einhverja óvissu, sem fer eftir því tæki sem notað er (og færni notandans). Allir tölustafir í mælingu, þar með talinn óvissi aftasti stafurinn, kallast marktækir stafir. Athugið að núll getur verið mælt gildi. Ef staðið er á vog sem sýnir þyngd í heilum pundum og hún sýnir „120“, þá eru 1 (hundruð), 2 (tugir) og 0 (einingar) öll marktæk (mæld) gildi.

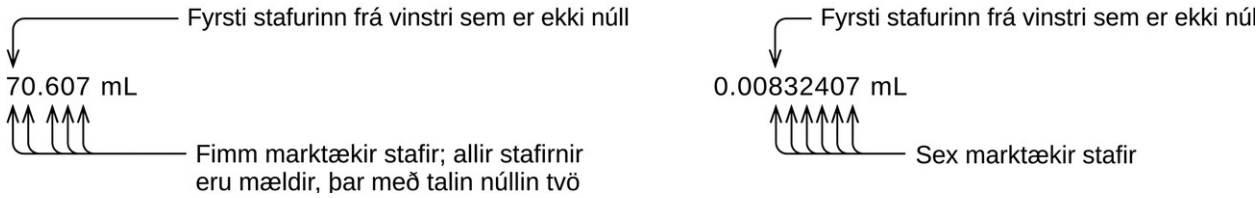
Niðurstaða mælingar er rétt framsett þegar marktækir stafir hennar endurspegla nákvæmlega vissu mæliferlisins. En hvað ef verið er að greina uppgefið gildi og reynt að ákvarða hvað er marktækt og hvað ekki? Til að byrja með eru allir tölustafir sem ekki eru núll marktækir og það eru aðeins núllin sem krefjast umhugsunar. Hér verða notuð hugtökin „fornúll“, „aftannúll“ og „innilokuð núll“ og skoðað hvernig eigi að meðhöndla þau.



Byrjað er á fyrsta tölustafnum frá vinstri sem ekki er núll, og hann talinn ásamt öllum tölustöfum til hægri. Þetta er fjöldi marktækra stafa í mælingunni, nema aftasti stafurinn sé aftannúll sem liggur vinstra megin við tugakommuna.



Innilokuð núll eru tilkomin vegna mælingar og eru því alltaf marktæk. Fornúll eru hins vegar aldrei marktæk — þau segja aðeins til um hvar tugakomman er staðsett.



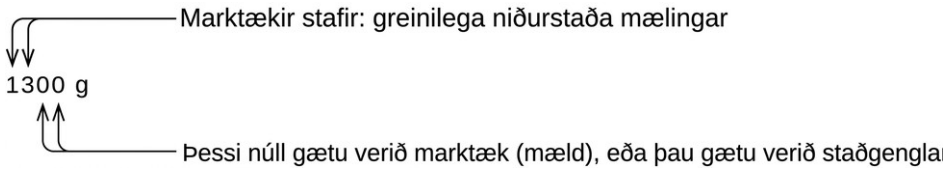
Fornúllin í þessu dæmi eru ekki marktæk. Hægt væri að nota veldarithátt (eins og lýst er í viðauka B) og setja töluna fram sem $8{,}32407 \times 10^{-3}$; þá inniheldur talan 8,32407 alla marktæku stafina og 10^{-3} staðsetur tugakommuna.×

Fjöldi marktækra stafa er óviss í tölu sem endar á núlli vinstra megin við staðsetningu tugakommunnar. Núllin í mælingunni 1 300 grömm gætu verið marktæk eða þau gætu einfaldlega gefið til kynna hvar tugakomman er staðsett. Þessa tvíræðni má leysa með því að nota veldarithátt: $1{,}3 \times 10^3$ (tveir marktækir stafir), $1{,}30 \times 10^3$ (þrír marktækir stafir, ef tugirnir voru mældir), eða $1{,}300 \times 10^3$ (fjórir marktækir stafir, ef einingarnar voru einnig mældar). Í þeim tilvikum þar sem aðeins talan á tugakerfisformi er tiltæk er skynsamlegt að gera ráð fyrir að öll aftannúll séu ómarktæk.

×

×

×



Þegar fjöldi marktækra stafa er ákvarðaður er mikilvægt að gefa gaum að uppgefnum gildum. Einnig þarf að hugsa um mælinguna og marktæku stafina út frá því hvað er raunhæft eða líklegt þegar metið er hvort gildið sé rökrétt. Til dæmis sýndi opinbert manntal í janúar 2014 að íbúafjöldi Bandaríkjanna væri 317.297.725. Heldur þú að mannfjöldi Bandaríkjanna hafi verið ákvarðaður rétt með þessum níu marktæku stöfum, það er að segja upp á hvern einasta mann? Fólk fæðist, deyr eða flytur til og frá landinu á hverri stundu. Þar að auki eru gerðar ályktanir til að gera grein fyrir þeim mikla fjölda fólks sem ekki er raunverulega talinn. Vegna þessarar óvissu gæti verið raunhæfara að gera ráð fyrir að við þekkjum mannfjöldann með um það bil milljón manna skekkju. Í því tilviki ætti að gefa mannfjöldann upp sem $3{,}17 \times 10^8$ manns.×

Marktækir stafir í útreikningum

Önnur mikilvæg meginregla um óvissu er að niðurstöður sem reiknaðar eru út frá mælingu eru að minnsta kosti jafn óvissar og mælingin sjálf. Taka þarf tillit til óvissu í mælingum til að koma í veg fyrir að óvissa í reiknuðum niðurstöðum sé rangt framsett. Ein leið til þess er að gefa upp niðurstöðu útreiknings með réttum fjölda marktækra stafa. Hann ræðst af eftirfarandi þremur reglum um námundun talna:

1. Þegar tölur eru lagðar saman eða dregnar frá skal námunda niðurstöðuna að sama fjölda aukastafa og sú tala sem hefur fæsta aukastafi (sú tala sem hefur mesta óvissu hvað varðar samlagningu og frádrátt).
2. Þegar tölur eru margfaldaðar eða þeim er deilt skal námunda niðurstöðuna að sama fjölda tölustafa og sú tala sem hefur fæsta marktæka stafi (sú tala sem hefur mesta óvissu hvað varðar margföldun og deilingu).
3. Ef tölustafurinn sem á að fella niður (sá sem er beint hægra megin við stafinn sem á að halda) er minni en 5 skal „námunda niður“ og halda stafnum óbreyttum. Ef hann er stærri en 5 skal „námunda upp“ og hækka stafinn sem haldið er um 1. Ef stafurinn sem fellur niður er 5, og hann er annaðhvort síðasti stafurinn í tölunni eða á eftir honum koma aðeins núll, skal námunda upp eða niður eftir því hvort það skilar sléttri tölu fyrir stafinn sem haldið er. Ef einhverjir stafir aðrir en núll koma á eftir fimmunni sem fellur niður skal námunda upp. (Síðasti hluti þessarar reglu kann að virðast dálítið undarlegur, en hann byggist á áreiðanlegri tölfræði og miðar að því að forðast skekkju þegar tölustafnum „5“ er sleppt, þar sem hann er jafn nálægt báðum mögulegum gildum stafsins sem haldið er.)

Eftirfarandi dæmi sýna hvernig þessari reglu er beitt við að námunda nokkrar mismunandi tölur að þremur marktækum stöfum:

- 0,028675 námundast „upp“ í 0,0287 (stafurinn sem fellur niður, 7, er stærri en 5)
- 18,3384 námundast „niður“ í 18,3 (tölustafurinn sem fellur niður, 3, er minni en 5)
- 6,8752 námundast „upp“ í 6,88 (tölustafurinn sem fellur niður er 5 og tölustafur sem er ekki núll kemur á eftir honum)
- 92,85 námundast „niður“ í 92,8 (tölustafurinn sem fellur niður er 5 og tölustafurinn sem haldið er er sléttur)

Skoðum þessar reglur nánar með nokkrum dæmum.

SÝNIDÆMI 1.3

Námundun talna

Námundaðu eftirfarandi að tilgreindum fjölda marktækra stafa:

(a) 31,57 (að tveimur marktækum stöfum)

(b) 8,1649 (að þremur marktækum stöfum)

(c) 0,051065 (í fjóra marktæka stafi)

(d) 0,90275 (í fjóra marktæka stafi)

Lausn

(a) 31,57 námundast „upp“ í 32 (tölustafurinn sem fellur niður er 5 og tölustafur sem er ekki núll kemur á eftir honum)

(b) 8,1649 námundast „niður“ í 8,16 (tölustafurinn sem fellur niður, 4, er minni en 5)

(c) 0,051065 námundast „niður“ í 0,05106 (tölustafurinn sem fellur niður er 5 og stafurinn sem eftir stendur er sléttur)

(d) 0,90275 námundast „upp“ í 0,9028 (tölustafurinn sem fellur niður er 5 og stafurinn sem eftir stendur hefði annars verið oddatala)

Prófaðu þig

Námundaðu eftirfarandi að tilgreindum fjölda marktækra stafa:

(a) 0,424 (í tvo marktæka stafi)

(b) 0,0038661 (í þrjá marktæka stafi)

(c) 421,25 (í fjóra marktæka stafi)

(d) 28.683,5 (í fimm marktæka stafi)

SVAR:

(a) 0,42; (b) 0,00387; (c) 421,2; (d) 28.684

SÝNIDÆMI 1.4

Samlagning og frádráttur með marktækum stöfum

Regla: Við samlagningu eða frádrátt talna skal námunda útkomuna að sama fjölda aukastafa og sú tala sem hefur fæsta aukastafi (þ.e. óvissasta gildið hvað varðar samlagningu og frádrátt).

(a) Leggðu saman 1,0023 g og 4,383 g.

(b) Dragðu 421,23 g frá 486 g.

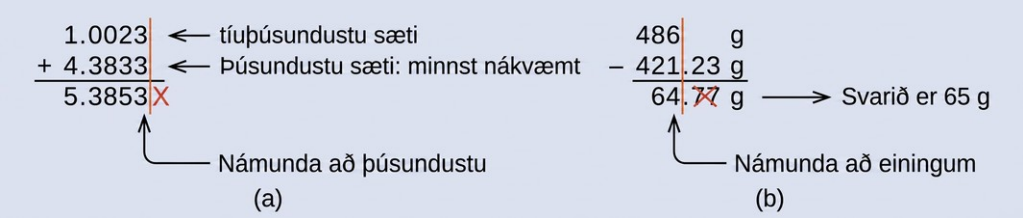
Lausn

(a)
$$\begin{array}{r} 1.0023\ \text{g} \\ +\ 4.383\ \text{g} \\ \hline 5.3853\ \text{g} \end{array}$$

Svarið er 5,385 g (námundað að þúsundustu; þrír aukastafir)

(b)
$$\begin{array}{r} 486\ \text{g} \\ -421.23\ \text{g} \\ \hline 64.77\ \text{g} \end{array}$$

Svarið er 65 g (námundað að heilli tölu; engir aukastafir)



Prófaðu þig

(a) Leggðu saman 2,334 mL og 0,31 mL.

(b) Dragðu 55,8752 m frá 56,533 m.

SVAR:

(a) 2,64 mL; (b) 0,658 m

SÝNIDÆMI 1.5

Margföldun og deiling með marktækum stöfum

Regla: Við margföldun eða deilingu talna skal námunda útkomuna þannig að hún hafi jafn marga marktæka tölustafi og sú tala sem hefur fæsta (það gildi sem er minnst nákvæmt hvað varðar margföldun og deilingu).

(a) Margfaldið 0,6238 cm með 6,6 cm.

(b) Deilið 421,23 g með 486 mL.

Lausn

(a)

$$0.6238\ \text{cm} \times 6.6\ \text{cm} = 4.11708\ \text{cm}^2 \longrightarrow \text{result is } 4.1\ \text{cm}^2 \text{ (round to two significant figures)}$$

$$\text{four significant figures} \times \text{two significant figures} \longrightarrow \text{two significant figures answer}$$

(b)

$$\frac{421.23\ \text{g}}{486\ \text{mL}} = 0.866728\ldots\ \text{g/mL} \longrightarrow \text{result is } 0.867\ \text{g/mL} \text{ (round to three significant figures)}$$

$$\frac{\text{five significant figures}}{\text{three significant figures}} \longrightarrow \text{three significant figures answer}$$

Prófaðu þig

(a) Margfaldið 2,334 cm og 0,320 cm.

(b) Deilið 55,8752 m með 56,53 s.

SVAR:

(a) 0.747 cm² (b) 0.9884 m/s

Innan um öll þessi tæknilegu atriði er mikilvægt að hafa í huga ástæðuna fyrir þessum reglum um marktæka stafi og námundun. Hún er sú að sýna réttilega nákvæmni þeirra gilda sem

gefin eru upp. Þannig er tryggt að reiknuð niðurstaða sé ekki sett fram sem nákvæmari en það gildi sem minnsta nákvæmni hefur í útreikningnum.

SÝNIDÆMI 1.6

Útreikningar með marktækum stöfum

Algengt baðkar er 13,44 dm á lengd, 5,920 dm á breidd og 2,54 dm á dýpt. Gerðu ráð fyrir að baðkarið sé rétthyrnt og reiknaðu áætlað rúmmál þess í lítrum.

Lausn

$$\begin{aligned} V &= l \times w \times d \\ &= 13.44\ \text{dm} \times 5.920\ \text{dm} \times 2.54\ \text{dm} \\ &= 202.09459\ldots\ \text{dm}^3\ \text{(value from calculator)} \\ &= 202\ \text{dm}^3\text{, or } 202\ \text{L}\ \text{(answer rounded to three significant figures)} \end{aligned}$$

Prófaðu þig

Hver er eðlismassi vökva sem hefur massann 31,1415 g og rúmmálið 30,13 cm³?

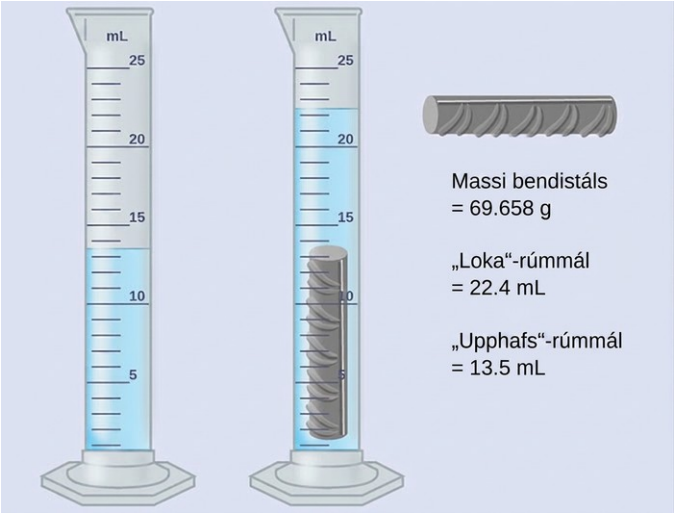
SVAR:

1,034 g/mL

SÝNIDÆMI 1.7

Ákvörðun eðlismassa með vatnsrýmingu

Bútur af bendistáli er veginn og honum síðan sökkt í mæliglas sem er að hluta til fyllt vatni, með þeim niðurstöðum sem sýndar eru.



(a) Notaðu þessi gildi til að ákvarða eðlismassa þessa bendistálsbúts.

(b) Bendistál er að mestu leyti járn. Styður niðurstaða þín í (a) þessa fullyrðingu? Hvernig?

Lausn

Rúmmál bendistálsbútsins er jafnt rúmmáli vatnsins sem hann ryður frá sér:

$$\text{volume} = 22.4\ \text{mL} - 13.5\ \text{mL} = 8.9\ \text{mL} = 8.9\ \text{cm}^3$$

(námundað að næsta 0,1 mL, samkvæmt reglu um samlagningu og frádrátt)

Eðlismassinn er hlutfall massa og rúmmáls:

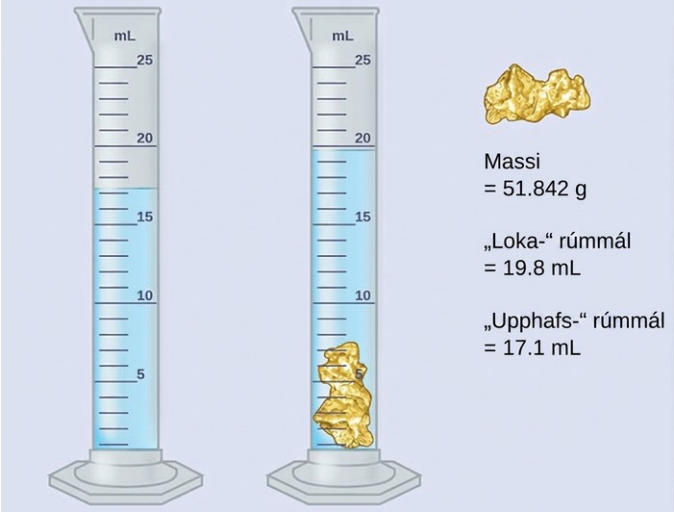
$$\text{density} = \frac{\text{mass}}{\text{volume}} = \frac{69.658\ \text{g}}{8.9\ \text{cm}^3} = 7.8\ \text{g/cm}^3$$

(námundað að tveimur marktækum stöfum, samkvæmt reglu um margföldun og deilingu)

Samkvæmt töflu 1.4 er eðlismassi járns 7,9 g/cm³, sem er mjög nálægt eðlismassa bendistálsins. Þetta styður þá staðreynd að bendistál er að mestu leyti járn.

Prófaðu þig

Óreglulega lagaður bútur af gljáandi, gulleitu efni er veginn og honum síðan sökkt í mæliglas, með þeim niðurstöðum sem sýndar eru.



(a) Notaðu þessi gildi til að ákvarða eðlismassa þessa efnis.

(b) Getur þú giskað á með rökstuddum hætti hvaða efni þetta er? Útskýrðu röksemdafærslu þína.

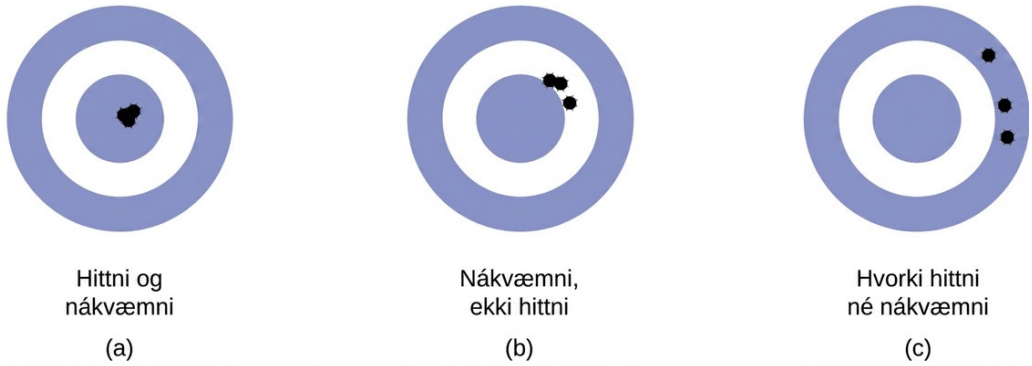
SVAR:

(a) 19 g/cm³; (b) Þetta er líklega gull; útlitið passar við gull og eðlismassinn er mjög nálægt því sem gefið er upp fyrir gull í töflu 1.4.

Réttleiki og nákvæmni

Vísindamenn gera venjulega endurteknar mælingar á stærð til að tryggja gæði niðurstaðna sinna og til að meta bæði nákvæmni og réttleika þeirra. Mælingar teljast nákvæmar ef þær gefa mjög svipaðar niðurstöður þegar þær eru endurteknar á sama hátt. Mæling telst rétt ef

hún gefur niðurstöðu sem er mjög nálægt sönnu eða samþykktu gildi. Nákvæm gildi koma heim og saman hvert við annað; rétt gildi koma heim og saman við satt gildi. Þessar skilgreiningar má yfirfæra á önnur svið, svo sem niðurstöður í bogfimi (mynd 1.27).



Mynd 1.27 (a) Þessar örvar eru bæði nálægt miðjunni og hver annarri, þannig að þær eru bæði réttar og nákvæmar. (b) Þessar örvar eru nálægt hver annarri en ekki á markinu, þannig að þær eru nákvæmar en ekki réttar. (c) Þessar örvar eru hvorki á markinu né nálægt hver annarri, þannig að þær eru hvorki réttar né nákvæmar.

Gerum ráð fyrir að gæðaeftirlitsefnafræðingur hjá lyfjafyrirtæki fái það verkefni að athuga réttleika og nákvæmni þriggja mismunandi véla sem eiga að skammta 10 únsur (296 mL) af hóstasaft í geymsluflöskur. Hún notar hverja vél til að fylla fimm flöskur og ákvarðar síðan vandlega raunverulegt rúmmál sem skammtað var og fær þær niðurstöður sem skráðar eru í töflu 1.5.
Rúmmál (mL) hóstasafts sem skammtað er úr 10 únsa (296 mL) skömmturum

Tafla 1.5

Skammtari nr. 1	Skammtari nr. 2	Skammtari nr. 3
283.3	298.3	296.1
284.1	294.2	295.9
283.9	296.0	296.1
284.0	297.8	296.0
284.1	293.9	296.1

Þegar litið er til þessara niðurstaðna getur hún greint frá því að skammtari nr. 1 sé nákvæmur (gildin eru öll nálægt hvert öðru, aðeins skeikar fáeinum tíundum úr millilítra) en ekki réttur (ekkert gildanna er nálægt markgildinu 296 mL, heldur er hvert þeirra meira en 10 mL of lágt). Niðurstöður fyrir skammtara nr. 2 sýna meiri réttleika (hvert rúmmál er innan við 3 mL frá 296 mL) en minni nákvæmni (rúmmálin sveiflast um meira en 4 mL). Að lokum getur hún greint frá því að skammtari nr. 3 virki vel og skammti hóstasaftina bæði rétt (öll rúmmál eru innan við 0,1 mL frá markgildinu) og nákvæmlega (rúmmálin víkja ekki meira en 0,2 mL hvert frá öðru).

1.6 Stærðfræðileg meðhöndlun mæliniðurstaðna

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- útskýrt víddagreiningu við stærðfræðilega útreikninga sem fela í sér stærðir
- notað víddagreiningu til að breyta mælieiningum fyrir tiltekinn eiginleika og framkvæmt útreikninga sem fela í sér tvo eða fleiri eiginleika

Oft er ekki auðvelt (eða jafnvel mögulegt) að mæla tiltekna stærð beint. Þess í stað þarf að reikna hana út frá öðrum eiginleikum sem mældir eru beint og viðeigandi stærðfræðilegum venslum. Tökum sem dæmi mælingu á meðalhraða spretthlaupara. Þetta er venjulega gert með því að mæla þann tíma sem það tekur hlauparann að hlaupa frá ráslínu að endamarki, auk fjarlægðarinnar milli þessara tveggja lína. Síðan er hraðinn reiknaður út frá jöfnunni sem tengir þessa þrjá eiginleika saman:

$$\text{speed} = \frac{\text{distance}}{\text{time}}$$

Spretthlaupari á ólympíustigi getur hlaupið 100 m á um það bil 10 s, sem samsvarar meðalhraðanum

$$\frac{100\ \text{m}}{10\ \text{s}} = 10\ \text{m/s}$$

(Fyrir þennan og næsta útreikning skal gera ráð fyrir að núllin aftast séu marktækir tölustafir.) Athugið að þessi einfaldi útreikningur felur í sér að deila tölugildum hverrar mældrar stærðar til að fá tölugildi útreiknuðu stærðarinnar (100/10 = 10). Á sama hátt er mælieiningum hverrar mældrar stærðar deilt til að fá mælieiningu útreiknuðu stærðarinnar (m/s = m/s). Hugsum okkur nú að nota sömu vensl til að spá fyrir um þann tíma sem það tekur mann sem hleypur á þessum hraða að fara 25 m. Sömu vensl milli eiginleikanna þriggja eru notuð, en í þessu tilviki eru stærðirnar tvær sem gefnar eru hraði (10 m/s) og vegalengd (25 m). Til að finna eiginleikann sem leitað er að, það er tímann, þarf að umraða jöfnunni á viðeigandi hátt:

$$\text{time} = \frac{\text{distance}}{\text{speed}}$$

Þá er hægt að reikna tímann sem hér segir:

$$\frac{25\ \text{m}}{10\ \text{m/s}} = 2.5\ \text{s}$$

Aftur var reikniaðgerðum á tölunum (25/10 = 2,5) fylgt eftir með sömu reikniaðgerðum á einingunum (m/(m/s) = s) til að fá fram bæði tölu og einingu niðurstöðunnar, 2,5 s. Taktu eftir að rétt eins og gildir um tölur, þegar einingu er deilt með nákvæmlega sömu einingu (í þessu tilviki m/m), er niðurstaðan „1“ — eða eins og oft er sagt, einingarnar „styttast út“.

Þessir útreikningar eru dæmi um fjölhæfa stærðfræðilega nálgun sem kallast víddagreining (eða stuðlaaðferðin). Víddagreining byggist á þessari forsendu: einingar stærða verða að gangast undir sömu stærðfræðilegu aðgerðir og tölurnar sem þeim fylgja. Þessari aðferð má beita á útreikninga allt frá einföldum einingabreytingum til flóknari, margra skrefa útreikninga sem fela í sér nokkrar mismunandi stærðir.

Umreiknistuðlar og víddagreining

Hlutfall tveggja jafngildra stærða sem settar eru fram með mismunandi mælieiningum getur nýst sem umreiknistuðull. Til dæmis eru lengdirnar 2,54 cm og 1 tomma jafngildar (samkvæmt skilgreiningu) og því má leiða umreiknistuðul út frá hlutfallinu,

$$\frac{2.54\text{ cm}}{1\text{ in.}}\,(2.54\text{ cm} = 1\text{ in.})\text{ or }2.54\,\frac{\text{cm}}{\text{in.}}$$

Nokkrir aðrir algengir umreiknistuðlar eru gefnir í töflu 1.6.
Algengir umreiknistuðlar

Tafla 1.6

Lengd	Hvert er rúmmál 1,000 oz í lítrum, ef gefið er að 1 L = 1,0567 qt og 1 qt = 32 oz (nákvæmlega)?	Einnig mætti setja útreikninginn upp þannig að þrír umreiknistuðlar séu notaðir í röð, á eftirfarandi hátt:
1 m = 1.0936 yd	1 L = 1.0567 qt	1 kg = 2.2046 lb
1 in. = 2.54 cm (exact)	1 qt = 0.94635 L	1 lb = 453.59 g[2] 2 Strangt til tekið eru únsa og pund þyngdareiningar, W (kraftur sem jafngildir margfeldi massa og þyngdarhröðunar, W = mg). Umreikningssamböndin í þessari töflu eru almennt notuð til að jafna saman massa og þyngd, að því gefnu að notað sé viðmiðunargildi fyrir g við yfirborð jarðar.
1 km = 0.62137 mi	1 ft^3 = 28.317 L	1 (avoirdupois) oz = 28.349 g
1 mi = 1609.3 m	1 tbsp = 14.787 mL	1 (troy) oz = 31.103 g

Þegar stærð (eins og fjarlægð í tommum) er margfölduð með viðeigandi umreiknistuðli breytist stærðin í jafngilt gildi með öðrum einingum (eins og fjarlægð í sentimetrum). Til dæmis má breyta 34 tommu háu lóðréttu stökki körfuboltamanns í sentimetra með því að:

$$34\text{ in.} \times \frac{2.54\text{ cm}}{1\text{ in.}} = 86\text{ cm}$$

Þar sem þessi einfaldi útreikningur felur í sér stærðir krefst forsenda víddagreiningar þess að við margföldum bæði tölur og einingar. Tölur þessara tveggja stærða eru margfaldaðar til að gefa tölugildi margfeldisins, 86, en einingarnar eru margfaldaðar til að gefa (in. × cm)/in. Eins og gildir um tölur er hlutfall sömu einninga einnig tölulega jafnt og einn, in./in. = 1, og einingamargfeldið einfaldast því í cm. (Þegar sömu einingar deilast og gefa stuðulinn 1 er sagt að þær „styttist út“.) Nota má víddagreiningu til að staðfesta rétta notkun umreiknistuðla eins og sýnt er í eftirfarandi sýnidæmi.

$$\frac{\text{in.} \times \text{cm}}{\text{in.}}$$

$$\frac{\text{in.}}{\text{in.}} = 1,$$

SÝNIDÆMI 1.8

Notkun umreiknistuðuls

Massi keppnisfrisbídisks er 125 g. Breytið massa hans í únsur með því að nota umreiknistuðulinn sem leiddur er út frá sambandinu 1 oz = 28,349 g (

Lausn

Með því að nota umreiknistuðulinn má reikna massann í únsum með jöfnu sem svipar til þeirrar sem notuð er við að breyta lengd úr tommum í sentimetra.

$$x\ \text{oz} = 125\ \text{g} \times \text{unit conversion factor}$$

Umreiknistuðulinn má setja fram sem:

$$\frac{1\ \text{oz}}{28.349\ \text{g}} \text{ and } \frac{28.349\ \text{g}}{1\ \text{oz}}$$

Rétti umreiknistuðullinn er það hlutfall sem styttir út einninguna grömm og skilur eftir únsur.

$$\begin{aligned} x\ \text{oz} &= 125\ \cancel{\text{g}} \times \frac{1\ \text{oz}}{28.349\ \cancel{\text{g}}} \\ &= \left(\frac{125}{28.349}\right)\ \text{oz} \\ &= 4.41\ \text{oz (three significant figures)} \end{aligned}$$

Prófaðu þig

Breyttu rúmmálinu 9,345 qt í lítra.

SVAR:

8.844 L

Auk einfaldra einingabreytinga má nota stuðlaaðferðina til að leysa flóknari dæmi sem krefjast útreikninga. Óháð smáatriðum er grunnaðferðin sú sama: öllum stuðlunum í útreikningnum verður að raða rétt upp til að tryggja að einingar þeirra styttist út og/eða

sameinist á réttan hátt til að gefa æskilega einingu í niðurstöðunni. Eftir því sem efnafræðináminu vindur fram muntu fá mörg tækifæri til að beita þessari aðferð.

SÝNIDÆMI 1.9

Útreikningur stærða út frá mæliniðurstöðum og þekktum stærðfræðilegum venslum

Hver er eðlismassi venjulegs frostlagar í einingunni g/mL? Sýni af frostlegi sem er 4,00 qt vegur 9,26 lb.

Lausn

Þar sem eðlismassi = massi / rúmmál þurfum við að deila massanum í grömmum með rúmmálinu í millilítrum. Almennt gildir: fjöldi eininga af B = fjöldi eininga af A × einingabreytingarstuðull. Nauðsynlegir breytingarstuðlar eru gefnir í töflu 1.6: 1 lb = 453,59 g; 1 L = 1,0567 qt; 1 L = 1.000 mL. Massa má breyta úr pundum í grömm á eftirfarandi hátt:

$$\text{density} = \frac{\text{mass}}{\text{volume}}$$

$$\times$$

$$9.26\ \text{lb} \times \frac{453.59\ \text{g}}{1\ \text{lb}} = 4.20 \times 10^{3}\ \text{g}$$

Rúmmáli má breyta úr kvartum í millilítra í tveimur skrefum:

1. Step 1.
   Skref 1.
   $4.00\ \text{qt} \times \frac{1\ \text{L}}{1.0567\ \text{qt}} = 3.78\ \text{L}$
2. Step 2.
   Convert liters to milliliters.
   $3.78\ \text{L} \times \frac{1000\ \text{mL}}{1\ \text{L}} = 3.78 \times 10^{3}\ \text{mL}$

Then,

$$\text{density} = \frac{4.20 \times 10^{3}\ \text{g}}{3.78 \times 10^{3}\ \text{mL}} = 1.11\ \text{g/mL}$$

Einnig mætti setja útreikninginn upp þannig að þrír umreiknistuðlar séu notaðir í röð, á eftirfarandi hátt:

$$\frac{9.26\ \text{lb}}{4.00\ \text{qt}} \times \frac{453.59\ \text{g}}{1\ \text{lb}} \times \frac{1.0567\ \text{qt}}{1\ \text{L}} \times \frac{1\ \text{L}}{1000\ \text{mL}} = 1.11\ \text{g/mL}$$

Prófaðu þig

Hvert er rúmmál 1,000 oz í lítrum, ef gefið er að 1 L = 1,0567 qt og 1 qt = 32 oz (nákvæmlega)?

SVAR:

2.957×10^{-2} L

SÝNIDÆMI 1.10

Útreikningur stærða út frá mæliniðurstöðum og þekktum stærðfræðilegum venslum

Á akstri frá Fíladelfíu til Atlanta, sem er um 1250 km vegalengd, eyðir Lamborghini Aventador Roadster af árgerð 2014 um 213 L af bensíni.

(a) Hvaða (meðal)eldsneytisnýtingu, í mílum á gallón, náði Roadster-bíllinn í þessari ferð?

(b) Ef bensínið kostar $3,80 á gallón, hver var þá eldsneytiskostnaðurinn fyrir þessa ferð?

Lausn

(a) Fyrst er vegalengdinni breytt úr kílómetrum í mílur:

$$1250\,\text{km} \times \frac{0.62137\ \text{mi}}{1\,\text{km}} = 777\ \text{mi}$$

og síðan er rúmmálinu breytt úr lítrum í gallón:

$$213\,\text{L} \times \frac{1.0567\,\text{qt}}{1\,\text{L}} \times \frac{1\ \text{gal}}{4\,\text{qt}} = 56.3\ \text{gal}$$

Að lokum,

$$\text{(average) mileage} = \frac{777\ \text{mi}}{56.3\ \text{gal}} = 13.8\ \text{miles/gallon} = 13.8\ \text{mpg}$$

Einnig væri hægt að setja útreikninginn upp þannig að allir umreiknistuðlarnir séu notaðir í röð, á eftirfarandi hátt:

$$\frac{1250\,\text{km}}{213\,\text{L}} \times \frac{0.62137\ \text{mi}}{1\,\text{km}} \times \frac{1\,\text{L}}{1.0567\,\text{qt}} \times \frac{4\,\text{qt}}{1\ \text{gal}} = 13.8\ \text{mpg}$$

(b) Með því að nota áður útreiknað rúmmál í gallónum fáum við:

$$56.3\,\text{gal} \times \frac{\$3.80}{1\,\text{gal}} = \$214$$

Prófaðu þig

Toyota Prius Hybrid eyðir 59,7 L af bensíni í akstri frá San Francisco til Seattle, sem er 1300 km vegalengd (tveir marktækir tölustafir).

(a) Hvaða (meðal)eldsneytisnýtingu, í mílum á gallón, náði Prius-bíllinn í þessari ferð?

(b) Ef bensín kostar $3,90 á gallón, hver var þá eldsneytiskostnaðurinn fyrir þessa ferð?

SVAR:

(a) 51 mpg; (b) $62

Umbreyting hitastigseininga

Við notum orðið hitastig til að vísa til þess hversu heitt eða kalt efni er. Ein leið til að mæla hitabreytingar byggist á því að flest efni þenjast út þegar hitastig þeirra hækkar en dragast saman þegar það lækkar. Vökvinn í venjulegum glerhitamæli breytir um rúmmál eftir því sem hitastigið breytist. Því má nota stöðu vökvayfirborðsins á prentuðum kvarða sem mælikvarða á hitastig.

Hitakvarðar eru skilgreindir út frá völdum viðmiðunarhitastigum. Tvö af þeim algengustu eru frostmark og suðumark vatns við tiltekinn loftþrýsting. Á Celsíuskvarða skilgreinist 0 °C sem frostmark vatns og 100 °C sem suðumark þess. Bilinu milli þessara tveggja hitastiga er skipt í 100 jöfn bil sem kallast gráður. Á Fahrenheit-kvarða skilgreinist frostmark vatns sem 32 °F og suðumarkið sem 212 °F. Bilinu milli þessara tveggja punkta á Fahrenheit-hitamæli er skipt í 180 jafna hluta (gráður).

Þegar Celsíus- og Fahrenheit-hitakvarðarnir eru skilgreindir á þann hátt sem lýst er í fyrri málsgrein verður sambandið milli hitastigsgilda á þessum tveimur kvörðum aðeins flóknara en gildir um mismunandi mælieiningar annarra eiginleika. Flestar mælieiningar fyrir tiltekinn eiginleika eru í beinu hlutfalli hvor við aðra (y = mx). Tökum kunnuglegar lengdareiningar sem dæmi:

$$\text{length in feet} = \left(\frac{1\ \text{ft}}{12\ \text{in.}}\right) \times \text{length in inches}$$

þar sem y = lengd í fetum, x = lengd í tommum og hlutfallsfastinn m er umreiknistuðullinn. Celsíus- og Fahrenheit-hitakvarðarnir hafa hins vegar ekki sameiginlegan núllpunkt. Því er sambandið milli þessara tveggja kvarða línulegt en ekki hlutfallslegt (y = mx + b). Þar af leiðandi krefst umbreyting hitastigs úr öðrum þessara kvarða yfir í hinn meira en einfaldrar margföldunar með umreiknistuðlinum m; einnig verður að taka tillit til mismunarins á núllpunktum kvarðanna (b).

Línulegu jöfnuna sem tengir saman Celsíus- og Fahrenheit-hitastig má auðveldlega leiða út frá þeim tveimur hitastigum sem notuð eru til að skilgreina hvorn kvarða. Ef Celsíushitastigið er táknað með x og Fahrenheit-hitastigið með y reiknast hallatalan m þannig:

$$m = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{212\ °\text{F} - 32\ °\text{F}}{100\ °\text{C} - 0\ °\text{C}} = \frac{180\ °\text{F}}{100\ °\text{C}} = \frac{9\ °\text{F}}{5\ °\text{C}}$$

Skurðpunktur jöfnunnar við y-ás, b, er síðan reiknaður með því að nota annaðhvort hitastigsparið (100 °C, 212 °F) eða hitastigsparið (0 °C, 32 °F), svona:

$$b = y - m\,x = 32\ °\mathrm{F} - \frac{9\ °\mathrm{F}}{5\ °\mathrm{C}} \times 0\ °\mathrm{C} = 32\ °\mathrm{F}$$

Jafnan sem tengir hitakvarðana (T) er þá:

$$T_{°\mathrm{F}} = \left(\frac{9\ °\mathrm{F}}{5\ °\mathrm{C}} \times T_{°\mathrm{C}}\right) + 32\ °\mathrm{F}$$

Stytt form þessarar jöfnu, þar sem mælieiningum er sleppt, er:

$$T_{°\mathrm{F}} = \left(\frac{9}{5} \times T_{°\mathrm{C}}\right) + 32$$

Með því að umraða þessari jöfnu fæst form sem nýtist til að umreikna úr Fahrenheit í Celsíus:

$$T_{°\mathrm{C}} = \frac{5}{9}\left(T_{°\mathrm{F}} - 32\right)$$

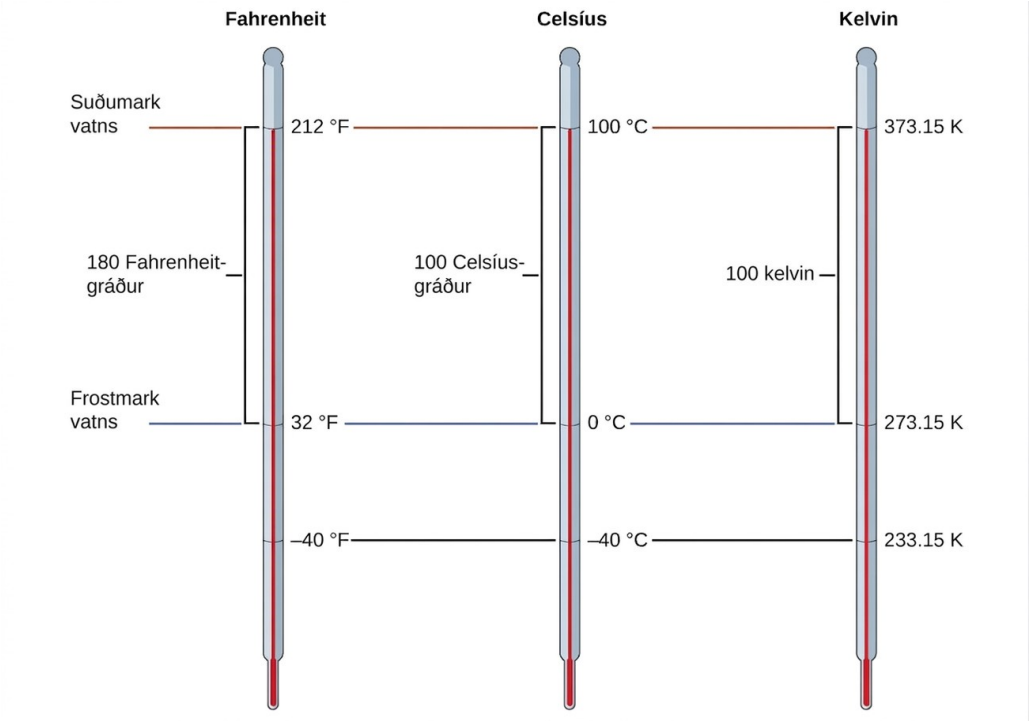
Eins og fram kom fyrr í þessum kafla er SI-mælieining hitastigs kelvin (K). Ólíkt Celsíus- og Fahrenheit-kvörðunum er Kelvin-kvarðinn alkvarði fyrir hitastig þar sem 0 (núll) K svarar til lægsta hitastigs sem fræðilega er hægt að ná. Þar sem Kelvin-hitakvarðinn er alkvarði er gráðutákn ekki notað í einingaskammstöfuninni K. Snemma á 19. öld leiddi uppgötvun á sambandi rúmmáls og hitastigs lofttegundar til þeirrar ályktunar að rúmmál lofttegundar yrði núll við −273,15 °C. Árið 1848 setti breski eðlisfræðingurinn William Thompson, sem síðar fékk titilinn Kelvin lávarður, fram alkvarða fyrir hitastig sem byggðist á þessari hugmynd (nánari umfjöllun um þetta efni er að finna í kafla þessarar bókar um lofttegundir).

Frostmark vatns á þessum kvarða er 273,15 K og suðumark þess er 373,15 K. Takið eftir að tölulegur munur á þessum tveimur viðmiðunarhitastigum er 100, sem er sá sami og á Celsíuskvarðanum. Því hefur línulegt samband þessara tveggja hitakvarða hallatöluna 1 K/°C. Með sömu aðferð má leiða út jöfnur til að umreikna á milli Kelvin- og Celsíuskvarðanna: $1\,\frac{\mathrm{K}}{°\mathrm{C}}$

$$T_{\mathrm{K}} = T_{°\mathrm{C}} + 273.15$$

$$T_{°\mathrm{C}} = T_{\mathrm{K}} - 273.15$$

Talan 273,15 í þessum jöfnum hefur verið ákvörðuð með tilraunum og er því ekki nákvæm. Mynd 1.28 sýnir sambandið milli hitakvarðanna þriggja.



Mynd 1.28 Fahrenheit-, Celsíus- og Kelvin-kvarðarnir eru bornir saman.

Þótt Kelvin-kvarðinn (alkvarðinn) sé opinberi SI-hitakvarðinn er Celsíuskvarðinn mikið notaður í vísindum. Hann er einnig helsti hitakvarðinn utan vísindanna í næstum öllum heimshlutum. Mjög fá lönd (Bandaríkin og yfirráðasvæði þeirra, Bahamaeyjar, Belís, Caymaneyjar og Palá) nota enn Fahrenheit fyrir veður, læknisfræði og matreiðslu.

SÝNIDÆMI 1.11

Umreikningur úr Celsíus

Eðlilegur líkamshiti er almennt talinn vera 37,0 °C (þótt hann sé breytilegur eftir tíma dags, mæliaðferð og milli einstaklinga). Hvert er þetta hitastig á Kelvin- og Fahrenheit-kvarðanum?

Lausn

$$\text{K} = {}^\circ\text{C} + 273.15 = 37.0 + 273.2 = 310.2\ \text{K}$$

$${}^\circ\text{F} = \frac{9}{5}\,{}^\circ\text{C} + 32.0 = \left(\frac{9}{5} \times 37.0\right) + 32.0 = 66.6 + 32.0 = 98.6\ {}^\circ\text{F}$$

Prófaðu þig

Breyttu 80,92 °C í K og °F.

SVAR:

354.07 K, 177.66 °F

SÝNIDÆMI 1.12

Umreikningur úr Fahrenheit

Til að baka tilbúna pizzu þarf ofnhitinn að vera 450 °F. Ef þú ert í Evrópu og ofnhitamælirinn þinn notar Celsíuskvarða, á hvað á að stilla ofninn? Hver er hitinn í kelvin?

Lausn

$$°\mathrm{C} = \frac{5}{9}(°\mathrm{F} - 32) = \frac{5}{9}(450 - 32) = \frac{5}{9} \times 418 = 232\ °\mathrm{C} \rightarrow \text{set oven to } 230\ °\mathrm{C} (\text{two significant figures})$$

$$\mathrm{K} = °\mathrm{C} + 273.15 = \frac{5}{9}(°\mathrm{F} - 32) = \frac{5}{9}(450 - 32) + 273.15 = 505.4\,\mathrm{K} \rightarrow 5.1 \times 10^{2}\,\mathrm{K}$$

Prófaðu þig

Breyttu 50 °F í °C og K.

SVAR:

10 °C, 280 K

Lykilhugtök

réttleiki
hversu vel mæling samræmist réttu eða samþykktu gildi

frumeind
minnsta ögn frumefnis sem getur tekið þátt í efnatengingu

Celsíus (°C)
mælieining fyrir hitastig; á þessum kvarða frýs vatn við 0 °C og sýður við 100 °C

efnabreyting
breyting sem framkallar aðra tegund efnis en upprunalega efnið

efnafræðilegur eiginleiki
hegðun sem tengist breytingu einnar tegundar efnis í aðra

efnafræði
rannsókn á samsetningu, eiginleikum og víxlverkun efnis

efnasamband
hreint efni sem hægt er að sundurliða í tvö eða fleiri frumefni

rúmsentimetri (cm³ eða cc)
rúmmál tenings með brúnlengdina nákvæmlega 1 cm

rúmmetri (m³)
SI-mælieining fyrir rúmmál

eðlismassi
hlutfall massa og rúmmáls fyrir efni eða hlut

víddagreining
(einnig kölluð stuðlaaðferð) fjölhæf stærðfræðileg nálgun sem beita má við útreikninga, allt frá einföldum einingabreytingum til flóknari útreikninga í mörgum skrefum sem fela í sér nokkrar mismunandi stærðir

frumefni
efni sem samanstendur af einni tegund frumeinda; efni sem ekki er hægt að sundra með efnabreytingu

nákvæm tala
tala sem fengin er með talningu eða samkvæmt skilgreiningu

magnbundinn eiginleiki
eiginleiki efnis sem er háður magni þess

Fahrenheit
mælieining fyrir hitastig; vatn frýs við 32 °F og sýður við 212 °F á þessum kvarða

gas
hamur þar sem efni hefur hvorki ákveðið rúmmál né lögun

misleit blanda
blanda efna með samsetningu sem er breytileg frá einum stað til annars

einsleit blanda
(einnig lausn) blanda efna með samsetningu sem er jöfn alls staðar

tilgáta
bráðabirgðaskýring á athugunum sem þjónar sem leiðarvísir við söfnun og prófun upplýsinga

eðlisbundinn eiginleiki
eiginleiki efnis sem er óháður magni efnisins

kelvin (K)
SI-eining fyrir hitastig; 273,15 K = 0 °C

kílógramm (kg)
SI-staðaleining fyrir massa

lögmál
fullyrðing sem tekur saman mikinn fjölda tilraunaathugana og lýsir eða spáir fyrir um einhvern þátt náttúrunnar

lögmál um varðveislu efnis
þegar efni breytist úr einni tegund í aðra eða skiptir um form, verður engin mælanleg breyting á heildarmagni þess efnis sem er til staðar

lengd
mæling á einni vídd hlutar

vökvi
hamur efnis sem hefur ákveðið rúmmál en óákveðna lögun

lítri (L)
(einnig rúmdesímetri) mælieining fyrir rúmmál; 1 L = 1.000 cm³

hið stórsæja svið
svið hversdagslegra hluta sem eru nægilega stórir til að skynjast beint með sjón og snertingu

massi
grunneiginleiki sem gefur til kynna efnismagn

efni
allt það sem tekur rými og hefur massa

metri (m)
stöðluð mælieining metrakerfisins og SI-kerfisins fyrir lengd; 1 m = u.þ.b. 1,094 stikur

hið smásæja svið
svið hluta sem eru allt of smáir til að hægt sé að skynja þá beint

millilítri (mL)
1/1.000 af lítra; jafngildir 1 cm³

blanda
efni sem hægt er að aðskilja í efnisþætti sína með eðlisfræðilegum aðferðum

sameind
tengt safn tveggja eða fleiri frumeinda sömu eða mismunandi frumefna

eðlisfræðileg breyting
breyting á ham eða eiginleikum efnis sem felur ekki í sér breytingu á efnasamsetningu þess

eðlisfræðilegur eiginleiki
eiginleiki efnis sem tengist ekki neinni breytingu á efnasamsetningu þess

plasma
gashamur efnis sem inniheldur mikinn fjölda rafhlaðinna frumeinda og/eða sameinda

nákvæmni
hversu vel mæling samsvarar sömu mælingu þegar hún er endurtekin

hreint efni
einsleitt efni sem hefur fasta samsetningu

námundun
aðferð sem notuð er til að tryggja að útreiknaðar niðurstöður endurspegli á réttan hátt óvissuna í þeim mælingum sem notaðar eru í útreikningnum

vísindaleg aðferð
uppgötvunarferli sem liggur frá spurningu og athugun til lögmáls eða tilgátu og loks til kenningar, ásamt tilraunaprófun á tilgátunni og nauðsynlegum breytingum á kenningunni

sekúnda (s)
SI-eining fyrir tíma

SI-einingar (Alþjóðlega einingakerfið)
staðlar sem ákveðnir eru með alþjóðlegu samkomulagi í Alþjóðlega einingakerfinu (Le Système International d'Unités)

marktækir stafir
(einnig marktækir tölustafir) allir mældir tölustafir í ákvörðun, þar með talinn óvissi síðasti tölustafurinn

fast efni
hamur efnis sem er stíft, hefur ákveðna lögun og nokkurn veginn fast rúmmál

táknrænt svið
sérhæft tungumál sem notað er til að tákna hluta hins stórsæja og smásæja sviðs, svo sem efnatákn, efnaformúlur, efnajöfnur, línurit, teikningar og útreikninga

hitastig
eðlisbundinn eiginleiki sem lýsir því hversu heitt eða kalt efni er

kenning
vel rökstudd, yfirgripsmikil og prófanleg útskýring á tilteknum þætti náttúrunnar

óvissa
mat á því hversu mikið mæling víkur frá réttu gildi

eining
samanburðarstaðall fyrir mælingar

umreiknistuðull
hlutfall jafngildra stærða sem settar eru fram með mismunandi einingum; notað til að breyta úr einni einingu í aðra

rúmmál
stærð þess rýmis sem hlutur tekur

þyngd
kraftur sem þyngdaraflið verkar á hlut

Lykiljöfnur

$\text{density} = \frac{\text{mass}}{\text{volume}}$
$T_{^\circ\text{C}} = \frac{5}{9} \times \left(T_{^\circ\text{F}} - 32 \right)\Big)$
$T_{^\circ\text{F}} = \left(\frac{9}{5} \times T_{^\circ\text{C}} \right) + 32$
$T_{\text{K}} = ^\circ\text{C} + 273.15$
$T_{^\circ\text{C}} = \text{K} - 273.15$

Samantekt

1.1 Efnafræði í samhengi

Efnafræði fjallar um samsetningu, byggingu og eiginleika efnis, auk þeirra leiða sem mismunandi form efnis geta breyst í hvert annað. Þannig skipar hún miðlægan sess í rannsóknum og iðkun vísinda og tækni. Efnafræðingar beita vísindalegri aðferð til að framkvæma tilraunir, setja fram tilgátur, móta lögmál og þróa kenningar til þess að skilja betur hegðun náttúrunnar. Til þess starfa þeir á hinu stórsæja, smásæja og táknræna sviði. Efnafræðingar mæla, greina, hreinsa og smíða fjölbreytt úrval efna sem skipta miklu máli í lífi okkar.

1.2 Hamir og flokkun efnis

Efni skilgreinist sem allt það sem tekur rými og hefur massa. Grunneining efnis er frumeindin, sem er minnsta eining frumefnis sem getur sameinast frumeindum sama eða annarra frumefna. Í mörgum efnum sameinast frumeindir í sameindir. Á jörðinni er efni algengast í þremur hömum: sem fast efni með ákveðið form og rúmmál, sem vökvi með breytilegt form en ákveðið rúmmál og sem gas með breytilegt form og rúmmál. Við mjög háan hita getur efni einnig verið til sem plasma. Flest efni eru blanda: Þau samanstanda af tveimur eða fleiri tegundum efnis sem geta verið til staðar í mismiklu magni og hægt er að aðskilja með eðlisfræðilegum aðferðum. Misleitar blöndur hafa breytilega samsetningu eftir staðsetningu, en einsleitar blöndur hafa sömu samsetningu alls staðar. Hrein efni samanstanda aðeins af einni tegund efnis. Hreint efni getur verið frumefni, sem samanstendur af aðeins einni tegund frumeinda og ekki er hægt að brjóta niður með efnabreytingu, eða efnasamband, sem samanstendur af tveimur eða fleiri tegundum frumeinda.

1.3 Eðlis- og efnafræðilegir eiginleikar

Öll efni hafa ákveðna eðlisfræðilega og efnafræðilega eiginleika og geta tekið eðlisfræðilegum eða efnafræðilegum breytingum. Eðlisfræðilegir eiginleikar, eins og harka og suðumark, og eðlisfræðilegar breytingar, eins og bráðnun eða frysting, fela ekki í sér breytingu á samsetningu efnisins. Efnafræðilegir eiginleikar, eins og eldfimi og sýrustig, og efnafræðilegar breytingar, eins og ryðgun, fela í sér myndun efnis sem er frábrugðið því sem var til staðar áður.

Mælanlegir eiginleikar falla í einn af tveimur flokkum. Magnbundnir eiginleikar eru háðir því magni efnis sem er til staðar, til dæmis massi gulls. Eðlisbundnir eiginleikar eru ekki háðir magni efnisins, til dæmis eðlismassi gulls. Varmi er dæmi um magnbundinn eiginleika en hitastig er dæmi um eðlisbundinn eiginleika.

1.4 Mælingar

Mælingar veita megindlegar upplýsingar sem eru afar mikilvægar við rannsóknir og iðkun efnafræði. Hver mæling hefur tölugildi, mælieiningu til samanburðar og óvissu. Hægt er að setja mælingar fram annaðhvort með tugabrotum eða veldarithætti. Vísindamenn nota fyrst og fremst SI-einingar (alþjóðlega einingakerfið) eins og metra, sekúndur og kílógrömm, auk afleiddra eininga eins og lítra (fyrir rúmmál) og g/cm^3 (fyrir eðlismassa). Í mörgum tilfellum er hentugt að nota forskeyti sem gefa brota- og margfeldisstærðir, eins og míkrósekúndur (10^{-6} sekúndur) og megaherts (10^6 herts).

1.5 Óvissa mælinga, réttleiki og nákvæmni

Hægt er að skilgreina eða mæla stærðir. Mældum stærðum fylgir óvissa sem er táknuð með fjölda marktækra stafa í gildi stærðarinnar. Óvissa útreiknaðrar stærðar byggist á óvissu þeirra stærða sem notaðar eru í útreikningnum og endurspeglast í því hvernig gildið er námundað. Stærðum er lýst með tilliti til réttleika (hversu nálægt sönnu eða samþykktu gildi þær eru) og nákvæmni (breytileika milli endurtekinna mælinga).

1.6 Stærðfræðileg meðhöndlun mæliniðurstaðna

Mælingar eru gerðar með ýmsum mælieiningum. Oft er gagnlegt eða nauðsynlegt að breyta mældri stærð úr einni mælieiningu í aðra. Þessar breytingar eru gerðar með umreiknistuðlum, sem eru leiddir út með einfaldri beitingu stærðfræðilegrar aðferðar sem kallast stuðlaaðferð eða víddagreining. Þessari aðferð er einnig beitt til að reikna út óþekktar stærðir með því að nota mældar stærðir og viðeigandi stærðfræðileg tengsl.

Æfingar

1.1 Efnafræði í samhengi

1. Útskýrðu hvernig þú gætir komist að því með tilraun hvort útihitastigið sé hærra eða lægra en 0 °C (32 °F) án þess að nota hitamæli.

2. Tilgreindu hvort eftirfarandi fullyrðingar líkist mest tilgátu, lögmáli eða kenningu. Rökstuddu svarið.

(a) Fallandi loftþrýstingur er undanfari slæms veðurs.
(b) Allt líf á jörðinni hefur þróast út frá sameiginlegri, frumstæðri lífveru með náttúruvali.
(c) Eldsneytisnýtni vörubílsins míns hefur minnkað verulega, líklega vegna þess að hann þarfnast viðhalds.

3. Tilgreindu hvort eftirfarandi fullyrðingar líkist mest tilgátu, lögmáli eða kenningu. Rökstuddu svarið.

(a) Þrýstingur gassýnis er í beinu hlutfalli við hitastig gassins.
(b) Efni samanstendur af örsmáum eindum sem geta sameinast í ákveðnum hlutföllum til að mynda efni með tiltekna eiginleika.
(c) Við hærra hitastig leysast föst efni (eins og salt eða sykur) betur upp í vatni.

4. Greindu hvert hinna undirstrikuðu atriða sem hluta af annaðhvort hinu stórsæja sviði, hinu smásæja sviði eða hinu táknræna sviði efnafræðinnar. Fyrir þau sem tilheyra táknræna sviðinu skal tilgreina hvort þau séu tákn fyrir stórsæjan eða smásæjan eiginleika.

(a) Massi blýrörs er 14 lb.
(b) Massi tiltekinnar klórfrumeindar er 35 amu.
(c) Flaska með miða sem á stendur Al inniheldur álmálm.
(d) Al er táknið fyrir álfrumeind.

5. Greindu hvert hinna undirstrikuðu atriða sem hluta af annaðhvort hinu stórsæja sviði, hinu smásæja sviði eða hinu táknræna sviði efnafræðinnar. Fyrir þau sem tilheyra táknræna sviðinu skal tilgreina hvort þau séu tákn fyrir stórsæjan eða smásæjan eiginleika.

(a) Tiltekin sameind inniheldur eina H-frumeind og eina Cl-frumeind.
(b) Koparvír hefur eðlismassann um það bil 8 g/cm^3.
(c) Flaskan inniheldur 15 grömm af Ni-dufti.
(d) Brennisteinssameind samanstendur af átta brennisteinsfrumeindum.

6. Samkvæmt einni kenningu eykst þrýstingur gass þegar rúmmál þess minnkar vegna þess að sameindirnar í gasinu þurfa að fara styttri vegalengd til að rekast á veggi ílátsins. Fylgir þessi kenning stórsærri eða smásærri lýsingu á efnafræðilegri hegðun? Rökstuddu svarið.

7. Það varmamagn sem þarf til að bræða 2 lbs af ís er tvöfalt á við það varmamagn sem þarf til að bræða 1 lb af ís. Er þessi athugun stórsæ eða smásæ lýsing á efnafræðilegri hegðun? Rökstuddu svarið.

1.2 Hamir og flokkun efnis

8. Hvers vegna er massi hlutar, fremur en þyngd hans, notaður til að gefa til kynna efnismagn hans?

9. Hvaða eiginleikar greina föst efni frá vökvum? Vökva frá lofttegundum? Föst efni frá lofttegundum?

10. Hvernig er misleit blanda frábrugðin einsleitri blöndu? Að hvaða leyti eru þær líkar?

11. Hvernig er einsleit blanda frábrugðin hreinu efni? Að hvaða leyti eru þau lík?

12. Hvernig er frumefni frábrugðið efnasambandi? Að hvaða leyti eru þau lík?

13. Hvernig eru sameindir frumefna frábrugðnar sameindum efnasambanda? Að hvaða leyti eru þær líkar?

14. Hvernig er frumeind frábrugðin sameind? Að hvaða leyti eru þær líkar?

15. Margar þeirra vara sem við kaupum eru blöndur hreinna efnasambanda. Veldu þrjár slíkar verslunarvörur og gerðu lista yfir þau innihaldsefni sem eru hrein efnasambönd.

16. Flokkaðu hvert af eftirfarandi sem frumefni, efnasamband eða blöndu:

(a) kopar
(b) vatn
(c) köfnunarefni
(d) brennisteinn
(e) loft
(f) súkrósi
(g) efni sem samanstendur af sameindum sem hver um sig inniheldur tvær joðfrumeindir
(h) bensín

17. Flokkaðu hvert af eftirfarandi sem frumefni, efnasamband eða blöndu:

(a) járn
(b) súrefni
(c) kvikasilfuroxíð
(d) pönnukökusíróp
(e) koldíoxíð
(f) efni sem er samsett úr sameindum sem hver um sig inniheldur eina vetnisfrumeind og eina klórfrumeind
(g) matarsódi
(h) lyftiduft

18. Brennisteinsfrumeind og brennisteinssameind eru ekki það sama. Hver er munurinn?

19. Að hvaða leyti eru sameindir í súrefnisgasi, sameindir í vetnisgasi og vatnssameindir líkar? Hvernig eru þær ólíkar?

20. Hvers vegna er sagt að geimfarar í geimnum séu „þyngdarlausir“ en ekki „massalausir“?

21. Taktu saman lista yfir helstu efni sem eyðast og myndast við rekstur bifreiðar.

22. Efni umlykur okkur alls staðar. Taktu saman lista með heitum fimmtán mismunandi tegunda efna sem þú umgengst daglega. Listinn ætti að innihalda (og merkja a.m.k. eitt dæmi um hvert) eftirfarandi: fast efni, vökva, gas, frumefni, efnasamband, einsleita blöndu, misleita blöndu og hreint efni.

23. Þegar hreint járn tærist sameinast það súrefni í loftinu og myndar að lokum rauðbrúnt járn(III)oxíð sem kallast ryð. (a) Ef glansandi járnnagli með upphafsmassann 23,2 g er veginn eftir að hafa verið þakinn ryðlagi, myndir þú búast við að massinn hefði aukist, minnkað eða staðið í stað? Útskýrðu. (b) Ef massi járnnaglans eykst í 24,1 g, hversu mikill massi af súrefni sameinaðist járninu?

24. Eins og fram kemur í textanum eru sannfærandi dæmi sem sýna fram á lögmálið um varðveislu efnis utan rannsóknarstofunnar sjaldgæf. Tilgreindu hvort massinn myndi aukast, minnka eða haldast óbreyttur í eftirfarandi tilfellum þar sem efnahvörf eiga sér stað:

(a) Nákvæmlega eitt pund af brauðdeigi er sett í bökunarform. Deigið er bakað í ofni við 350 °F og gefur frá sér dásamlegan ilm af nýbökuðu brauði meðan á bökun stendur. Er massi bakaða brauðsins minni en, meiri en eða jafn og eitt pund af upprunalega deiginu? Útskýrðu.

(b) Þegar magnesíum brennur í lofti myndast hvít og flögukennd aska úr magnesíumoxíði. Er massi magnesíumoxíðsins minni en, meiri en eða jafn og upprunalega magnesíumstykkið? Útskýrðu.

(c) Antoine Lavoisier, franski vísindamaðurinn sem fyrstur er talinn hafa sett fram lögmálið um varðveislu efnis, hitaði blöndu af tini og lofti í lokaðri flösku til að framleiða tinoxíð. Minnkaði, jókst eða stóð massi lokuðu flöskunnar og innihalds hennar í stað eftir hitunina?

25. Ger breytir glúkósa í etanól og koldíoxíð við loftfirrta gerjun, eins og sýnt er í einföldu efnajöfnunni hér:

$$\text{glucose} \rightarrow \text{ethanol} + \text{carbon dioxide}$$

(a) Ef 200,0 g af glúkósa umbreytast að fullu, hver verður þá heildarmassi etanóls og koldíoxíðs sem myndast?

(b) Ef gerjunin fer fram í opnu íláti, myndir þú búast við að massi ílátsins og innihalds þess eftir gerjun yrði minni en, meiri en eða jafn og massi ílátsins og innihalds þess fyrir gerjun? Útskýrðu.

(c) Ef 97,7 g af koldíoxíði myndast, hversu mikill massi af etanóli myndast þá?

1.3 Eðlisfræðilegir og efnafræðilegir eiginleikar

26. Flokkaðu eiginleikana sex sem undirstrikaðir eru í eftirfarandi málsgrein sem efnafræðilega eða eðlisfræðilega eiginleika:

Flúor er daufgul lofttegund sem hvarfast við flest efni. Óbundið frumefnið bráðnar við −220 °C og sýður við −188 °C. Fínskiptir málmar brenna í flúori með skærum loga. Nítján grömm af flúori hvarfast við 1,0 gramm af vetni.

27. Flokkaðu hverja af eftirfarandi breytingum sem eðlisbreytingu eða efnabreytingu:

(a) þétting gufu
(b) bruni bensíns
(c) súrnun mjólkur
(d) upplausn sykurs í vatni
(e) bráðnun gulls

28. Flokkaðu hverja af eftirfarandi breytingum sem eðlisbreytingu eða efnabreytingu:

(a) bruni kola
(b) bráðnun íss
(c) blöndun súkkulaðisíróps við mjólk
(d) sprenging flugelds
(e) segulmögnun skrúfjárns

29. Rúmmál sýnis af súrefnisgasi breyttist úr 10 mL í 11 mL þegar hitastigið breyttist. Er þetta efnabreyting eða eðlisbreyting?

30. 2,0 lítra rúmmál af vetnisgasi sameinaðist 1,0 lítra af súrefnisgasi og myndaði 2,0 lítra af vatnsgufu. Verður súrefnið fyrir efnabreytingu eða eðlisbreytingu?

31. Útskýrðu muninn á magnbundnum eiginleikum og eðlisbundnum eiginleikum.

32. Flokkaðu eftirfarandi eiginleika sem annaðhvort magnbundna eða eðlisbundna.

(a) rúmmál
(b) hitastig
(c) raki
(d) varmi
(e) suðumark

33. Eðlismassi (d) efnis er eðlisbundinn eiginleiki sem skilgreinist sem hlutfallið milli massa (m) þess og rúmmáls (V).

$$\text{density} = \frac{\text{mass}}{\text{volume}} \quad d = \frac{m}{V}$$

Þar sem bæði massi og rúmmál eru magnbundnir eiginleikar skaltu útskýra hvers vegna hlutfall þeirra, eðlismassinn, er eðlisbundinn.

1.4 Mælingar

34. Er einn lítri um það bil únsa, pint, kvart eða gallóna?

35. Er metri um það bil tomma, fet, stika eða míla?

36. Tilgreindu þær SI-grunneiningar eða afleiddu einingar sem við eiga fyrir eftirfarandi mælingar:

(a) lengd maraþonhlaups (26 mílur 385 stikur)
(b) massi bifreiðar
(c) rúmmál sundlaugar
(d) hraði flugvélar
(e) eðlismassi gulls
(f) flatarmál fótboltavallar
(g) hámarkshiti á Suðurpólnum 1. apríl 1913

37. Tilgreindu þær SI-grunneiningar eða afleiddu einingar sem við eiga fyrir eftirfarandi mælingar:

(a) massi tunglsins
(b) fjarlægðin frá Dallas til Oklahoma City
(c) hraði hljóðs
(d) eðlismassi lofts
(e) hitastigið sem alkóhól sýður við
(f) flatarmál Delaware-fylkis
(g) rúmmál flensu- eða mislingabólusetningar

38. Gefðu upp heiti og tákn forskeytanna sem notuð eru með SI-einingum til að gefa til kynna margföldun með eftirfarandi nákvæmu stærðum.

(a) 10^{3}
(b) 10^{-2}
(c) 0.1
(d) 10^{-3}
(e) 1,000,000
(f) 0.000001

39. Gefðu upp heiti forskeytisins og stærðina sem eftirfarandi tákn, sem notuð eru með SI-grunneiningum, gefa til kynna.

(a) c
(b) d
(c) G
(d) k
(e) m
(f) n
(g) p
(h) T

40. Stór skartgripur hefur massann 132,6 g. Mæliglas inniheldur upphaflega 48,6 mL af vatni. Þegar skartgripnum er sökkt í mæliglasið eykst heildarrúmmálið í 61,2 mL.

(a) Ákvarðaðu eðlismassa þessa skartgrips.
(b) Að því gefnu að skartgripurinn sé aðeins gerður úr einu efni, hvaða efni er líklegt að það sé? Útskýrðu.

41. Farðu í þessa eðlismassahermun og smelltu á hnappinn „turn fluid into water“ til að stilla eðlismassa vökvans í bikarglasinu á 1,00 g/mL.

(a) Notaðu vatnsrýmingaraðferðina til að mæla massa og rúmmál óþekkta efnisins (veldu græna kubbinn með spurningarmerkjunum).
(b) Notaðu mældu massa- og rúmmálsgögnin úr skrefi (a) til að reikna út eðlismassa óþekkta efnisins.
(c) Að því gefnu að þetta efni sé almennt fáanlegur eðalsteinn sem inniheldur kopar, hver er líklegasta tegund hans? Berðu mælda eðlismassann saman við gildin sem skráð eru í þessum leiðarvísi um eðlismassa eðalsteina.
(d) Hvernig tengjast massi og eðlismassi fyrir kubba með sama rúmmál?

42. Skoðaðu þennan eðlismassahermi og smelltu á „reset“-hnappinn til að tryggja að allar breytur hermisins séu stilltar á sjálfgefin gildi.

(a) Notaðu vatnsrýmingaraðferðina til að mæla massa og rúmmál rauða kubbsins.
(b) Notaðu mældu gögnin um massa og rúmmál úr skrefi (a) til að reikna út eðlismassa rauða kubbsins.
(c) Notaðu lóðréttu grænu sleðastýringuna til að stilla eðlismassa vökvans á gildi sem eru langt yfir, síðan langt undir og loks næstum jöfn eðlismassa rauða kubbsins, og skráðu athuganir þínar.

43. Skoðaðu þennan eðlismassahermi og smelltu á hnappinn „turn fluid into water“ til að stilla eðlismassa vökvans í bikarglasinu á 1,00 g/mL. Breyttu efni kubbsins í frauðplast og bíddu síðan þolinmóður þar til frauðplastkubburinn hættir að hoppa upp og niður í vatninu.

(a) Frauðplastkubburinn ætti að fljóta á yfirborði vatnsins (það er að segja, aðeins að hluta í kafi). Hvert er rúmmál vatnsins sem rýmt er? (b) Notaðu rúmmál vatnsins úr lið (a) og eðlismassa vatns (1,00 g/mL) til að reikna út massa vatnsins sem rýmt var. (c) Fjarlægðu og vigtaðu frauðplastkubbinn. Hvernig er massi kubbsins í samanburði við massa rýmda vatnsins úr lið (b)?

1.5 Mælióvissa, réttleiki og nákvæmni

44. Settu hverja af eftirfarandi tölum fram á veldarithætti með réttum fjölda marktækra tölustafa:

(a) 711.0

(b) 0.239
(c) 90743
(d) 134.2
(e) 0.05499
(f) 10000.0
(g) 0.000000738592

45. Settu hverja af eftirfarandi tölum fram með veldisvísum með réttum fjölda marktækra tölustafa:

(a) 704
(b) 0.03344
(c) 547.9
(d) 22086
(e) 1000.00
(f) 0.0000000651
(g) 0.007157

46. Tilgreindu hvort hægt sé að ákvarða hvert af eftirfarandi nákvæmlega eða hvort mæla þurfi það með einhverri óvissu:

(a) fjöldi eggja í körfu
(b) massi tylftar af eggjum
(c) fjöldi gallona af bensíni sem þarf til að fylla eldsneytisgeymi bíls
(d) fjöldi cm í 2 m
(e) massi kennslubókar
(f) tíminn sem það tekur að keyra frá San Francisco til Kansas City á meðalhraðanum 53 mi/h

47. Tilgreindu hvort hægt sé að ákvarða hvert af eftirfarandi nákvæmlega eða hvort mæla þurfi það með einhverri óvissu:

(a) fjöldi sekúndna í klukkustund
(b) fjöldi blaðsíðna í þessari bók
(c) massi þinn í grömmum
(d) fjöldi gramma í 3 kílógrömmum
(e) rúmmál vatns sem þú drekkur á einum degi
(f) fjarlægðin frá San Francisco til Kansas City

48. Hversu margir marktækir stafir eru í hverri af eftirfarandi mælingum?

(a) 38.7 g
(b) 2×10^{18} m
(c) 3.486.002 kg
(d) 9.74150×10^{-4} J
(e) 0.0613 cm^3
(f) 17,0 kg
(g) 0,01400 g/mL

49. Hversu margir marktækir stafir eru í hverri af eftirfarandi mælingum?

(a) 53 cm
(b) 2.05×10^{8} m
(c) 86,002 J
(d) 9.740×10^{4} m/s
(e) 10.0613 m^3
(f) 0,17 g/mL
(g) 0.88400 s

50. Eftirfarandi magn var gefið upp á umbúðum verslunarvara. Ákvarðaðu fjölda marktækra tölustafa í hverju tilviki.

(a) 0,0055 g virk efni
(b) 12 töflur
(c) 3% vetnisperoxíð
(d) 5,5 únsur
(e) 473 mL
(f) 1,75% bismút
(g) 0,001% fosfórsýra
(h) 99,80% óvirk innihaldsefni

51. Námundaðu hverja af eftirfarandi tölum að tveimur marktækum tölustöfum:

(a) 0.436
(b) 9.000
(c) 27.2
(d) 135
(e) 1.497×10^{-3}
(f) 0.445

52. Námundaðu hverja af eftirfarandi tölum að tveimur marktækum tölustöfum:

(a) 517
(b) 86.3
(c) 6.382×10^{3}
(d) 5.0008
(e) 22.497
(f) 0.885

53. Framkvæmdu eftirfarandi útreikninga og gefðu hvert svar upp með réttum fjölda marktækra tölustafa.

(a) 628×342
(b) $(5.63 \times 10^{2}) \times (7.4 \times 10^{3})$
(c) $\dfrac{28.0}{13.483}$
(d) 8119×0.000023

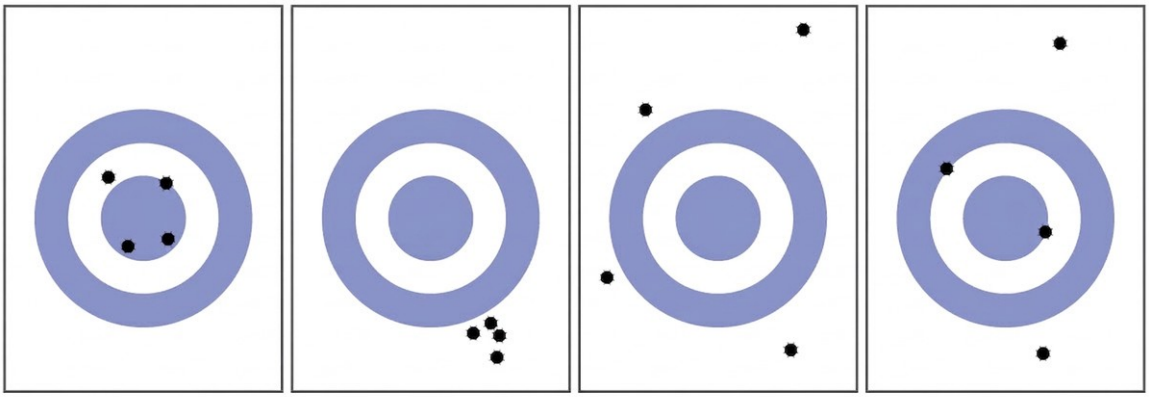
(e) 14.98 + 27,340 + 84.7593
(f) 42.7 + 0.259

54. Framkvæmdu eftirfarandi útreikninga og gefðu hvert svar upp með réttum fjölda marktækra tölustafa.

(a) 62.8×34
(b) $0.147 + 0.0066 + 0.012$
(c) $38 \times 95 \times 1.792$
(d) $15 - 0.15 - 0.6155$
(e) $8.78 \times \left(\frac{0.0500}{0.478} \right)$
(f) $140 + 7.68 + 0.014$
(g) $28.7 - 0.0483$
(h) $\frac{(88.5 - 87.57)}{45.13}$

55. Skoðaðu niðurstöður bogfimikeppninnar sem sýndar eru á þessari mynd.

(a) Hvaða bogmaður er nákvæmastur?
(b) Hvaða bogmaður er réttastur?
(c) Hver er bæði minnst nákvæmur og minnst réttur?



56. Flokkaðu eftirfarandi mælingasöfn sem rétt, nákvæm, hvort tveggja eða hvorugt.

(a) Athugun á samræmi í þyngd súkkulaðibitakakna: 17,27 g, 13,05 g, 19,46 g, 16,92 g
(b) Prófun á rúmmáli lotu af 25-mL pípettum: 27,02 mL, 26,99 mL, 26,97 mL, 27,01 mL
(c) Að ákvarða hreinleika gulls: 99,9999%, 99,9998%, 99,9998%, 99,9999%

1.6 Stærðfræðileg meðhöndlun mæliniðurstaðna

57. Skrifaðu umreiknistuðla (sem hlutföll) fyrir fjölda:

(a) stika í 1 metra
(b) lítra í 1 vökvakvarti

(c) punda í 1 kílógrammi

58. Skrifaðu umreiknistuðla (sem hlutföll) fyrir fjölda:

(a) kílómetra í 1 mílu
(b) lítra í 1 rúmfeti
(c) gramma í 1 únsu

59. Miðinn á gosdrykkjarflösku gefur upp rúmmálið í tveimur einingum: 2,0 L og 67,6 fl oz. Notaðu þessar upplýsingar til að leiða út umreiknistuðul milli ensku eininganna og metrakerfisins. Hversu marga marktæka tölustafi er hægt að réttlæta í umreiknistuðlinum?

60. Miðinn á morgunkornskassa gefur upp massa morgunkornsins í tveimur einingum: 978 grömm og 34,5 oz. Notaðu þessar upplýsingar til að finna umreiknistuðul milli ensku eininganna og metrakerfisins. Hversu marga marktæka tölustafi er hægt að réttlæta í umreiknistuðlinum?

61. Í fótbolta er notaður kringlóttur bolti með ummál á bilinu 27 til 28 tommur og þyngd á bilinu 14 til 16 únsur. Hverjar eru þessar stærðir í sentímetrum og grömmum?

62. Körfubolti kvenna hefur ummál á bilinu 28,5 til 29,0 tommur og hámarksþyngdina 20 únsur (tveir marktækir stafir). Hverjar eru þessar stærðir í sentímetrum og grömmum?

63. Hversu margir millilítrar af gosdrykk eru í 12,0 únsa dós?

64. Olíutunna er nákvæmlega 42 gallón. Hversu margir lítrar af olíu eru í einni tunnu?

65. Þvermál rauðs blóðkorns er um það bil 3×10^{-4} tommur. Hvert er þvermál þess í sentímetrum?×

66. Fjarlægðin milli miðja súrefnisfrumeindanna tveggja í súrefnissameind er $1{,}21 \times 10^{-8}$ cm. Hver er þessi fjarlægð í tommum?×

67. Er 197 punda lyftingamaður nógu léttur til að keppa í flokki sem takmarkast við þá sem vega 90 kg eða minna?

68. Mjög góður 197 punda lyftingamaður lyfti 192 kg í jafnhendingu. Hver var massi þyngdarinnar sem lyft var í pundum?

69. Margar rannsóknir á læknisfræðilegum rannsóknarstofum eru framkvæmdar með 5,0 μL af blóðvatni. Hvert er þetta rúmmál í millilítrum?

70. Ef aspiríntafla inniheldur 325 mg af aspiríni, hversu mörg grömm af aspiríni inniheldur hún?

71. Notaðu veldarithátt til að tákna eftirfarandi stærðir með SI-grunneiningunum í töflu 1.2:

(a) 0.13 g
(b) 232 Gg
(c) 5,23 pm
(d) 86,3 mg
(e) 37,6 cm

(f) 54 µm
(g) 1 Ts
(h) 27 ps
(i) 0,15 mK

72. Ljúktu við eftirfarandi umreikninga á milli SI-eininga.

(a) 612 g = _____ mg
(b) 8,160 m = _____ cm
(c) 3779 µg = _____ g
(d) 781 mL = _____ L
(e) 4,18 kg = _____ g
(f) 27,8 m = _____ km
(g) 0,13 mL = _____ L
(h) 1738 km = _____ m
(i) 1,9 Gg = _____ g

73. Bensín er selt í lítrum í mörgum löndum. Hversu marga lítra þarf til að fylla 12,0 gallóna bensíntank?

74. Mjólk er seld í lítrum í mörgum löndum. Hvert er rúmmál nákvæmlega 1/2 gallóna af mjólk í lítrum?

75. Ensk smálest (long ton) er skilgreind sem nákvæmlega 2240 pund. Hver er þessi massi í kílógrömmum?

76. Gerðu þá umreikninga sem tilgreindir eru í hverjum af eftirfarandi liðum:

(a) heimsmet karla í langstökki, 29 fet og 4¼ tommur, í metra
(b) mesta dýpi hafsins, um 6,5 mi, í kílómetra
(c) flatarmál Oregon-fylkis, 96.981 mi^2, í ferkílómetra
(d) rúmmál 1 gill (nákvæmlega 4 oz) í millilítra
(e) áætlað rúmmál hafsins, 330.000.000 mi^3, í rúmkílómetra.
(f) massi 3525-lb bíls í kílógrömm
(g) massi eggs sem vegur 2,3 oz, í grömmum

77. Gerðu þá umreikninga sem tilgreindir eru í hverjum af eftirfarandi liðum:

(a) lengd knattspyrnuvallar, 120 m (þrír marktækir stafir), í fet
(b) hæð Kilimanjaro-fjalls, sem er 19.565 ft og hæsta fjall Afríku, í kílómetra
(c) flatarmál 8,5- × 11-tommu pappírsarkar í cm^2
(d) slagrými bílvélar, 161 $in.^3$, í lítra
(e) áætlaður massi lofthjúpsins, $5,6 \times 10^{15}$ tonn, í kílógrömm
(f) massi einnar skeppu (bushel) af rúgi, 32,0 lb, í kílógrömm
(g) massi 5,00-grain aspiríntöflu í milligrömm (1 grain = 0,00229 oz)

78. Á mörgum efnafræðiráðstefnum hefur verið haldið 50 billjón ångströma hlaup (tveir marktækir tölustafir). Hversu langt er þetta hlaup í kílómetrum og í mílum? (1 Å = 1×10^{-10} m)×

79. 50 billjón ångströma hlaup efnafræðings (sjá æfingu 1.78) væri 10.900 álna hlaup fornleifafræðings. Hversu löng er ein alin í metrum og í fetum? (1 Å = 1×10^{-8} cm)×

80. Eldsneytisgeymir ákveðinnar lúxusbifreiðar tekur 22,3 gallon samkvæmt handbók eiganda. Ef eðlismassi bensíns er 0,8206 g/mL, ákvarðaðu massa eldsneytisins á fullum tanki í kílógrömmum og pundum.

81. Þegar kennari undirbýr tilraun þarf hann 225 g af fosfórsýru. Eina ílátið sem er tiltækt er 150 mL Erlenmeyer-flaska. Er hún nógu stór til að rúma sýruna, sem hefur eðlismassann 1,83 g/mL?

82. Til að undirbúa verklega æfingu þarf aðstoðarmaður á rannsóknarstofu 125 g af efnasambandi. Flaska sem inniheldur 1/4 lb er tiltæk. Hafði nemandinn nóg af efnasambandinu?

83. Efnafræðinemi er 159 cm á hæð og vegur 45,8 kg. Hver er hæð hennar í tommum og þyngd í pundum?

84. Í nýlegum kappakstri (Grand Prix) lauk sigurvegarinn keppninni með meðalhraðann 229,8 km/h. Hver var hraði hans í mílum á klukkustund, metrum á sekúndu og fetum á sekúndu?

85. Leystu þessi dæmi um mál á timbri.

(a) Til að lýsa fyrir Evrópubúa hvernig hús eru byggð í Bandaríkjunum þarf að breyta málum á „tveggja-sinnum-fjögurra“ (two-by-four) timbri í metrakerfiseiningar. Málin fyrir þykkt × breidd × lengd eru 1,50 in. × 3,50 in. × 8,00 ft í Bandaríkjunum. Hver eru málin í cm × cm × m?

×

×

×

×

×

×

(b) Þetta timbur er hægt að nota sem lóðréttar stoðir, sem venjulega eru settar með 16,0 in. millibili. Hver er sú fjarlægð í sentímetrum?

86. Talið var að kvikasilfursinnihald í læk væri yfir því lágmarki sem talið er öruggt, 1 hluti af milljarði (ppb) miðað við massa. Greining sýndi að styrkurinn var 0,68 hlutar af milljarði. Hvaða magn kvikasilfurs í grömmum var í 15,0 L af vatninu, ef eðlismassi þess er 0,998 g/mL? (1 ppb Hg = 1 ng Hg / 1 g vatns)$\left(1\ \text{ppb Hg} = \frac{1\ \text{ng Hg}}{1\ \text{g water}}\right)$

87. Reiknaðu eðlismassa áls ef 27,6 cm^3 hefur massann 74,6 g.

88. Osmín er eitt þéttasta frumefni sem þekkist. Hver er eðlismassi þess ef 2,72 g hefur rúmmálið 0,121 cm^3?

89. Reiknaðu þessa massa.

(a) Hver er massi 6,00 cm^3 af kvikasilfri, eðlismassi = 13,5939 g/cm^3?
(b) Hver er massi 25,0 mL af oktani, eðlismassi = 0,702 g/cm^3?

90. Reiknaðu þessa massa.

(a) Hver er massi 4,00 cm^3 af natríum, eðlismassi = 0,97 g/cm^3?
(b) Hver er massi 125 mL af klórgasi, eðlismassi = 3,16 g/L?

91. Reiknaðu þessi rúmmál.

(a) Hvert er rúmmál 25 g af joði, eðlismassi = 4,93 g/cm^3?
(b) Hvert er rúmmál 3,28 g af vetnisgasi, eðlismassi = 0,089 g/L?

92. Reiknaðu þessi rúmmál.

(a) Hvert er rúmmál 11,3 g af grafíti, eðlismassi = 2,25 g/cm^3?
(b) Hvert er rúmmál 39,657 g af brómi, eðlismassi = 2,928 g/cm^3?

93. Breyttu suðumarki gulls, 2966 °C, í gráður á Fahrenheit og kelvin.

94. Breyttu hitastigi brennheits vatns, 54 °C, í gráður á Fahrenheit og kelvin.

95. Breyttu hitastigi á kaldasta stað í frysti, −10 °F, í gráður á Celsíus og kelvin.

96. Breyttu hitastigi þurríss, −77 °C, í gráður á Fahrenheit og kelvin.

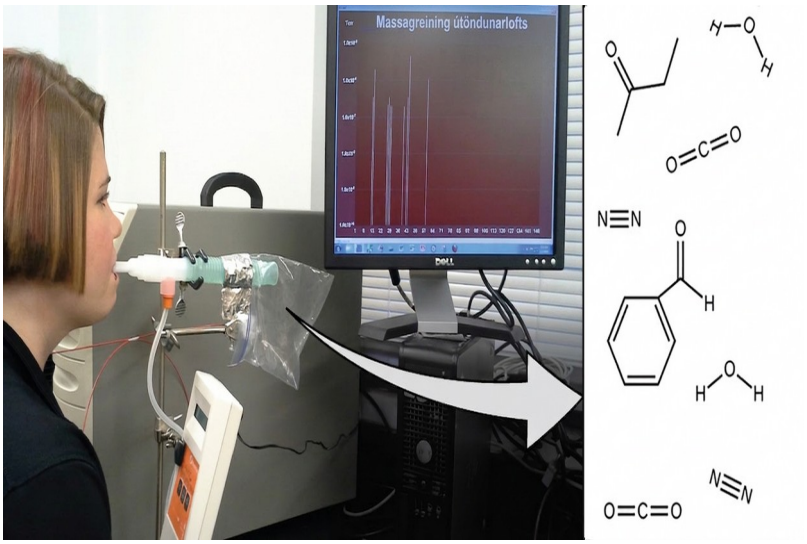
97. Breyttu suðumarki fljótandi ammoníaks, −28,1 °F, í gráður á Celsíus og kelvin.

98. Á miða á þrýstihylki með sótthreinsispreyi er varað við því að hita hylkið yfir 130 °F. Hver eru samsvarandi hitastig á Celsíus- og kelvinkvörðunum?

99. Veðrið í Evrópu var óvenju hlýtt sumarið 1995. Í sjónvarpsfréttum var greint frá allt að 45 °C hita. Hvert var hitastigið á Fahrenheit-kvarðanum?

2. KAFLI

Atóm, sameindir og jónir



Mynd 2.1 Greining sameinda í útöndunarlofti getur veitt dýrmætar upplýsingar sem leiða til snemmgreiningar sjúkdóma eða greiningar á útsetningu fyrir skaðlegum efnum í umhverfinu. (heimild: breytt verk eftir Paul Flowers)

Yfirlit kaflans

- 2.1 Fyrstu hugmyndir atómkenningarinnar
- 2.2 Þróun atómkenningarinnar
- 2.3 Atómbygging og táknmál
- 2.4 Efnaformúlur
- 2.5 Lotukerfið
- 2.6 Jóna- og sameindasambönd
- 2.7 Nafnakerfi efna

Inngangur

Lungnasjúkdómar og lungnakrabbamein eru meðal skæðustu sjúkdóma heims, að hluta til vegna þess hve seint þeir uppgötvast og greinast. Flestar óífarandi skimunaraðferðir eru óáreiðanlegar og sjúklingar veigra sér oft við nákvæmari aðferðum vegna óþæginda eða hugsanlegrar hættu sem þeim getur fylgt. En hvað ef hægt væri að fá nákvæma sjúkdómsgreiningu með einföldu útöndunarprófi?

Snemmgreining lífmerkja, efna sem gefa til kynna sjúkdóm eða lífeðlisfræðilegt ástand lífveru, gæti gert kleift að greina og meðhöndla sjúkdóma áður en ástandið verður alvarlegt eða óafturkræft. Nýlegar rannsóknir sýna að útöndunarloft getur innihaldið sameindir sem gætu verið lífmerki um nýlega útsetningu fyrir umhverfismengun eða um sjúkdómsástand, allt frá astma til lungnakrabbameins. Vísindamenn vinna nú að því að þróa „fingraför“ lífmerkja sem nota mætti til að greina tiltekna sjúkdóma út frá magni og auðkennum ákveðinna sameinda í útöndunarlofti sjúklings. Á rannsóknarstofu Sangeeta Bhatia við MIT notaði rannsóknarhópur efni sem hvarfast sérstaklega inni í sjúkum lungnavef; myndefni þessara efnahvarfa koma þá fram sem lífmerki sem hægt er að greina með massagreiningu (greiningaraðferð sem fjallað er um síðar í kaflanum). Möguleg hagnýting gæti falið í sér að sjúklingar með snemmbær einkenni andi að sér eða taki inn „skynjaraefni“ og andi síðan, nokkrum mínútum síðar, í nema til greiningar. Rannsóknir vísindamanna á borð við Lauru López-Sánchez hafa einnig leitt til sambærilegra aðferða til greiningar á lungnakrabbameini. Lykilhugtak að baki þessu markmiði er auðkenni sameindar, sem ræðst af fjölda og tegundum frumeinda sem hún inniheldur og hvernig þær tengjast saman. Í þessum kafla verður fjallað um nokkrar af grundvallarreglum efnafræðinnar sem tengjast samsetningu efnis, þar á meðal þær sem eru lykilatriði í hugtakinu auðkenni sameinda.

2.1 Fyrstu hugmyndir atómkenningarinnar

NÁMSMARKMIÐ

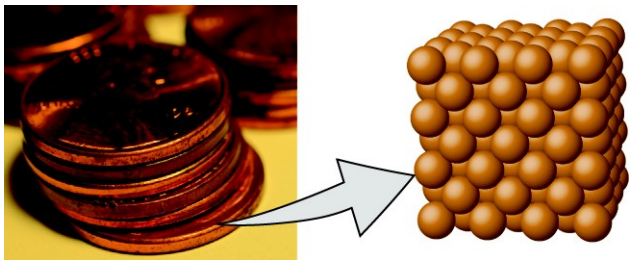
Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- nefnt frumforsendur atómkenningar Daltons
- notað frumforsendur atómkenningar Daltons til að útskýra lögmálin um föst og margföld hlutföll

Fyrsta skráða umræðan um grunnbyggingu efnis kemur frá forngrískum heimspekingum, vísindamönnum síns tíma. Á fimmtu öld fyrir Krist héldu Levkippos og Demókrítos því fram að allt efni samanstæði af litlum, endanlegum eindum sem þeir kölluðu atomos, en það hugtak er dregið af gríska orðinu yfir „ódeilanlegur“. Þeir hugsuðu sér frumeindir sem hreyfanlegar eindir, ólíkar að lögun og stærð, sem gætu sameinast. Síðar komust Aristóteles og fleiri að þeirri niðurstöðu að efni samanstæði af ýmsum samsetningum fjögurra „grunnefna“ — elds, jarðar, lofts og vatns — og að hægt væri að skipta því endalaust. Athyglisvert er að þessir heimspekingar litu á frumeindir og „grunnefni“ sem heimspekileg hugtök, en virðast aldrei hafa íhugað að framkvæma tilraunir til að prófa hugmyndir sínar.

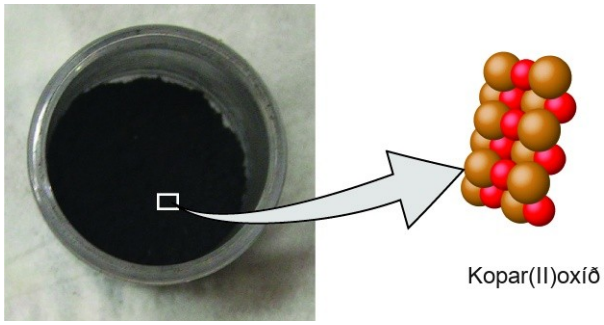
Viðhorf Aristótelesar til samsetningar efnis var ríkjandi í yfir tvö þúsund ár, þar til enski skólakennarinn John Dalton átti þátt í að umbylta efnafræðinni með tilgátu sinni um að hegðun efnis mætti útskýra með atómkenningu. Margar af tilgátum Daltons um smásæja eiginleika efnis, sem fyrst voru birtar árið 1807, eiga enn við í nútíma atómkenningu. Hér eru frumforsendur atómkenningar Daltons.

1. Efni samanstendur af afar smáum eindum sem kallast frumeindir. Frumeind er minnsta eining frumefnis sem getur tekið þátt í efnabreytingu.
2. Sérhvert frumefni samanstendur af aðeins einni tegund frumeinda. Þær hafa massa sem er einkennandi fyrir frumefnið og er sá sami fyrir allar frumeindir þess (mynd 2.2). Sýnilegt sýni af frumefni inniheldur ótrúlega mikinn fjölda frumeinda sem allar hafa nákvæmlega sömu efnafræðilegu eiginleika. Mynd 2.2 Koparpeningur frá því fyrir 1982 (vinstri) inniheldur um það bil 3×10^{22} koparfrumeindir (nokkrir tugir eru sýndir sem brúnar kúlur til hægri) og hefur hver þeirra sömu efnafræðilegu eiginleika. (mynd: breytt verk eftir „slgckgc“/Flickr)



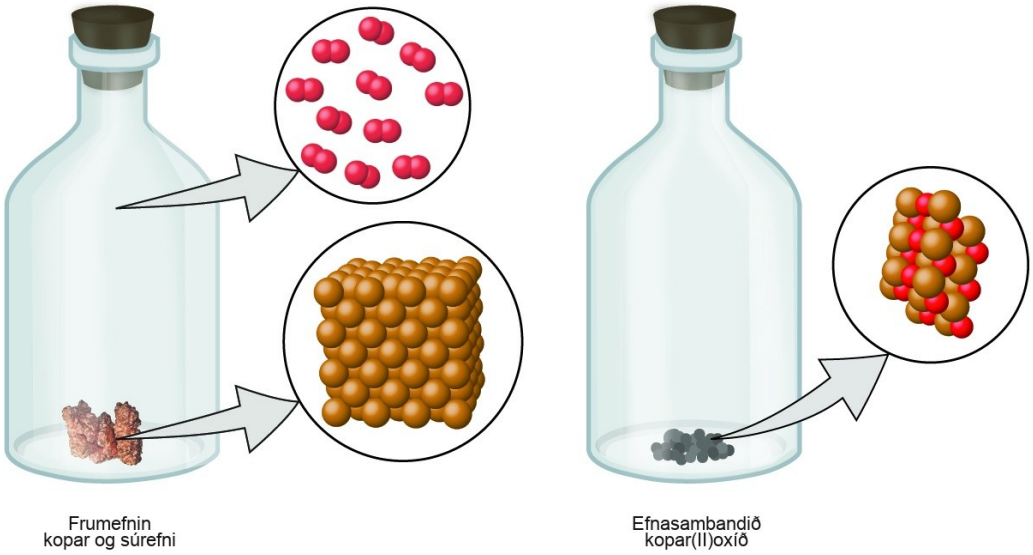
Sérhvert frumefni samanstendur af aðeins einni tegund frumeinda. Þær hafa massa sem er einkennandi fyrir frumefnið og er sá sami fyrir allar frumeindir þess (mynd 2.2). Sýnilegt sýni af frumefni inniheldur ótrúlega mikinn fjölda frumeinda sem allar hafa nákvæmlega sömu efnafræðilegu eiginleika. Mynd 2.2 Koparpeningur frá því fyrir 1982 (vinstri) inniheldur um það bil 3×10^{22} koparfrumeindir (nokkrir tugir eru sýndir sem brúnar kúlur til hægri) og hefur hver þeirra sömu efnafræðilegu eiginleika. (mynd: breytt verk eftir „slgckgc“/Flickr)×

3. Frumeindir eins frumefnis hafa aðra eiginleika en frumeindir allra annarra frumefna.
4. Efnasamband samanstendur af frumeindum tveggja eða fleiri frumefna sem sameinast í einföldum heiltöluhlutföllum. Í tilteknu efnasambandi er fjöldi frumeinda hvers frumefnis alltaf í sama hlutfalli (



Mynd 2.3 Kopar(II)oxíð, sem er duftkennt, svart efnasamband, verður til við sameiningu tveggja tegunda frumeinda — kopars (brúnar kúlur) og súrefnis (rauðar kúlur) — í hlutfallinu 1:1. (mynd: breytt verk eftir „Chemicalinterest"/Wikimedia Commons)

5. Frumeindir verða hvorki til né eyðast við efnabreytingu, heldur endurraðast þær og mynda efni sem eru ólík þeim sem voru til staðar fyrir breytinguna (



Mynd 2.4 Þegar frumefnin kopar (gljáandi, rauðbrúnt fast efni, sýnt hér sem brúnar kúlur) og súrefni (tært og litlaust gas, sýnt hér sem rauðar kúlur) hvarfast, endurraðast frumeindir þeirra og mynda efnasamband sem inniheldur kopar og súrefni (duftkennt, svart fast efni). (mynd af kopar: breytt verk eftir http://images-of-elements.com/copper.php)

Atómkenning Daltons veitir smásæja útskýringu á mörgum stórsæjum eiginleikum efnis sem þú hefur lært um. Til dæmis, ef frumefni eins og kopar samanstendur aðeins af einni tegund frumeinda, þá er ekki hægt að brjóta það niður í einfaldari efni, það er að segja í efni sem samanstanda af færri tegundum frumeinda. Og ef frumeindir verða hvorki til né eyðast við efnabreytingu, þá helst heildarmassi efnisins stöðugur þegar efni breytist úr einni tegund í aðra (lögmálið um varðveislu efnis).

SÝNIDÆMI 2.1

Prófun á atómkenningu Daltons

Á eftirfarandi teikningu tákna grænu kúlurnar frumeindir tiltekins frumefnis. Bláu kúlurnar tákna frumeindir annars frumefnis. Ef kúlurnar snertast eru þær hluti af einni einingu efnasambands. Brýtur efnabreytingin sem þessi tákn sýna í bága við einhverja hugmynd í atómkenningu Daltons? Ef svo er, hverja?

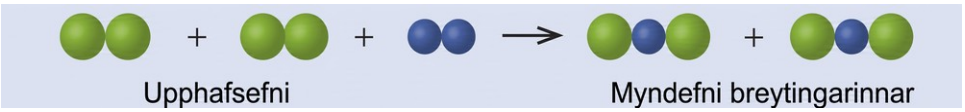


Lausn

Upphafsefnin samanstanda af tveimur grænum kúlum og tveimur bláum kúlum. Myndefnin samanstanda aðeins af einni grænni kúlu og einni blárri kúlu. Þetta brýtur í bága við kenningu Daltons um að frumeindir hvorki verði til né eyðist við efnabreytingu, heldur raðist aðeins upp á nýtt. (Í þessu tilviki virðast frumeindir hafa eyðst.)

Prófaðu þig

Á eftirfarandi teikningu tákna grænu kúlurnar frumeindir tiltekins frumefnis. Bláu kúlurnar tákna frumeindir annars frumefnis. Ef kúlurnar snertast eru þær hluti af einni einingu efnasambands. Brýtur efnabreytingin sem þessi tákn sýna í bága við einhverja hugmynd í atómkenningu Daltons? Ef svo er, hverja?



SVAR:

Upphafsefnin samanstanda af fjórum grænum kúlum og tveimur bláum kúlum. Myndefnin samanstanda af fjórum grænum kúlum og tveimur bláum kúlum. Þetta brýtur ekki í bága við neina af kenningum Daltons: Frumeindir hvorki verða til né eyðast, heldur raðast upp á nýtt í litlum heiltöluhlutföllum.

Dalton þekkti til tilrauna franska efnafræðingsins Josephs Prousts, sem sýndi fram á að öll sýni af hreinu efnasambandi innihalda sömu frumefnin í sömu massahlutföllum. Þessi fullyrðing kallast lögmálið um föst hlutföll eða lögmálið um fasta samsetningu. Sú tilgáta að fjöldi frumeinda hvers frumefnis í tilteknu efnasambandi sé alltaf í sama hlutfalli er í samræmi við þessar athuganir. Þegar mismunandi sýni af ísóoktani (sem er hluti af bensíni og einn af stöðlunum sem notaðir eru í oktantölukerfinu) eru til dæmis greind, kemur í ljós að massahlutfall kolefnis og vetnis í þeim er 5,33:1, eins og sýnt er í töflu 2.1.

Föst samsetning ísóoktans

Tafla 2.1

Sýni	Kolefni	Vetni	Massahlutfall
A	14.82 g	2.78 g	$\frac{14.82\text{ g carbon}}{2.78\text{ g hydrogen}} = \frac{5.3}{1.0}$
B	22.33 g	4.19 g	$\frac{22.33\text{ g carbon}}{4.19\text{ g hydrogen}} = \frac{5.3}{1.0}$
C	19.40 g	3.64 g	$\frac{19.40\text{ g carbon}}{3.63\text{ g hydrogen}} = \frac{5.3}{1.0}$

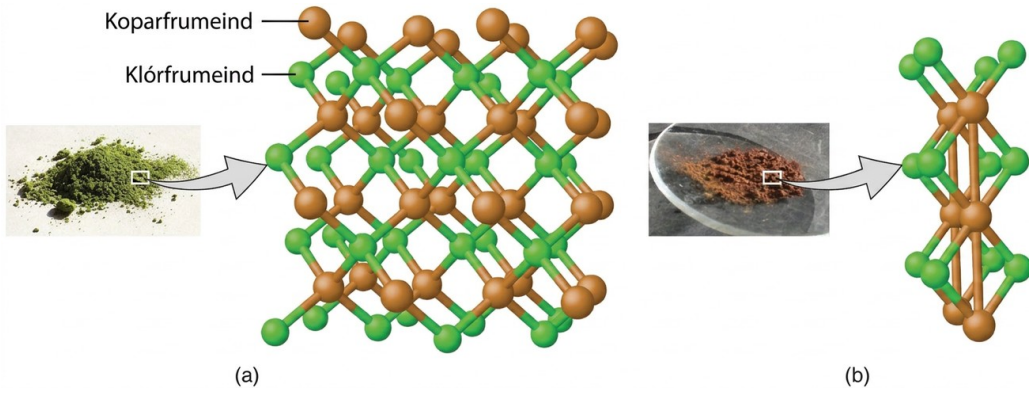
Vert er að geta þess að þótt öll sýni af tilteknu efnasambandi hafi sama massahlutfall, gildir hið öfuga ekki almennt. Það er að segja, sýni sem hafa sama massahlutfall eru ekki endilega sama efnið. Til dæmis eru til mörg önnur efnasambönd en ísóoktan sem hafa einnig massahlutfallið 5,33:1,00 milli kolefnis og vetnis.

Dalton notaði einnig gögn frá Proust, ásamt niðurstöðum eigin tilrauna, til að setja fram annað áhugavert lögmál. Lögmálið um margföld hlutföll segir að þegar tvö frumefni hvarfast og mynda fleiri en eitt efnasamband, muni tiltekinn massi af öðru frumefninu hvarfast við massa af hinu frumefninu í hlutfalli lítilla heiltalna. Til dæmis geta kopar og klór myndað grænt, kristallað fast efni með massahlutfallinu 0,558 g klór á móti 1 g kopar, auk brúns kristallaðs fasts efnis með massahlutfallinu 1,116 g klór á móti 1 g kopar. Þessi hlutföll ein og sér virðast ef til vill ekki sérstaklega áhugaverð eða upplýsandi. Tökum við hins vegar hlutfall þessara hlutfalla, fáum við gagnlega og hugsanlega óvænta niðurstöðu: hlutfall lítilla heiltalna.

$$\frac{\frac{1.116\text{ g Cl}}{1\text{ g Cu}}}{\frac{0.558\text{ g Cl}}{1\text{ g Cu}}} = \frac{2}{1}$$

Þetta 2-á-móti-1 hlutfall þýðir að brúna efnasambandið hefur tvöfalt meira magn af klór á hvert magn af kopar en græna efnasambandið.

Þetta má skýra með atómkenningunni ef hlutfall kopars og klórs í brúna efnasambandinu er 1 koparfrumeind á móti 2 klórfrumeindum, og hlutfallið í græna efnasambandinu er 1 koparfrumeind á móti 1 klórfrumeind. Hlutfall klórfrumeinda (og þar með hlutfall massa þeirra) er því 2 á móti 1 (mynd 2.5).



Mynd 2.5 Í samanburði við kopar-klór efnasambandið í (a), þar sem kopar er sýndur með brúnum kúlum og klór með grænum kúlum, hefur kopar-klór efnasambandið í (b) tvöfalt fleiri klórfrumeindir á hverja koparfrumeind. (mynd a: breytt verk eftir „Benjah-bmm27“/Wikimedia Commons; mynd b: breytt verk eftir „Walkerma“/Wikimedia Commons)

SÝNIDÆMI 2.2

Lögmál um föst og margföld hlutföll

Sýni af efnasambandi A (tært, litlaust gas) er greint og reynist innihalda 4,27 g af kolefni og 5,69 g af súrefni. Sýni af efnasambandi B (einnig tært, litlaust gas) er greint og reynist innihalda 5,19 g af kolefni og 13,84 g af súrefni. Eru þessi gögn dæmi um lögmálið um föst hlutföll, lögmálið um margföld hlutföll, eða hvorugt? Hvað segja þessi gögn okkur um efnin A og B?

Lausn

Í efnasambandi A er massahlutfall súrefnis og kolefnis:

$$\frac{1.33\ \text{g O}}{1\ \text{g C}}$$

Í efnasambandi B er massahlutfall súrefnis og kolefnis:

$$\frac{2.67\ \text{g O}}{1\ \text{g C}}$$

Hlutfall þessara hlutfalla er:

$$\frac{\frac{1.33\ \text{g O}}{1\ \text{g C}}}{\frac{2.67\ \text{g O}}{1\ \text{g C}}} = \frac{1}{2}$$

Þetta styður lögmálið um margföld hlutföll. Þetta þýðir að A og B eru mismunandi efnasambönd, þar sem A hefur helmingi minna súrefni á hverja einingu kolefnis (eða tvöfalt

meira kolefni á hverja einingu súrefnis) en B. Mögulegt par efna sem myndi passa við þetta samband væri A = CO og B = CO_2.

Prófaðu þig

Sýni af efnasambandi X (tær, litlaus, eldfimur vökvi með greinilegri lykt) er greint og reynist innihalda 14,13 g af kolefni og 2,96 g af vetni. Sýni af efnasambandi Y (tær, litlaus, eldfimur vökvi með greinilegri lykt sem er örlítið frábrugðin lyktinni af X) er greint og reynist innihalda 19,91 g af kolefni og 3,34 g af vetni. Eru þessi gögn dæmi um lögmálið um föst hlutföll, lögmálið um margföld hlutföll, eða hvorugt? Hvað segja þessi gögn okkur um efnin X og Y?

SVAR:

Í efnasambandi X er massahlutfall kolefnis og vetnis 14,13 g C / 2,96 g H. Í efnasambandi Y er massahlutfall kolefnis og vetnis 19,91 g C / 3,34 g H. Hlutfall þessara hlutfalla er (14,13 g C / 2,96 g H) / (19,91 g C / 3,34 g H) = (4,77 g C/g H) / (5,96 g C/g H) = 0,800 = 4 / 5. Þetta hlutfall lítilla heiltalna styður lögmálið um margföld hlutföll. Þetta þýðir að X og Y eru mismunandi efnasambönd.

$$\frac{14.13 \text{ g C}}{2.96 \text{ g H}}.$$

$$\frac{19.91 \text{ g C}}{3.34 \text{ g H}}.$$

$$\frac{\frac{14.13 \text{ g C}}{2.96 \text{ g H}}}{\frac{19.91 \text{ g C}}{3.34 \text{ g H}}} = \frac{4.77 \text{ g C/g H}}{5.96 \text{ g C/g H}} = 0.800 = \frac{4}{5}.$$

2.2 Þróun atómkenningarinnar

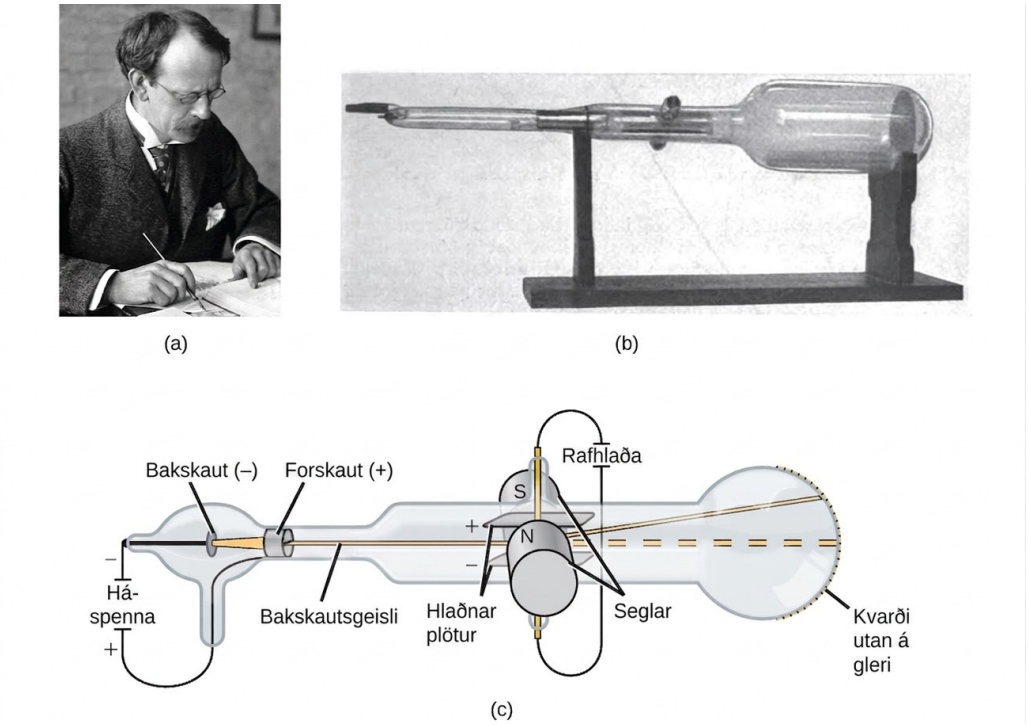
NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- rakið áfanga í þróun nútíma atómkenningar
- tekið saman og túlkað niðurstöður úr tilraunum Thomsons, Millikans og Rutherfords
- lýst þeim þremur öreindum sem frumeindir eru gerðar úr
- skilgreint samsætur og nefnt dæmi um þær hjá nokkrum frumefnum

Ef efni samanstendur af frumeindum, úr hverju eru frumeindirnar þá gerðar? Eru þær smæstu eindirnar, eða er til eitthvað enn smærra? Undir lok 19. aldar rannsökuðu nokkrir vísindamenn, sem höfðu áhuga á slíkum spurningum, raflosanir sem framkalla mátti í gasi við lágan þrýsting, og var merkasta uppgötvunin gerð af enska eðlisfræðingnum J. J. Thomson með bakskautsgeislaröri. Tækið samanstóð af lokuðu glerröri sem nánast allt loft

hafði verið fjarlægt úr; í rörinu voru tvö málmskaut. Þegar háspennu var beitt á milli skautanna birtist sýnilegur geisli, kallaður bakskautsgeisli, á milli þeirra. Geislinn sveigðist í átt að jákvæðu hleðslunni og frá þeirri neikvæðu, og myndaðist á sama hátt og með sömu eiginleika þegar mismunandi málmar voru notaðir sem skaut. Í áþekkum tilraunum sveigðist geislinn einnig fyrir áhrifum segulsviðs, og mælingar á sveigjunni og styrk segulsviðsins gerðu Thomson kleift að reikna út hlutfall hleðslu og massa þeirra einda sem mynda bakskautsgeislann. Niðurstöður þessara mælinga bentu til þess að þessar eindir væru mun léttari en frumeindir (mynd 2.6).



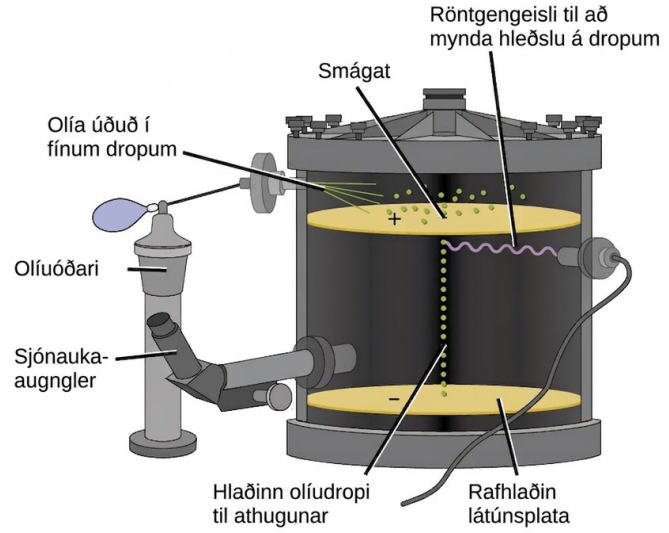
Mynd 2.6 (a) J. J. Thomson framkallaði sýnilegan geisla í bakskautsgeislaröri. (b) Þetta er bakskautsgeislarör af eldri gerð, fundið upp árið 1897 af Ferdinand Braun. (c) Í bakskautsgeislarörinu kemur geislinn (sýndur í gulu) frá bakskautinu og honum er hraðað framhjá forskautinu í átt að flúrljómandi kvarða á enda rörsins. Samtímis sveigja af völdum raf- og segulsviðs gerði Thomson kleift að reikna út hlutfall massa og hleðslu þeirra einda sem mynda bakskautsgeislann. (mynd a: breytt verk frá Nóbelsstofnuninni; mynd b: breytt verk eftir Eugen Nesper; mynd c: breytt verk eftir „Kurzon“/Wikimedia Commons)

Á grundvelli athugana sinna lagði Thomson fram eftirfarandi tilgátu og rökstuddi hana svo: Eindirnar dragast að jákvæðum (+) hleðslum og hrindast frá neikvæðum (–) hleðslum, þannig að þær hljóta að vera neikvætt hlaðnar (eins hleðslur hrinda hver annarri frá sér en ólíkar dragast hvor að annarri). Þær hafa minni massa en frumeindir og eru óaðgreinanlegar, óháð upprunaefni, og hljóta því að vera grundvallaröreindir allra frumeinda. Þótt hugmynd Thomsons væri umdeild á sínum tíma var hún smám saman viðurkennd.
Bakskautsgeislaeind hans er það sem við köllum nú rafeind, neikvætt hlaðin öreind með massa sem er innan við einn þúsundasti af massa frumeindar. Hugtakið „electron“ (rafeind) smíðaði írski eðlisfræðingurinn George Stoney árið 1891 úr orðunum „electric ion“.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Smelltu hér til að heyra Thomson lýsa uppgötvun sinni með sinni eigin rödd.

Árið 1909 komu fram frekari upplýsingar um rafeindina þegar bandarískur eðlisfræðingurinn Robert A. Millikan framkvæmdi „olíudropa“-tilraunir sínar. Millikan bjó til smásæja olíudropa sem gátu orðið rafhlaðnir vegna núnings við myndun þeirra eða af völdum röntgengeisla. Þessir dropar féllu upphaflega vegna þyngdaraflsins, en hægt var að hægja á falli þeirra eða jafnvel snúa því við með rafsviði neðar í tækinu. Með því að stilla styrk rafsviðsins og gera nákvæmar mælingar og viðeigandi útreikninga gat Millikan ákvarðað hleðslu einstakra dropa (mynd 2.7).



Olíudropi	Hleðsla í kúlombum (C)
A	4.8×10^{-19} C
B	3.2×10^{-19} C
C	6.4×10^{-19} C
D	1.6×10^{-19} C
E	4.8×10^{-19} C

Mynd 2.7 Tilraun Millikans mældi hleðslu einstakra olíudropa. Töflugögnin eru dæmi um nokkur möguleg gildi.

Þegar litið er á hleðslugögnin sem Millikan safnaði má sjá að hleðsla olíudropa er alltaf margfeldi af tiltekinni hleðslu, $1{,}6 \times 10^{-19}$ C. Millikan ályktaði að þetta gildi hlyti því að vera grunnhleðsla, það er hleðsla einnar rafeindar, og að mældar hleðslur hans stöfuðu af einni umframrafeind (1 sinnum $1{,}6 \times 10^{-19}$ C), tveimur umframrafeindum (2 sinnum $1{,}6 \times 10^{-19}$ C), þremur umframrafeindum (3 sinnum $1{,}6 \times 10^{-19}$ C), og svo framvegis, á tilteknum olíudropa. Þar sem hleðsla rafeindar var nú þekkt vegna rannsókna Millikans, og hlutfall hleðslu og massa var þegar þekkt vegna rannsókna Thomsons ($1{,}759 \times 10^{11}$ C/kg), þurfti aðeins einfaldan útreikning til að ákvarða massa rafeindarinnar einnig.

×

×

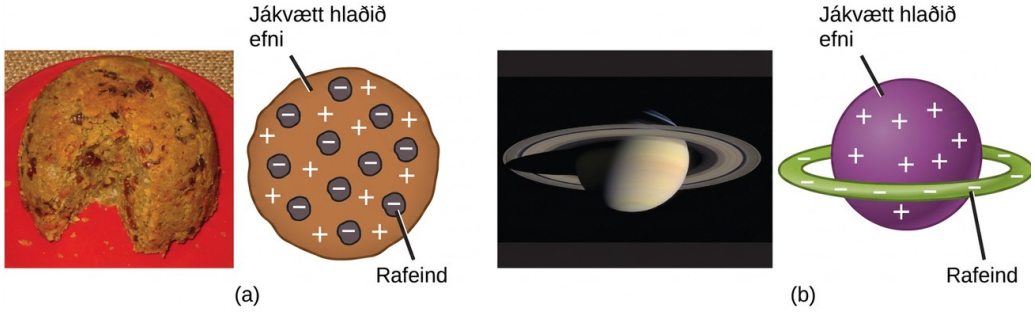
×

×

×

$$\text{Mass of electron} = 1.602 \times 10^{-19}\,\text{C} \times \frac{1\,\text{kg}}{1.759 \times 10^{11}\,\text{C}} = 9.107 \times 10^{-31}\,\text{kg}$$

Vísindamenn höfðu nú staðfest að frumeindin var ekki ódeilanleg eins og Dalton hafði trúað. Þökk sé störfum Thomsons, Millikans og annarra voru hleðsla og massi neikvæðu öreindanna — rafeindanna — þekkt. Hins vegar var jákvætt hlaðni hluti frumeindarinnar ekki enn vel skilinn. Árið 1904 lagði Thomson fram „rúsínubúðingslíkanið“ af frumeindum, sem lýsti jákvætt hlöðnum massa með jafnmikilli neikvæðri hleðslu í formi rafeinda sem voru greyptar í hann, enda eru allar frumeindir rafhlutlausar. Árið 1903 hafði Hantaro Nagaoka sett fram annað líkan sem gerði ráð fyrir frumeind í líkingu við Satúrnus, þ.e. jákvætt hlaðinni kúlu umkringdri baugi af rafeindum (mynd 2.8).



Mynd 2.8 (a) Thomson stakk upp á því að frumeindir líktust rúsínubúðingi, enskum eftirrétti sem samanstendur af rakri köku með rúsínum í. (b) Nagaoka lagði til að frumeindir líktust plánetunni Satúrnusi, með hring af rafeindum sem umkringdi jákvæða „plánetu“. (mynd a: breytt verk eftir „Man vyi“/Wikimedia Commons; mynd b: breytt verk eftir „NASA“/Wikimedia Commons)

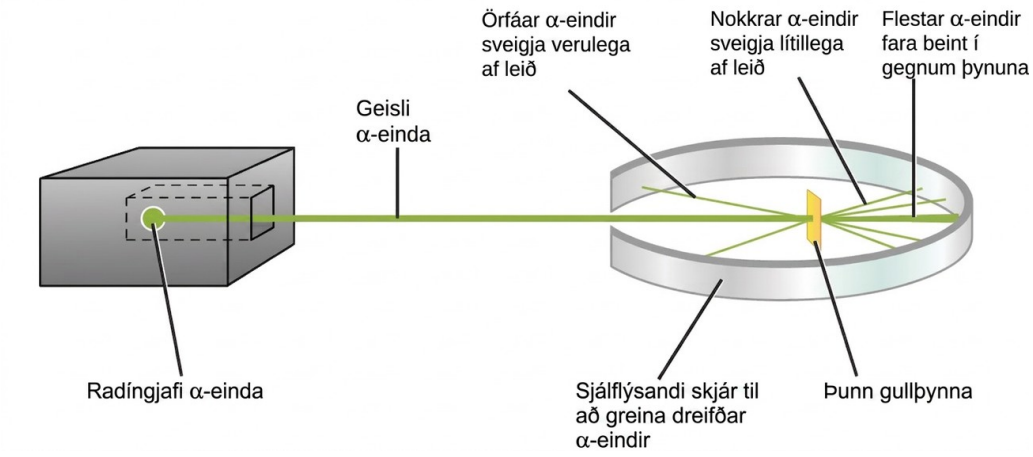
Næsta stóra skref í skilningi okkar á frumeindinni kom frá Ernest Rutherford, nýsjálenskum eðlisfræðingi sem varði stærstum hluta vísindaferils síns í Kanada og Englandi. Hann framkvæmdi röð tilrauna þar sem hann notaði geisla af hraðfleygum, jákvætt hlöðnum alfa-eindum (α-eindum) sem urðu til við geislavirka hrörnun radíns. Alfa-eindir samanstanda af tveimur róteindum og tveimur nifteindum (þú munt læra meira um geislavirka hrörnun í kaflanum um kjarnaefnafræði). Rutherford og samstarfsmenn hans, Hans Geiger (sem síðar varð þekktur fyrir Geiger-teljarann) og Ernest Marsden, beindu geisla af α-eindum að mjög þunnri gullþynnu. Uppspretta geislans var felld inn í blýklump sem gleypti stærstan hluta geislunarinnar. Þeir rannsökuðu síðan dreifingu α-eindanna með því að nota sjálflýsandi skjá sem glampaði stuttlega þar sem α-eind lenti á honum.

Hvað uppgötvuðu þeir? Flestar eindirnar fóru beint í gegnum þynnuna án þess að sveigja af leið. Sumar sveigðu þó lítillega af leið og örfáar endurköstuðust nánast beint til baka að uppsprettunni (mynd 2.9). Rutherford lýsti þessum niðurstöðum svo: „Þetta var án efa ótrúlegasti atburður sem hefur hent mig á ævinni. Það var álíka ótrúlegt og ef þú skytir 15 tommu fallbyssukúlu á silkipappír og hún kæmi til baka og hæfði þig.“ 1

1

Ernest Rutherford, “The Development of the Theory of Atomic Structure,” ed. J. A. Ratcliffe, in *Background to Modern Science*, eds. Joseph Needham and Walter Pagel, (Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1938), 61–74. Accessed September 22, 2014,

https://ia600508.us.archive.org/3/items/backgroundtomode032734mbp/backgroundtomode032734mbp.pdf.



Mynd 2.9 Geiger og Rutherford skutu α-eindum að gullþynnu og mældu hvert eindirnar fóru, eins og sýnt er á þessari skýringarmynd af tilraun þeirra. Flestar eindirnar fóru beint í gegnum þynnuna, en nokkrar sveigðu lítillega af leið og örfáar sveigðu verulega af leið.

Rutherford ályktaði sem svo: Þar sem flestar hraðfleygu α-eindirnar fóru í gegnum gullfrumeindirnar án þess að sveigja af leið, hljóta þær að hafa farið í gegnum nánast tómt rými inni í frumeindinni. Alfa-eindir eru jákvætt hlaðnar og því urðu sveigjur þegar þær mættu annarri jákvæðri hleðslu (eins hleðslur hrinda hver annarri frá sér). Þar sem eins hleðslur hrinda hver annarri frá sér, hljóta þær fáu jákvætt hlöðnu α-eindir sem breyttu skyndilega um stefnu að hafa lent á, eða farið mjög nálægt, öðrum hlut sem einnig hafði mjög þétta, jákvæða hleðslu. Þar sem sveigjurnar áttu sér aðeins stað í örfáum tilvikum, tók þessi hleðsla aðeins mjög lítið rými í gullþynnunni. Eftir að hafa greint röð slíkra tilrauna í smáatriðum dró Rutherford tvær ályktanir:

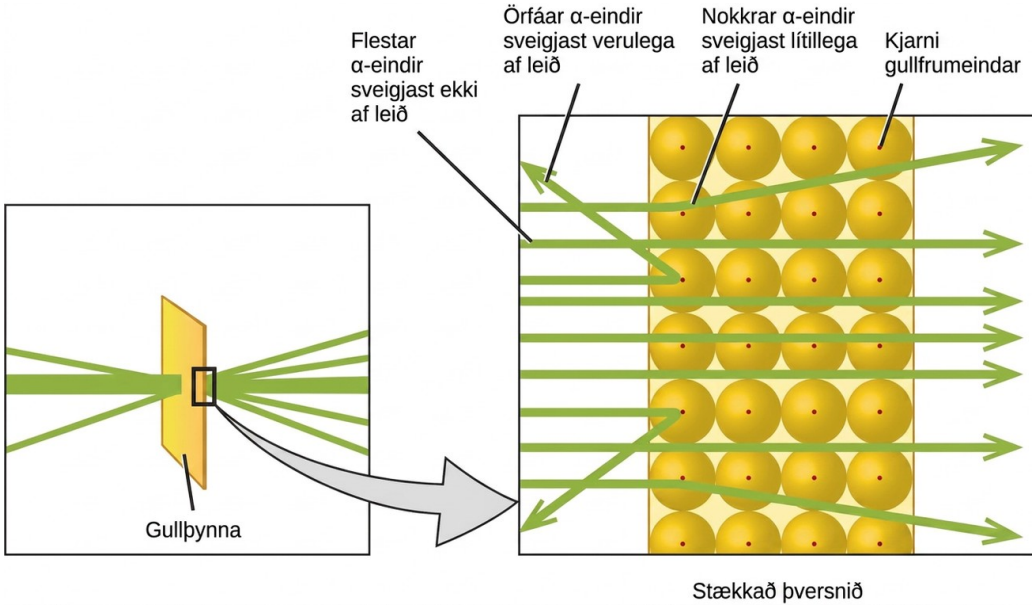
1. Rúmmálið sem frumeind tekur hlýtur að mestu leyti að samanstanda af tómarúmi.
2. Lítill, tiltölulega þungur og jákvætt hlaðinn hlutur, kjarninn, hlýtur að vera í miðju hverrar frumeindar.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Skoðaðu þessa hermun á gullþynnutilraun Rutherfords. Stilltu breidd raufarinnar til að mynda mjóari eða breiðari geisla af α-eindum og sjáðu hvernig það hefur áhrif á dreifimynstrið.

Þessi greining leiddi til þess að Rutherford lagði til líkan þar sem frumeind samanstendur af mjög litlum, jákvætt hlöðnum kjarna sem inniheldur stærstan hluta massa frumeindarinnar. Umhverfis hann eru neikvætt hlaðnar rafeindir og er frumeindin því rafhlutlaus (mynd 2.10). Eftir margar frekari tilraunir uppgötvaði Rutherford einnig að kjarnar annarra frumefna innihalda vetniskjarnann sem „byggingareiningu“. Hann nefndi þessa grunnstæðari eind róteind, sem er jákvætt hlaðin öreind í kjarnanum. Með einni viðbót, sem fjallað verður um

hér á eftir, er þetta kjarnalíkan frumeindarinnar, sem lagt var fram fyrir rúmri öld, enn notað í dag.



Mynd 2.10 α-eindirnar sveigjast aðeins af leið þegar þær rekast á eða fara nálægt hinum mun þyngri, jákvætt hlaðna gullkjarna. Þar sem kjarninn er mjög lítill í samanburði við stærð frumeindarinnar sveigjast mjög fáar α-eindir af leið. Flestar fara í gegnum hið tiltölulega stóra rými sem rafeindirnar taka pláss í, en þær eru of léttar til að breyta stefnu eindanna sem eru á fleygiferð.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Hermun á Rutherford-dreifingu gerir þér kleift að rannsaka muninn á rúsínubúðingslíkani og Rutherford-líkani af frumeindinni með því að skjóta α-eindum á hvora tegund frumeindar.

Önnur mikilvæg niðurstaða var uppgötvun samsætna. Snemma á 20. öld bentu vísindamenn á nokkur efni sem virtust vera ný frumefni og einangruðu þau úr geislavirku grjóti. Til dæmis fékk „nýtt frumefni“, sem myndaðist við geislavirka hrörnun þóríums, upphaflega nafnið mesóþóríum. Nánari greining sýndi þó að mesóþóríum væri efnafræðilega eins og radín (önnur hrörnunarafurð), þótt frumeindamassi þess væri annar. Þessi niðurstaða, ásamt áþekkum niðurstöðum fyrir önnur frumefni, leiddi enska efnafræðinginn Frederick Soddy að þeirri ályktun að frumefni gæti haft frumeindategundir með ólíkan massa sem væru efnafræðilega óaðgreinanlegar. Þessar mismunandi gerðir eru kallaðar samsætur — frumeindir sama frumefnis sem hafa mismunandi massa. Soddy hlaut Nóbelsverðlaunin í efnafræði árið 1921 fyrir þessa uppgötvun.

Ein ráðgáta var þó óleyst: Vitað var að kjarninn innihélt næstum allan massa frumeindarinnar, en fjöldi róteinda útskýrði aðeins helming eða minna af þeim massa. Ýmsar tillögur voru lagðar fram til að útskýra hvað myndaði þann massa sem upp á vantaði, þar á meðal tilvist óhlaðinna einda í kjarnanum. Eins og við má búast er mjög erfitt að greina óhlaðnar eindir og það var ekki fyrr en árið 1932 að James Chadwick fann sannanir fyrir nifteindum, óhlöðnum öreindum með massa sem er um það bil sá sami og massi róteinda.

Tilvist nifteindarinnar útskýrði einnig samsætur: Þær eru ólíkar að massa vegna þess að þær hafa mismunandi fjölda nifteinda, en eru efnafræðilega eins þar sem þær hafa sama fjölda róteinda. Þetta verður útskýrt nánar síðar í þessum kafla.

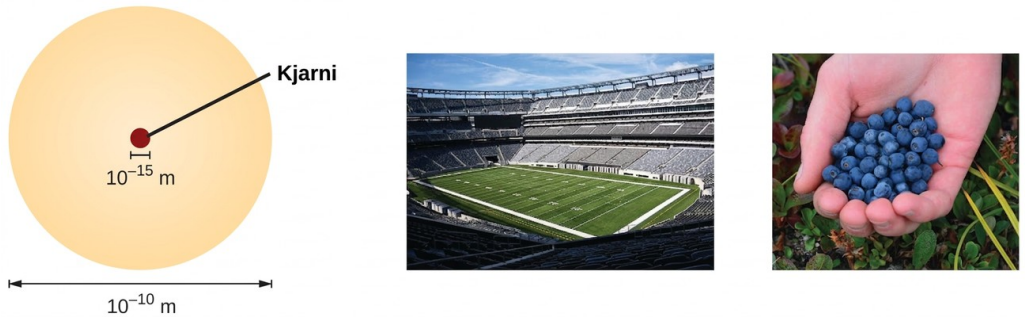
2.3 Atómbygging og táknmál

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- skrifað og túlkað tákn sem sýna sætistölu, massatölu og hleðslu frumeindar eða jónar
- skilgreint atómmassaeiningu og meðalatómmassa
- reiknað meðalatómmassa og algengi samsæta

Þróun nútíma atómkenningar leiddi margt í ljós um innri byggingu frumeinda. Í ljós kom að frumeind hefur að geyma örsmáan kjarna sem samanstendur af jákvætt hlöðnum róteindum og óhlöðnum nifteindum, og er hann umlukinn miklu stærra rými sem rúmar neikvætt hlaðnar rafeindir. Stærstur hluti massa frumeindarinnar er í kjarnanum, þar sem róteindir og nifteindir eru mun þyngri en rafeindir, en rafeindirnar taka aftur á móti upp nær allt rúmmál frumeindarinnar. Þvermál frumeindar er af stærðargráðunni 10^{-10} m en þvermál kjarnans um það bil 10^{-15} m, eða um 100.000 sinnum minna. Til að setja hlutfallslega stærð þeirra í samhengi má hugsa sér eftirfarandi: Ef kjarninn væri á stærð við bláber væri frumeindin á stærð við bandaríska fótboltavöll (mynd 2.11).



Mynd 2.11 Ef hægt væri að stækka frumeind upp í stærð knattspyrnuleikvangs væri kjarninn á stærð við eitt bláber. (mynd í miðju: breytt verk eftir „babyknight"/Wikimedia Commons; mynd til hægri: breytt verk eftir Paxson Woelber)

Frumeindir — og róteindirnar, nifteindirnar og rafeindirnar sem þær eru gerðar úr — eru afar smáar. Til dæmis vegur ein kolefnisfrumeind minna en 2×10^{-23} g og rafeind ber hleðslu sem er minni en 2×10^{-19} C (kúlomb). Þegar eiginleikum örsmárra hluta á borð við frumeindir er lýst eru notaðar viðeigandi smáar mælieiningar, svo sem sameinuð atómmassaeining (u) og grunneining hleðslu (e). Sameinuð atómmassaeining er skilgreind sem nákvæmlega 1/12 af massa einnar frumeindar af samsætunni kolefni-12 (nánar er fjallað um samsætur síðar í þessum kafla) og jafngildir $1{,}6605 \times 10^{-24}$ g. Dalton (Da) er önnur massaeining sem jafngildir u. Í mörgum heimildum, þar á meðal þessari bók, er eldra hugtakið atómmassaeining (amu)

notað þegar vísað er til u eða Da. Grunneining hleðslu (einnig kölluð frumhleðsla) jafngildir stærð hleðslu rafeindar (e) þar sem e = 1,602 × 10⁻¹⁹ C.

×

×

×

×

Róteind hefur massann 1,0073 amu og hleðsluna 1+. Nifteind er örlítið þyngri eind með massann 1,0087 amu og enga hleðslu; eins og nafnið gefur til kynna er hún hlutlaus. Rafeindin hefur hleðsluna 1− og er mun léttari eind, með massa sem nemur um 0,00055 amu (það þyrfti um 1800 rafeindir til að jafna massa einnar róteindar). Eiginleikar þessara grunnöreinda eru teknir saman í töflu 2.2. (Athugull nemandi gæti tekið eftir því að summa massa öreindanna í frumeind er ekki jöfn raunverulegum massa hennar: Heildarmassi sex róteinda, sex nifteinda og sex rafeinda er 12,0993 amu, sem er aðeins meira en 12,00 amu. Þessi „vantandi“ massi kallast massarýrnun og fjallað verður um hana í kaflanum um kjarnaefnafræði.)

Eiginleikar öreinda

Tafla 2.2

Heiti	Staðsetning	Hleðsla (C)	Einingarhleðsla	Massi (amu)	Massi (g)
rafeind	utan kjarna	-1.602×10^{-19}	1−	0.00055	0.00091×10^{-24}
róteind	kjarni	1.602×10^{-19}	1+	1.00727	1.67262×10^{-24}
nifteind	kjarni	0	0	1.00866	1.67493×10^{-24}

Fjöldi róteinda í kjarna frumeindar er sætistala hennar (Z). Þetta er einkennandi eiginleiki frumefnis: Gildið ákvarðar auðkenni frumeindarinnar. Til dæmis er sérhver frumeind sem inniheldur sex róteindir frumefnið kolefni og hefur sætistöluna 6, óháð því hversu margar nifteindir eða rafeindir hún kann að hafa. Hlutlaus frumeind verður að innihalda jafnmargar jákvæðar og neikvæðar hleðslur, og því er fjöldi róteinda jafn fjölda rafeinda. Þess vegna gefur sætistalan einnig til kynna fjölda rafeinda í frumeind. Heildarfjöldi róteinda og nifteinda í frumeind kallast massatala hennar (A). Fjöldi nifteinda er því mismunur massatölu og sætistölu: A − Z = fjöldi nifteinda.

$$\begin{aligned} \text{atomic number (Z)} &= \text{number of protons} \\ \text{mass number (A)} &= \text{number of protons} + \text{number of neutrons} \\ \text{A} - \text{Z} &= \text{number of neutrons} \end{aligned}$$

Frumeindir eru rafhlutlausar ef þær innihalda jafnmargar jákvætt hlaðnar róteindir og neikvætt hlaðnar rafeindir. Þegar fjöldi þessara öreinda er ekki jafn er frumeindin rafhlaðin og kallast jón. Hleðsla frumeindar skilgreinist á eftirfarandi hátt:

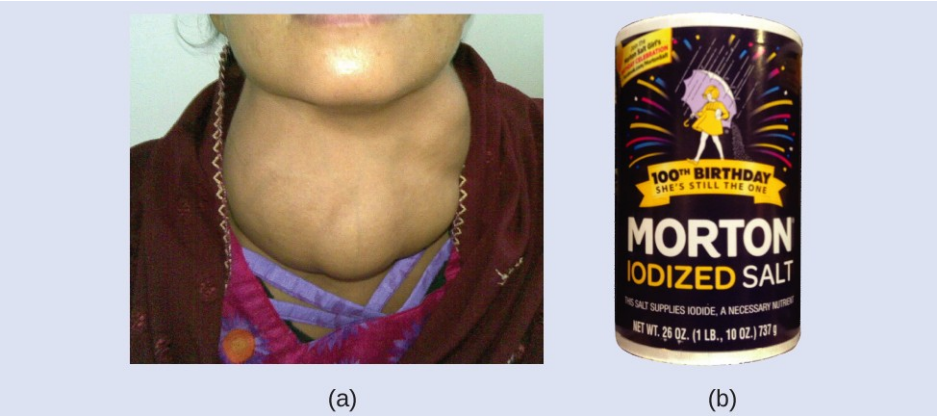
Hleðsla frumeindar = fjöldi róteinda − fjöldi rafeinda

Eins og rætt verður nánar síðar í þessum kafla öðlast frumeindir (og sameindir) venjulega hleðslu með því að taka upp eða gefa frá sér rafeindir. Frumeind sem tekur upp eina eða fleiri rafeindir fær neikvæða hleðslu og kallast anjón. Jákvætt hlaðnar frumeindir, sem kallast katjónir, myndast þegar frumeind gefur frá sér eina eða fleiri rafeindir. Til dæmis hefur hlutlaus natríumfrumeind (Z = 11) 11 rafeindir. Ef þessi frumeind gefur frá sér eina rafeind verður hún að katjón með hleðsluna 1+ (11 – 10 = 1+). Hlutlaus súrefnisfrumeind (Z = 8) hefur átta rafeindir, og ef hún tekur upp tvær rafeindir verður hún að anjón með hleðsluna 2– (8 – 10 = 2–).

SÝNIDÆMI 2.3

Samsetning frumeindar

Joð er lífsnauðsynlegt snefilefni í fæðu okkar; það er nauðsynlegt til myndunar skjaldkirtilshormóna. Ónógt joð í fæðu getur leitt til skjaldkirtilsstækkunar, sem kallast skjaldkirtilsauki (



Mynd 2.12 (a) Ónóg joðinntaka í fæðu getur valdið skjaldkirtilsstækkun, sem kallast skjaldkirtilsauki. (b) Joðbæting matarsalts, sem kemur í veg fyrir skjaldkirtilsauka, hefur átt þátt í að uppræta þetta vandamál í Bandaríkjunum, þar sem saltneysla er mikil. (mynd a: breytt verk eftir „Almazi"/Wikimedia Commons; mynd b: breytt verk eftir Mike Mozart)

Með því að bæta litlu magni af joði í matarsalt (joðbætt salt) hefur þetta heilsufarsvandamál að mestu leyti verið upprætt í Bandaríkjunum, en allt að 40% mannkyns er enn í hættu á joðskorti. Joði er bætt í saltið sem anjónum, og hefur hver joðanjón hleðsluna 1– og massatöluna 127. Ákvarðaðu fjölda róteinda, nifteinda og rafeinda í einni slíkri joðanjón.

Lausn

Sætistala joðs (53) segir okkur að hlutlaus joðfrumeind inniheldur 53 róteindir í kjarnanum og 53 rafeindir utan hans. Þar sem summa fjölda róteinda og nifteinda er jöfn massatölunni, 127, er fjöldi nifteinda 74 (127 – 53 = 74). Þar sem joðinu er bætt við sem 1– anjón er fjöldi rafeinda 54 [53 – (1–) = 54].

Prófaðu þig

Jón platínu hefur massatöluna 195 og inniheldur 74 rafeindir. Hversu margar róteindir og nifteindir inniheldur hún og hver er hleðsla hennar?

SVAR:

78 róteindir; 117 nifteindir; hleðslan er 4+

Efnatákn

Efnatákn er skammstöfun sem notuð er til að tákna frumefni eða frumeind frumefnis. Til dæmis er táknið fyrir kvikasilfur Hg (mynd 2.13). Sama tákn er notað til að tákna eina frumeind kvikasilfurs (smásæja sviðið) eða til að merkja ílát sem inniheldur margar frumeindir frumefnisins kvikasilfurs (stórsæja sviðið).



Mynd 2.13 Táknið Hg stendur fyrir frumefnið kvikasilfur óháð magni; það gæti táknað eina frumeind kvikasilfurs eða mikið magn af kvikasilfri.

Tákn fyrir nokkur algeng frumefni og frumeindir þeirra eru talin upp í töflu 2.3. Sum tákn eru dregin af almennu heiti frumefnisins, en önnur eru skammstafanir á heiti þess á öðru tungumáli. Flest tákn hafa einn eða tvo stafi, en þriggja stafa tákn hafa verið notuð til að lýsa sumum frumefnum með sætistölu hærri en 112. Til að forðast rugling við aðra ritháttu er einungis fyrsti stafur táknsins skrifaður með stórum staf. Til dæmis er Co táknið fyrir frumefnið kóbalt, en CO er ritháttur fyrir efnasambandið kolmónoxíð, sem inniheldur frumeindir frumefnanna kolefnis (C) og súrefnis (O). Öll þekkt frumefni og tákn þeirra eru að finna í lotukerfinu á mynd 2.26 (einnig í viðauka A).
Nokkur algeng frumefni og tákn þeirra

Tafla 2.3

Frumefni	Tákn	Frumefni	Tákn
ál	Al	járn	Fe (úr ferrum)
bróm	Br	blý	Pb (úr plumbum)
kalsíum	Ca	magnesíum	Mg
kolefni	C	kvikasilfur	Hg (úr hydrargyrum)

Frumefni	Tákn	Frumefni	Tákn
klór	Cl	köfnunarefni	N
króm	Cr	súrefni	O
kóbalt	Co	kalíum	K (úr kalium)
kopar	Cu (úr cuprum)	kísill	Si
flúor	F	silfur	Ag (úr argentum)
gull	Au (úr aurum)	natríum	Na (úr natrium)
helíum	He	brennisteinn	S
vetni	H	tin	Sn (úr stannum)
joð	I	sink	Zn

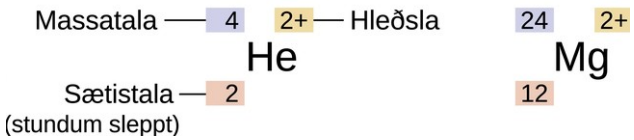
Hefð er fyrir því að uppgötvandi (eða uppgötvendur) nýs frumefnis gefi því nafn. Þar til nafnið hefur verið viðurkennt af Alþjóðasamtökum um hreina og hagnýta efnafræði (IUPAC) byggist ráðlagt nafn nýja frumefnisins þó á latneskum orðum yfir sætistölu þess. Til dæmis var frumefni 106 kallað unnilhexíum (Unh), frumefni 107 unnilseptíum (Uns) og frumefni 108 unniloktíum (Uno) í nokkur ár. Þessi frumefni heita nú eftir vísindamönnum (eða stundum eftir stöðum). Til dæmis er frumefni 106 nú þekkt sem seaborgíum (Sg) til heiðurs Glenn Seaborg, Nóbelsverðlaunahafa sem tók þátt í uppgötvun nokkurra þungra frumefna. Frumefni 109 var nefnt til heiðurs Lise Meitner, sem uppgötvaði kjarnaklofnun, fyrirbæri sem átti eftir að hafa heimssöguleg áhrif. Meitner lagði einnig sitt af mörkum við uppgötvun nokkurra mikilvægra samsæta sem fjallað er um hér á eftir.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Heimsæktu þessa vefsíðu til að fræðast meira um IUPAC, Alþjóðasamtök um hreina og hagnýta efnafræði, og skoða lotukerfi þeirra.

Samsætur

Tákn fyrir tiltekna samsætu frumefnis er skrifað með því að setja massatöluna sem hávísi vinstra megin við efnatáknið (mynd 2.14). Sætistalan er stundum skrifuð sem lágvísir á undan tákninu, en þar sem þessi tala skilgreinir auðkenni frumefnisins, líkt og tákn þess gerir, er henni oft sleppt. Til dæmis er magnesíum til sem blanda þriggja samsæta, sem hver um sig hefur sætistöluna 12 og massatölurnar 24, 25 og 26. Þessar samsætur má auðkenna sem ^{24}Mg, ^{25}Mg og ^{26}Mg. Þessi samsætutákn eru lesin sem „frumefni, massatala“ og má skrifa í samræmi við þann lestur. Til dæmis er ^{24}Mg lesið sem „magnesíum 24“ og má skrifa sem „magnesíum-24“ eða „Mg-24“. ^{25}Mg er lesið sem „magnesíum 25“ og má skrifa sem „magnesíum-25“ eða „Mg-25“. Allar magnesíumfrumeindir hafa 12 róteindir í kjarna sínum. Þær eru einungis frábrugðnar hver annarri að því leyti að ^{24}Mg-frumeind hefur 12 nifteindir í kjarna sínum, ^{25}Mg-frumeind hefur 13 nifteindir og ^{26}Mg-frumeind hefur 14 nifteindir.



Mynd 2.14 Tákn frumeindar gefur til kynna frumefnið með venjulegu tveggja stafa tákni þess, massatöluna sem hávísi til vinstri, sætistöluna sem lágvísi til vinstri (stundum sleppt) og hleðsluna sem hávísi til hægri.

Upplýsingar um náttúrulegar samsætur frumefna með sætistölur 1 til 10 eru að finna í töflu 2.4. Athugið að auk staðlaðra heita og tákna er oft vísað til samsæta vetnis með almennum heitum og tilheyrandi táknum. Vetnissamsætan þungvetni, táknuð ^{2}H, er stundum táknuð með D. Vetnissamsætan trítíum, táknuð ^{3}H, er stundum táknuð með T.
Kjarnasamsetning frumeinda mjög léttra frumefna

Tafla 2.4

Frumefni	Tákn	Sætistala	fjöldi róteinda	fjöldi nifteinda	Massi (amu)	% Natural Abundance
vetni	$^{1}_{1}H$ (protium)	1	1	0	1.0078	99.989
	$^{2}_{1}H$ (deuterium)	1	1	1	2.0141	0.0115
	$^{3}_{1}H$ (tritium)	1	1	2	3.01605	— (trace)
helíum	$^{3}_{2}He$	2	2	1	3.01603	0.00013
	$^{4}_{2}He$	2	2	2	4.0026	100
litíum	$^{6}_{3}Li$	3	3	3	6.0151	7.59
	$^{7}_{3}Li$	3	3	4	7.0160	92.41
beryllíum	$^{9}_{4}Be$	4	4	5	9.0122	100
bór	$^{10}_{5}B$	5	5	5	10.0129	19.9
	$^{11}_{5}B$	5	5	6	11.0093	80.1
kolefni	$^{12}_{6}C$	6	6	6	12.0000	98.89
	$^{13}_{6}C$	6	6	7	13.0034	1.11
	$^{14}_{6}C$	6	6	8	14.0032	— (trace)
köfnunarefni	$^{14}_{7}N$	7	7	7	14.0031	99.63

Frumefni	Tákn	Sætistala	fjöldi róteinda	fjöldi nifteinda	Massi (amu)	% Natural Abundance
	$^{15}_{7}\mathrm{N}$	7	7	8	15.0001	0.37
súrefni	$^{16}_{8}\mathrm{O}$	8	8	8	15.9949	99.757
	$^{17}_{8}\mathrm{O}$	8	8	9	16.9991	0.038
	$^{18}_{8}\mathrm{O}$	8	8	10	17.9992	0.205
flúor	$^{19}_{9}\mathrm{F}$	9	9	10	18.9984	100
neon	$^{20}_{10}\mathrm{Ne}$	10	10	10	19.9924	90.48
	$^{21}_{10}\mathrm{Ne}$	10	10	11	20.9938	0.27
	$^{22}_{10}\mathrm{Ne}$	10	10	12	21.9914	9.25

TENGILL Á NÁMSEFNI

Notaðu þennan hermi (Build an Atom) til að byggja upp frumeindir fyrstu 10 frumefnanna, sjá hvaða samsætur eru til, kanna stöðugleika kjarnans og öðlast reynslu af táknum samsæta.

Atómmassi

Þar sem hver róteind og hver nifteind leggur til um það bil eina atómmassaeiningu (amu) í massa frumeindar, og hver rafeind leggur til mun minna, er atómmassi stakrar frumeindar um það bil jafn massatölu hennar (sem er heiltala). Hins vegar er meðalmassi frumeinda flestra frumefna ekki heiltala þar sem flest frumefni finnast í náttúrunni sem blöndur tveggja eða fleiri samsæta.

Atómmassi frumefnis sem sýndur er í lotukerfinu eða skráður í töflu yfir atómmassa er veginn meðalmassi allra samsæta sem fyrirfinnast í náttúrulegu sýni af því frumefni. Hann er jafn summunni af massa hverrar einstakrar samsætu margfölduðum með hlutfallslegu algengi hennar.

$$\text{average mass} = \sum_{i} \left(\text{fractional abundance} \times \text{isotopic mass}\right)_i$$

Til dæmis samanstendur frumefnið bór af tveimur samsætum: Um 19,9% allra bórfrumeinda eru $^{10}\mathrm{B}$ með massann 10,0129 amu, og þau 80,1% sem eftir standa eru $^{11}\mathrm{B}$ með massann 11,0093 amu. Meðalatómmassi bórs reiknast þá:

$$\begin{aligned}\text{boron average mass} &= (0.199 \times 10.0129\ \text{amu}) + (0.801 \times 11.0093\ \text{amu}) \\ &= 1.99\ \text{amu} + 8.82\ \text{amu} \\ &= 10.81\ \text{amu}\end{aligned}$$

Mikilvægt er að skilja að engin stök bórfrumeind vegur nákvæmlega 10,8 amu; 10,8 amu er meðalmassi allra bórfrumeinda, en einstakar bórfrumeindir vega annaðhvort um það bil 10 amu eða 11 amu.

SÝNIDÆMI 2.4

Útreikningur á meðalatómmassa

Loftsteinn sem fannst í miðhluta Indiana inniheldur leifar af eðalgasinu neoni sem hann safnaði úr sólvindinum á ferð sinni um sólkerfið. Greining á sýni af gasinu sýndi að það samanstóð af 91,84% ^{20}Ne (massi 19,9924 amu), 0,47% ^{21}Ne (massi 20,9940 amu) og 7,69% ^{22}Ne (massi 21,9914 amu). Hver er meðalmassi neons í sólvindinum?

Lausn

$$\begin{aligned}\text{average mass} &= (0.9184 \times 19.9924\ \text{amu}) + (0.0047 \times 20.9940\ \text{amu}) + (0.0769 \times 21.9914\ \text{amu}) \\ &= (18.36 + 0.099 + 1.69)\ \text{amu} \\ &= 20.15\ \text{amu}\end{aligned}$$

Meðalmassi neonfrumeindar í sólvindinum er 20,15 amu. (Meðalmassi neonfrumeindar á jörðu er 20,1796 amu. Þessi niðurstaða sýnir að finna má smávægilegan mun á náttúrulegu algengi samsæta, allt eftir uppruna þeirra.)

Prófaðu þig

Sýni af magnesíum reynist innihalda 78,70% af 24Mg-frumeindum (massi 23,98 amu), 10,13% af 25Mg-frumeindum (massi 24,99 amu) og 11,17% af 26Mg-frumeindum (massi 25,98 amu). Reiknaðu meðalmassa Mg-frumeindar.

SVAR:

24,31 amu

Einnig er hægt að gera tilbrigði við þessa tegund útreikninga, eins og sýnt er í næsta sýnidæmi.

SÝNIDÆMI 2.5

Útreikningur á hlutfallslegu algengi

Náttúrulegt klór samanstendur af ^{35}Cl (massi 34,96885 amu) og ^{37}Cl (massi 36,96590 amu), og meðalmassi þess er 35,453 amu. Hver er hlutfallsleg samsetning klórs með tilliti til þessara tveggja samsæta?

Lausn

Meðalmassi klórs er hlutfall ^{35}Cl sinnum massi ^{35}Cl plús hlutfall ^{37}Cl sinnum massi ^{37}Cl.

$$\text{average mass} = \left(\text{fraction of } {}^{35}\text{Cl} \times \text{mass of } {}^{35}\text{Cl}\right) + \left(\text{fraction of } {}^{37}\text{Cl} \times \text{mass of } {}^{37}\text{Cl}\right)$$

Ef við látum x tákna hlutfall ^{35}Cl, þá er hlutfall ^{37}Cl táknað með 1,00 − x.

(Hlutfall ^{35}Cl + hlutfall ^{37}Cl verður að vera samtals 1, þannig að hlutfall ^{37}Cl hlýtur að vera 1,00 − hlutfall ^{35}Cl.)

Ef þessu er stungið inn í jöfnuna fyrir meðalmassa fáum við:

$$\begin{aligned} 35.453\ \text{amu} &= (x \times 34.96885\ \text{amu}) + [(1.00 - x) \times 36.96590\ \text{amu}] \\ 35.453 &= 34.96885x + 36.96590 - 36.96590x \\ 1.99705x &= 1.513 \\ x &= \tfrac{1.513}{1.99705} = 0.7576 \end{aligned}$$

Lausnin gefur því: x = 0,7576, sem þýðir að 1,00 − 0,7576 = 0,2424. Þar af leiðandi samanstendur klór af 75,76% ^{35}Cl og 24,24% ^{37}Cl.

Prófaðu þig

Náttúrulegt klór samanstendur af ^{35}Cl (massi 34,96885 amu) og ^{37}Cl (massi 36,96590 amu), og meðalmassi þess er 35,453 amu. Hver er hlutfallsleg samsetning klórs með tilliti til þessara tveggja samsæta?

SVAR:

69,15% Cu-63 og 30,85% Cu-65

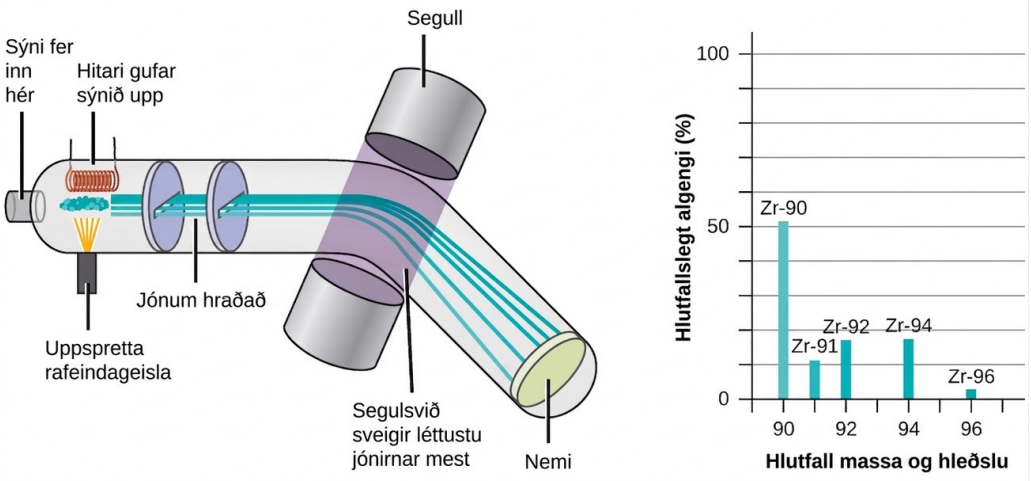
TENGILL Á NÁMSEFNI

Farðu á þessa vefsíðu til að búa til blöndur af helstu samsætum fyrstu 18 frumefnanna, öðlast reynslu af meðalatómmassa og skoða náttúruleg hlutföll samsæta með herminum fyrir samsætur og atómmassa.

Eins og þú munt læra eru samsætur mikilvægar í náttúrunni og sérstaklega fyrir vísindi og læknisfræði. Lítum á eina náttúrulega og stöðuga samsætu: súrefni-18, sem nefnd er í töflunni hér að ofan og telst ein af svokölluðum umhverfissamsætum. Hún er til dæmis mikilvæg í fornloftslagsfræði, því vísindamenn geta notað hlutfall súrefnis-18 og súrefnis-16 í ískjörnum til að ákvarða hitastig úrkomu í gegnum tíðina. Súrefni-18 var einnig lykilatriði við uppgötvun efnaskiptaferla og verkunarhátta ensíma. Mildred Cohn var frumkvöðull í að nýta þessar samsætur sem sporefni, svo að rannsakendur gætu fylgt leið þeirra í efnahvörfum og öðlast betri skilning á því sem þar átti sér stað. Ein af fyrstu uppgötvunum hennar veitti innsýn í fosfórun glúkósa sem fer fram í hvatberum. Aðferðirnar við að nota samsætur í slíkum rannsóknum lögðu grunninn að heilum fræðigreinum.

Tilvist og náttúrulegt algengi samsæta má ákvarða með tilraunum með tæki sem kallast massagreinir. Massagreining (MS) er mikið notuð í efnafræði, réttarrannsóknum,

læknisfræði, umhverfisvísindum og mörgum öðrum greinum til þess að greina og bera kennsl á efnin í sýni. Í dæmigerðum massagreini (mynd 2.15) er sýnið gufað upp og látið verða fyrir orkumiklum rafeindageisla sem veldur því að frumeindir (eða sameindir) sýnisins verða rafhlaðnar, venjulega með því að missa eina eða fleiri rafeindir. Þessar katjónir fara síðan í gegnum (breytilegt) raf- eða segulsvið sem sveigir braut hverrar katjónar mismikið eftir bæði massa hennar og hleðslu (svipað og braut stórrar stálkúlu sem rúllar framhjá segli sveigist minna en braut lítillar stálkúlu). Jónirnar eru greindar og teiknað er upp línurit af hlutfallslegum fjölda jóna sem myndast gagnvart hlutfalli massa og hleðslu (massaróf). Hæð hvers lóðrétts topps í massarófi er í réttu hlutfalli við hlutdeild katjóna með tilgreindu hlutfalli massa og hleðslu. Frá því að massagreining var fyrst notuð við þróun nútíma atómkenningar hefur hún orðið að öflugu tæki til efnagreiningar á fjölmörgum sviðum.



Mynd 2.15 Greining á sirkon í massagreini gefur af sér massaróf með toppum sem sýna mismunandi samsætur Zr.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Skoðaðu hreyfimynd sem útskýrir massagreiningu. Horfðu á þetta myndband frá Royal Society of Chemistry fyrir stutta lýsingu á grunnatriðum massagreiningar.

2.4 Efnaformúlur

NÁMSMARKMIÐ

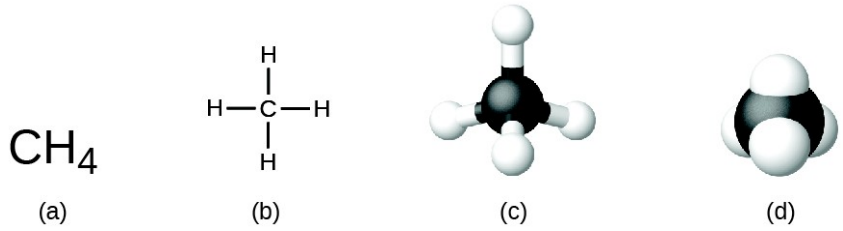
Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- táknað samsetningu sameinda með sameindaformúlum og reynsluformúlum
- sýnt tengiskipan frumeinda í sameindum með byggingarformúlum

Sameindaformúla er framsetning á sameind þar sem efnatákn eru notuð til að sýna tegundir frumeinda, ásamt lágvísum sem sýna fjölda frumeinda af hverri tegund í sameindinni.

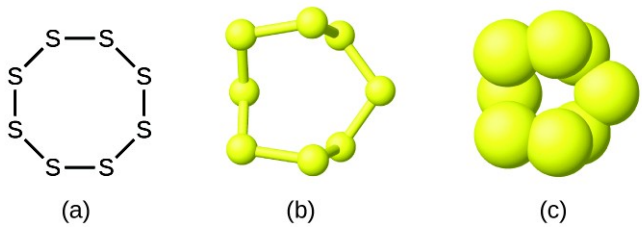
(Lágvísir er aðeins notaður þegar fleiri en ein frumeind af tiltekinni tegund er til staðar.) Sameindaformúlur eru einnig notaðar sem skammstafanir fyrir heiti efnasambanda.

Byggingarformúla efnasambands veitir sömu upplýsingar og sameindaformúla þess (tegundir og fjölda frumeinda í sameindinni) en sýnir einnig hvernig frumeindirnar tengjast innbyrðis. Byggingarformúla metans inniheldur tákn fyrir eina C-frumeind og fjórar H-frumeindir, sem gefur til kynna fjölda frumeinda í sameindinni (mynd 2.16). Línurnar tákna tengi sem halda frumeindunum saman. (Efnatengi er aðdráttarkraftur milli frumeinda eða jóna sem heldur þeim saman í sameind eða kristal.) Fjallað verður nánar um efnatengi síðar og farið yfir hvernig spá má fyrir um uppröðun frumeinda í sameind. Að svo stöddu nægir að vita að línurnar sýna hvernig frumeindirnar tengjast í sameindinni. Kúlu- og stafalíkan sýnir rúmfræðilega uppröðun frumeindanna þar sem stærð þeirra er ekki í réttum hlutföllum, en rúmfyllingarlíkan sýnir hlutfallslega stærð frumeindanna.



Mynd 2.16 Metansameind má tákna með (a) sameindaformúlu, (b) byggingarformúlu, (c) kúlu- og stafalíkani og (d) rúmfyllingarlíkani. Kolefnis- og vetnisfrumeindir eru táknaðar með svörtum og hvítum kúlum.

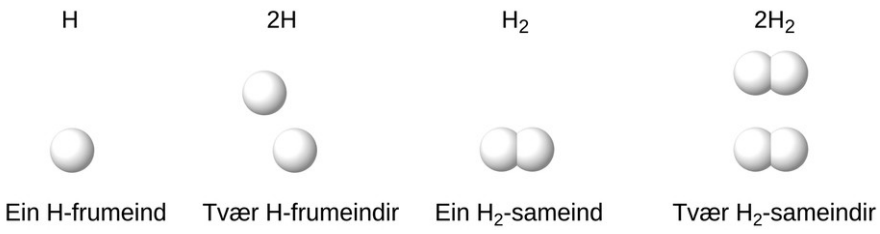
Þótt mörg frumefni samanstandi af stökum, aðskildum frumeindum eru sum til sem sameindir. Þær eru gerðar úr tveimur eða fleiri frumeindum frumefnisins sem tengjast með efnatengjum. Til dæmis eru flest sýni af frumefnunum vetni, súrefni og köfnunarefni gerð úr sameindum sem innihalda tvær frumeindir hver. Þær kallast tvíatóma sameindir og hafa því sameindaformúlurnar H_2, O_2 og N_2. Önnur frumefni sem finnast gjarnan sem tvíatóma sameindir eru flúor (F_2), klór (Cl_2), bróm (Br_2) og joð (I_2). Algengasta form frumefnisins brennisteins er gert úr sameindum sem samanstanda af átta brennisteinsfrumeindum. Sameindaformúla þess er S_8 (mynd 2.17).



Brennisteinssameind er gerð úr átta brennisteinsfrumeindum og er því skrifuð sem S_8. Hana má sýna sem (a) byggingarformúlu, (b) kúlu- og stafalíkan og (c) rúmfyllingarlíkan. Brennisteinsfrumeindir eru táknaðar með gulum kúlum.

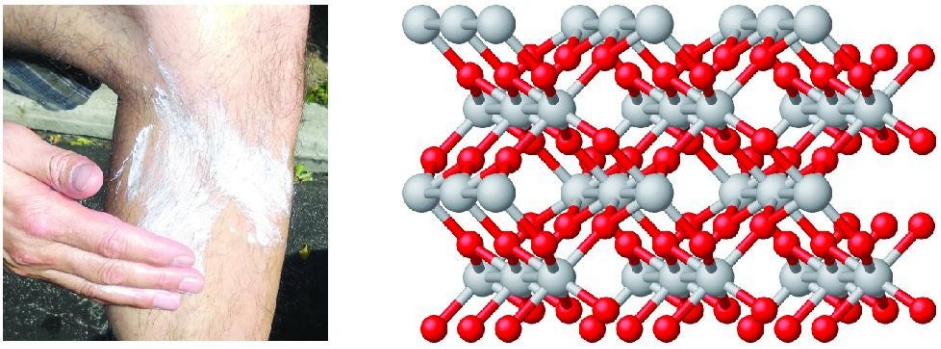
Mikilvægt er að hafa í huga að lágvísir á eftir efnatákni og tala framan við efnatákn standa ekki fyrir það sama. Til dæmis tákna H_2 og $2H$ afar ólíkar einingar. H_2 er sameindaformúla og táknar tvíatóma sameind af vetni þar sem tvær frumeindir frumefnisins eru bundnar saman með efnatengjum. Ritháttarinn $2H$ stendur hins vegar fyrir tvær aðskildar

vetnisfrumeindir sem ekki eru bundnar saman í eina heild, en $2H_2$ stendur fyrir tvær sameindir af tvíatóma vetni (mynd 2.18).



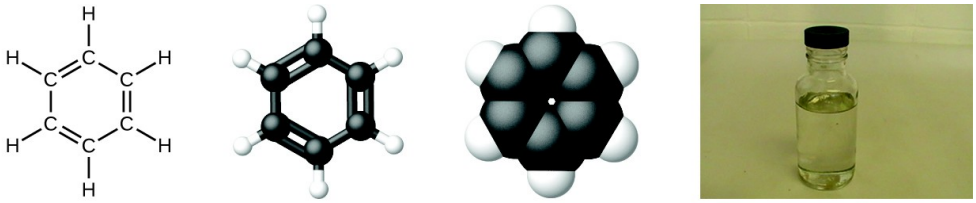
Mynd 2.18 Táknin H, 2H, H2 og 2H2 tákna mjög ólíkar eindir.

Efnasambönd myndast þegar tvö eða fleiri frumefni sameinast efnafræðilega, sem leiðir til myndunar efnatengja. Til dæmis geta vetni og súrefni hvarfast og myndað vatn. Einnig geta natríum og klór hvarfast og myndað matarsalt. Stundum er samsetningu þessara efnasambanda lýst með reynsluformúlu. Hún sýnir hvaða tegundir frumeinda eru til staðar og einfaldasta heiltöluhlutfall fjölda frumeinda (eða jóna) í efnasambandinu. Til dæmis hefur títantvíoxíð (sem notað er sem litarefni í hvítri málningu og í þykkri, hvítri sólarvörn sem hindrar geislun) reynsluformúluna TiO_2. Þetta sýnir að frumefnin títan (Ti) og súrefni (O) eru uppistaðan í títantvíoxíði. Það gefur einnig til kynna að tvöfalt fleiri frumeindir af súrefni séu í efnasambandinu en af títan (mynd 2.19).



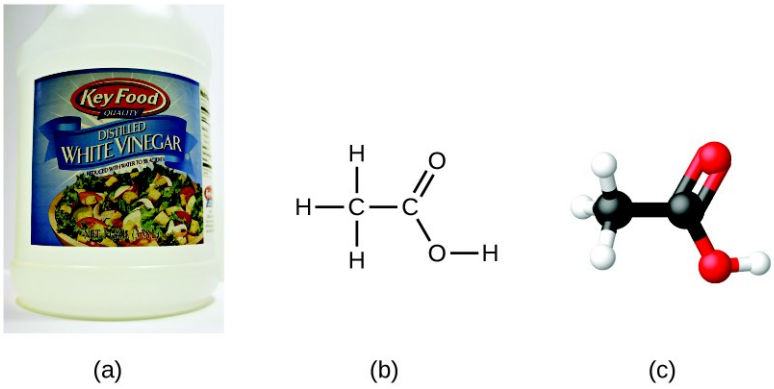
(a) Hvíta efnasambandið títantvíoxíð veitir áhrifaríka vörn gegn sólinni. (b) Kristall af títantvíoxíði, TiO_2, inniheldur títan og súrefni í hlutfallinu 1 á móti 2. Títanfrumeindirnar eru gráar og súrefnisfrumeindirnar eru rauðar. (mynd a: breytt verk eftir „osseous“/Flickr)

Eins og áður hefur komið fram er hægt að lýsa efnasambandi með sameindaformúlu. Þar gefa lágvísar til kynna raunverulegan fjölda frumeinda hvers frumefnis í sameind efnasambandsins. Í mörgum tilfellum er sameindaformúla efnis leidd út frá tilraunum þar sem bæði reynsluformúla þess og sameindamassi eru ákvörðuð. Sameindamassi er summa frumeindamassa allra frumeinda sem mynda sameindina. Til dæmis er hægt að sýna fram á með tilraunum að bensen inniheldur tvö frumefni, kolefni (C) og vetni (H). Fyrir hverja kolefnisfrumeind í bensen er ein vetnisfrumeind. Því er reynsluformúlan CH. Ákvörðun sameindamassa með tilraunum leiðir í ljós að bensensameind inniheldur sex kolefnisfrumeindir og sex vetnisfrumeindir. Þess vegna er sameindaformúla bensens C_6H_6 (mynd 2.20).



Bensen, C_6H_6, verður til við vinnslu hráolíu og hefur margs konar notagildi í iðnaði. Bensensameind má sýna sem (a) byggingarformúlu, (b) kúlu- og stafalíkan og (c) rúmfyllingarlíkan. (d) Bensen er tær vökvi. (mynd d: breytt verk eftir Sahar Atwa)

Ef formúla efnasambands er þekkt er auðvelt að ákvarða reynsluformúluna. Þetta er þó fremur fræðileg æfing, því í reynd er ferlið yfirleitt öfugt. Til dæmis er sameindaformúla ediksýru $C_2H_4O_2$. Það er efnið sem gefur ediki sitt skarpa bragð. Þessi formúla sýnir að sameind af ediksýru (mynd 2.21) inniheldur tvær kolefnisfrumeindir, fjórar vetnisfrumeindir og tvær súrefnisfrumeindir. Hlutfall frumeinda er 2:4:2. Ef deilt er með minnsta sameiginlega deili (2) fæst einfaldasta heiltöluhlutfall frumeinda, 1:2:1. Því er reynsluformúlan CH_2O. Athugið að sameindaformúla er alltaf heiltölumargfeldi af reynsluformúlu.



Mynd 2.21 (a) Edik inniheldur ediksýru, $C_2H_4O_2$, sem hefur reynsluformúluna CH_2O. Hana má sýna sem (b) byggingarformúlu og (c) kúlulíkan með tengistöngum. (mynd a: breytt verk eftir „HomeSpot HQ"/Flickr)

SÝNIDÆMI 2.6

Reynsluformúlur og sameindaformúlur

Sameindir glúkósa (blóðsykur) innihalda 6 kolefnisfrumeindir, 12 vetnisfrumeindir og 6 súrefnisfrumeindir. Hverjar eru sameinda- og reynsluformúlur glúkósa?

Lausn

Sameindaformúlan er $C_6H_{12}O_6$ vegna þess að ein sameind inniheldur í raun 6 C-frumeindir, 12 H-frumeindir og 6 O-frumeindir. Einfaldasta heiltöluhlutfall C-, H- og O-frumeinda í glúkósa er 1:2:1 og því er reynsluformúlan CH_2O.

Prófaðu þig

Sameind metaldehýðs (meindýraeitur sem notað er gegn sniglum) inniheldur 8 kolefnisfrumeindir, 16 vetnisfrumeindir og 4 súrefnisfrumeindir. Hverjar eru sameinda- og reynsluformúlur metaldehýðs?

SVAR:

Molecular formula, $C_8H_{16}O_4$; empirical formula, C_2H_4O

TENGILL Á NÁMSEFNI

Hægt er að kynna sér smíði sameinda með gagnvirkri hermun á netinu.

SVIPMYND AF EFNAFRÆÐINGI

Paula Hammond

Hér hefur verið fjallað um þróun frumeindakenningarinnar og byrjað er að skoða mismunandi efnabyggingar. Þessar byggingar ráða því hvort sameindir dragast hver að annarri eða hrindast hver frá annarri. Þær stýra því einnig hvernig sameindir raðast í frumuhimnur, dreifast í þunnar filmur eða þjappast saman í fast efni.

Hvaða þýðingu hafa þessar byggingar fyrir vísindafólk og okkur hin? Í raun skipta þær öllu máli. Það er bygging og samsetning sameindar á yfirborði veiru sem gerir henni kleift að tengjast frumum okkar. Jafnframt er það bygging og samsetning mótefna — efna sem ónæmiskerfið framleiðir — sem hindrar þessa tengingu. Bygging blaðgrænu gerir henni kleift að nýta orku sólar til að framleiða glúkósa. Efnafræðingar og efnaverkfræðingar láta sér ekki nægja að rannsaka og skilja þessar byggingar, heldur geta þeir einnig búið til nýjar.



Mynd 2.22 Paula Hammond ruddi brautina fyrir nýjum aðferðum til að setja saman efnabyggingar af mikilli nákvæmni. Rannsóknir hennar nýtast við krabbameinsmeðferðir, sáragræðslu, lyf við drer og í efnarafölum. Hún er víða viðurkennd sem leiðtogi á sínu sviði og hefur hlotið fjölda verðlauna. Jafnframt hefur samstarfsfólk hennar og bandarísk stjórnvöld kjörið hana í ýmis áhrifastörf og akademíur. Hún stýrir efnaverkfræðideild MIT, sem jafnan er talin ein af bestu verkfræði- og vísindastofnunum heims. (mynd: breytt verk frá Hvíta húsinu)

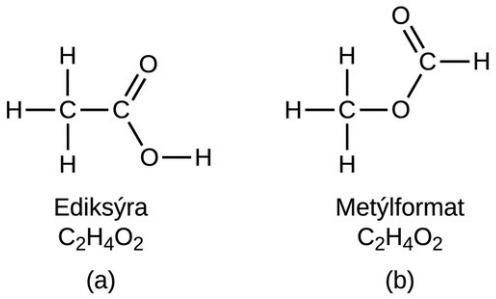
Paula Hammond gerir einmitt þetta til að leysa krefjandi vandamál sem spanna allt frá krabbameini til orkunotkunar. Hún er deildarforseti efnaverkfræðideildar við Massachusetts Institute of Technology (MIT) og stýrir rannsóknarhópi sem einbeitir sér að því að setja saman einstakar sameindabyggingar. Hópurinn hefur þróað ferjur fyrir krabbameinslyf. Þetta eru hjúpar á stærð við nanóagnir sem gera lyfjum kleift að berast inn í æxli án þess að varnir æxlanna hafi áhrif á þau. Þannig er hægt að koma lyfjum beint inn í krabbameinsæxli. Þessar „ósýnilegu“ sameindir eru byggðar upp lag fyrir lag. Með því að nýta ákveðna eiginleika rafmagns og efnahegðunar er hægt að „stilla“ hjúpana til að takast á við tiltekin krabbamein og aðrar breytur. Þessi nákvæmnisnálgun er nauðsynleg til að meðhöndla krabbamein á skilvirkari hátt og með minni skaða fyrir sjúklinginn. Fyrirtækið sem Hammond stofnaði notar svipaða tækni til að losa lyf í augu sjúklinga með drer, auk þess að bæta sáragræðslu.

Þótt rannsóknarhópur Hammond samanstandi af þekktum og leiðandi sérfræðingum á borð við hana sjálfa, gegna nemendur vissulega mikilvægu hlutverki. Rannsóknarstofur háskóla eru jafnan fullar af doktorsnemum, meistaranemum og jafnvel grunnnemum sem taka þátt í starfinu. Þannig styðja efnafræðingar og efnaverkfræðingar, sem nýta þekkingu sína til að leysa vandamál, einnig við næstu kynslóð skapara og vandamálaleysenda.

Mikilvægt er að gera sér grein fyrir því að sömu frumeindum er hægt að raða upp á mismunandi vegu. Efnasambönd með sömu sameindaformúlu geta haft mismunandi tengi

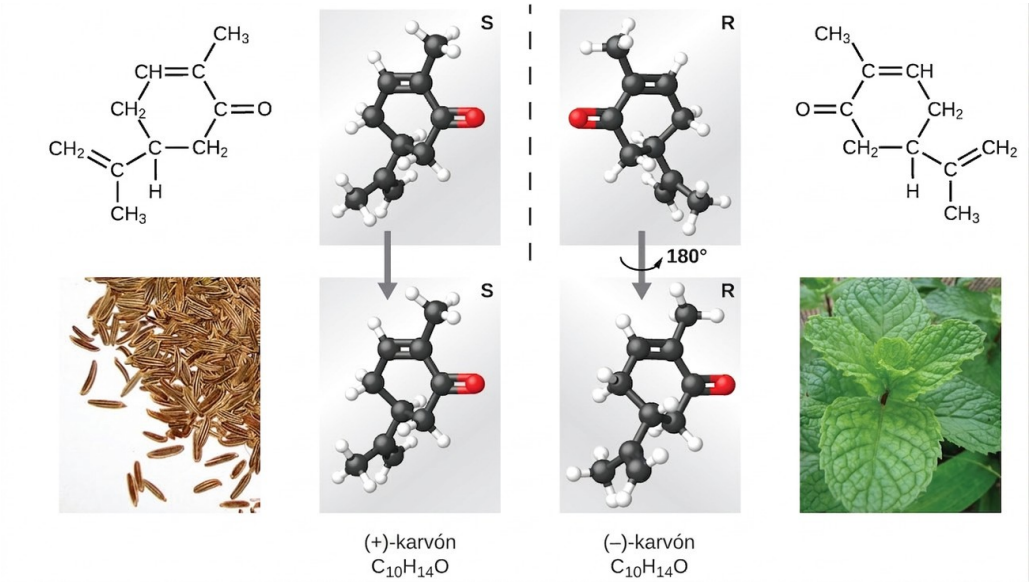
milli frumeinda og þar af leiðandi mismunandi byggingu. Gæti til dæmis verið til annað efnasamband með sömu formúlu og ediksýra, $C_2H_4O_2$? Ef svo er, hvernig væri bygging sameinda þess?

Ef gert er ráð fyrir að annað efnasamband með formúluna $C_2H_4O_2$ gæti verið til, sýnir það góðan efnafræðilegan skilning og er rétt. Tveimur C-frumeindum, fjórum H-frumeindum og tveimur O-frumeindum er einnig hægt að raða saman til að mynda metýlformat. Það er notað í iðnaði, sem skordýraeitur og í fljótþornandi yfirborðshúðun. Í sameindum metýlformats er önnur súrefnisfrumeindin staðsett á milli kolefnisfrumeindanna tveggja, sem er frábrugðið uppröðuninni í sameindum ediksýru. Ediksýra og metýlformat eru dæmi um ísómerur — efnasambönd sem hafa sömu efnaformúlu en mismunandi sameindabyggingu (mynd 2.23). Athugið að þessi litli munur á uppröðun frumeindanna hefur mikil áhrif á efnafræðilega eiginleika þeirra. Það væri vissulega ekki æskilegt að nota lausn af metýlformati í stað lausnar af ediksýru (ediks) við gerð salatsósu.



Sameindir (a) ediksýru og (b) metýlformats eru byggingarísómerur. Þær hafa sömu formúlu ($C_2H_4O_2$) en mismunandi byggingu og þar af leiðandi mismunandi efnafræðilega eiginleika.

Til eru margar tegundir ísómera (mynd 2.24). Ediksýra og metýlformat eru byggingarísómerur, efnasambönd þar sem sameindirnar eru ólíkar að því leyti hvernig frumeindirnar tengjast hver annarri. Einnig eru til ýmsar gerðir af rýmisísómerum, þar sem afstæð stefna frumeindanna í rýminu getur verið breytileg. Til dæmis samanstendur efnasambandið karvón (sem finnst í kúmenfræjum, grænmyntu og mandarínuberki) af tveimur ísómerum sem eru spegilmyndir hvor annarrar. S-(+)-karvón lyktar eins og kúmen og R-(−)-karvón lyktar eins og grænmynta.



Mynd 2.24 Sameindir karvóns eru rýmisísómerur og munur þeirra liggur eingöngu í afstæðri stefnu frumeindanna í rýminu. (mynd neðst til vinstri: breytt verk eftir „Miansari66“/Wikimedia Commons; mynd neðst til hægri: breytt verk eftir Forest & Kim Starr)

TENGILL Á NÁMSEFNI

Smelltu á þennan tengil til að skoða útskýringu á ísómerum, rýmisísómerum og hvers vegna þeir hafa mismunandi lykt (veldu myndbandið sem heitir „Mirror Molecule: Carvone“).

2.5 Lotukerfið

NÁMSMARKMIÐ

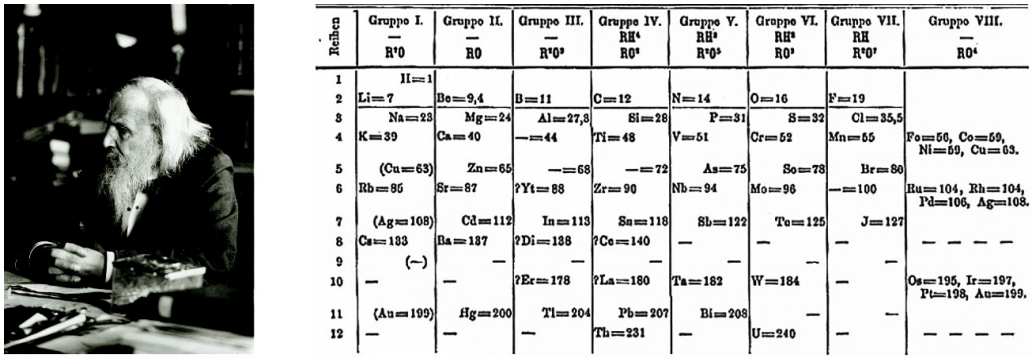
Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- sett fram lotulögmálið og útskýrt niðurröðun frumefna í lotukerfinu
- spáð fyrir um almenna eiginleika frumefna út frá staðsetningu þeirra í lotukerfinu
- greint málma, málmleysingja og hálfmálma út frá eiginleikum þeirra og/eða staðsetningu í lotukerfinu

Þegar frumkvöðlar í efnafræði unnu að því að hreinsa málmgrýti og uppgötvuðu fleiri frumefni áttuðu þeir sig á því að hægt væri að flokka ýmis frumefni saman eftir svipaðri efnafræðilegri hegðun. Einn slíkur flokkur inniheldur litíum (Li), natríum (Na) og kalíum (K). Þessi frumefni eru öll gljáandi, leiða varma og rafmagn vel og hafa svipaða efnafræðilega eiginleika. Annar flokkur inniheldur kalsíum (Ca), strontíum (Sr) og baríum (Ba), sem eru einnig gljáandi, góðir varma- og rafleiðarar og eiga sameiginlega efnafræðilega eiginleika. Hins vegar eru sértækir eiginleikar þessara tveggja flokka talsvert ólíkir. Til dæmis eru Li, Na og K mun hvarfgjarnari en Ca, Sr og Ba. Þá mynda Li, Na og K efnasambönd við súrefni í hlutfallinu tvær frumeindir frumefnisins á móti einni súrefnisfrumeind, en Ca, Sr og Ba

mynda efnasambönd í hlutfallinu ein frumeind frumefnisins á móti einni súrefnisfrumeind. Flúor (F), klór (Cl), bróm (Br) og joð (I) sýna einnig svipaða eiginleika innbyrðis, en þeir eru gjörólíkir eiginleikum allra frumefnanna sem nefnd eru hér að ofan.

Dmitri Mendelejev í Rússlandi (1869) og Lothar Meyer í Þýskalandi (1870) áttuðu sig óháð hvor öðrum á því að lotubundið samband væri milli eiginleika þeirra frumefna sem þá voru þekkt. Báðir gáfu út töflur þar sem frumefnunum var raðað eftir vaxandi atómmassa. Mendelejev gekk þó skrefinu lengra en Meyer: hann notaði töfluna sína til að spá fyrir um tilvist frumefna sem hefðu svipaða eiginleika og ál og kísill en voru þá enn óþekkt. Uppgötvanir gallíums (1875) og germaníums (1886) renndu styrkum stoðum undir verk hans. Þótt Mendelejev og Meyer hafi lengi deilt um hvor hefði orðið fyrri til, er framlag Mendelejevs til þróunar lotukerfisins nú víðar viðurkennt (mynd 2.25).

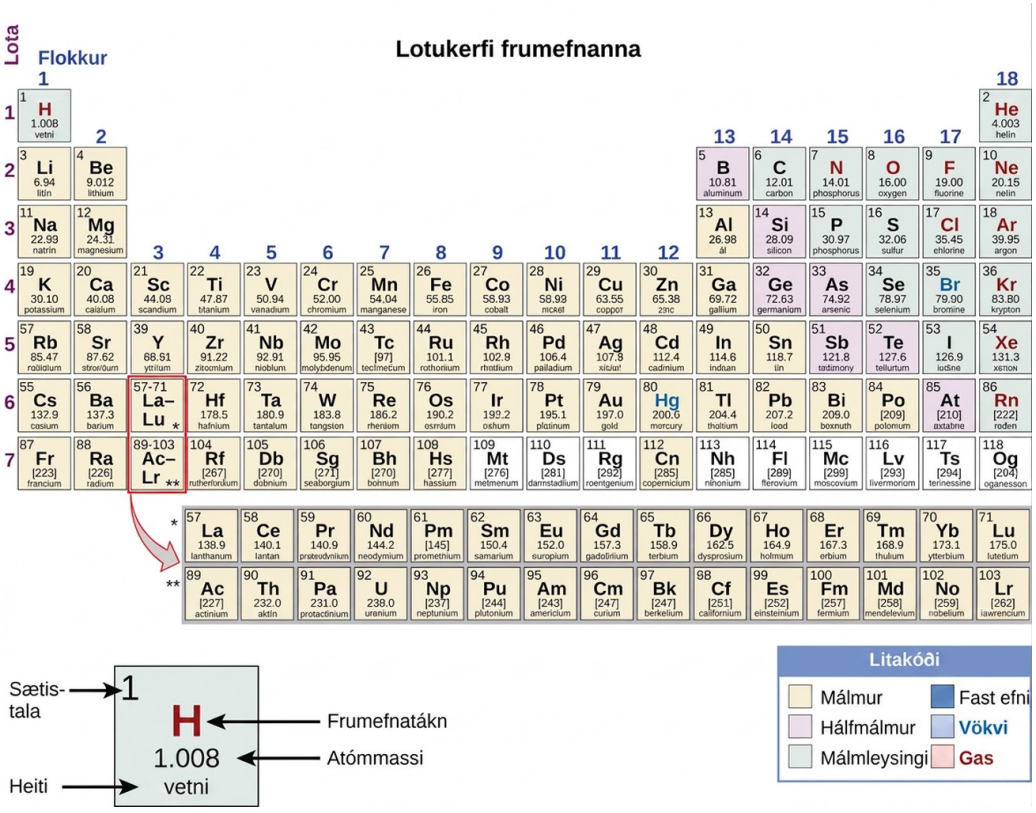


Reihen	Gruppe I. — R^1O	Gruppe II. — RO	Gruppe III. — R^2O^3	Gruppe IV. RH^4 RO^2	Gruppe V. RH^3 R^2O^5	Gruppe VI. RH^2 RO^3	Gruppe VII. RH R^2O^7	Gruppe VIII. — RO^4
1	H=1							
2	Li=7	Be=9,4	B=11	C=12	N=14	O=16	F=19	
3	Na=23	Mg=24	Al=27,3	Si=28	P=31	S=32	Cl=35,5	
4	K=39	Ca=40	—=44	Ti=48	V=51	Cr=52	Mn=55	Fe=56, Co=59, Ni=59, Cu=63.
5	(Cu=63)	Zn=65	—=68	—=72	As=75	Se=78	Br=80	
6	Rb=85	Sr=87	?Yt=88	Zr=90	Nb=94	Mo=96	—=100	Ru=104, Rh=104, Pd=106, Ag=108.
7	(Ag=108)	Cd=112	In=113	Sn=118	Sb=122	Te=125	J=127	
8	Cs=133	Ba=137	?Di=138	?Ce=140	—	—	—	— — — —
9	(—)	—	—	—	—	—	—	
10	—	—	?Er=178	?La=180	Ta=182	W=184	—	Os=195, Ir=197, Pt=198, Au=199.
11	(Au=199)	Hg=200	Tl=204	Pb=207	Bi=208	—	—	
12	—	—	—	Th=231	—	U=240	—	— — — —

(a) (b)

Mynd 2.25 (a) Dmitri Mendelejev er almennt eignaður heiðurinn af því að hafa búið til (b) fyrstu lotukerfistöflu frumefnanna. (mynd a: breytt verk eftir Serge Lachinov; mynd b: breytt verk eftir „Den fjättrade ankan"/Wikimedia Commons)

Á tuttugustu öld varð ljóst að lotubundnu venslin tengdust sætistölum fremur en atómmössum. Nútímaframsetning þessara vensla, lotulögmálið, er svohljóðandi: eiginleikar frumefnanna eru lotubundin föll af sætistölum þeirra. Nútímalotukerfi raðar frumefnunum í vaxandi röð eftir sætistölum þeirra og flokkar saman frumeindir með svipaða eiginleika í sama lóðrétta dálk (mynd 2.26). Hver reitur táknar eitt frumefni og inniheldur sætistölu þess, efnatákn, meðalatómmassa og (stundum) heiti. Frumefnunum er raðað í sjö láréttar raðir, sem kallast lotur, og 18 lóðrétta dálka, sem kallast flokkar. Flokkarnir eru merktir efst í hverjum dálki. Í Bandaríkjunum voru merkingarnar jafnan rómverskar tölur ásamt hástöfum. IUPAC mælir hins vegar með því að tölurnar 1 til 18 séu notaðar og eru þær merkingar algengari. Til þess að taflan komist fyrir á einni blaðsíðu eru hlutar tveggja raða, alls 14 dálkar, venjulega skrifaðir fyrir neðan meginhluta töflunnar.



Mynd 2.26 Frumefnum í lotukerfinu er raðað eftir eiginleikum þeirra.

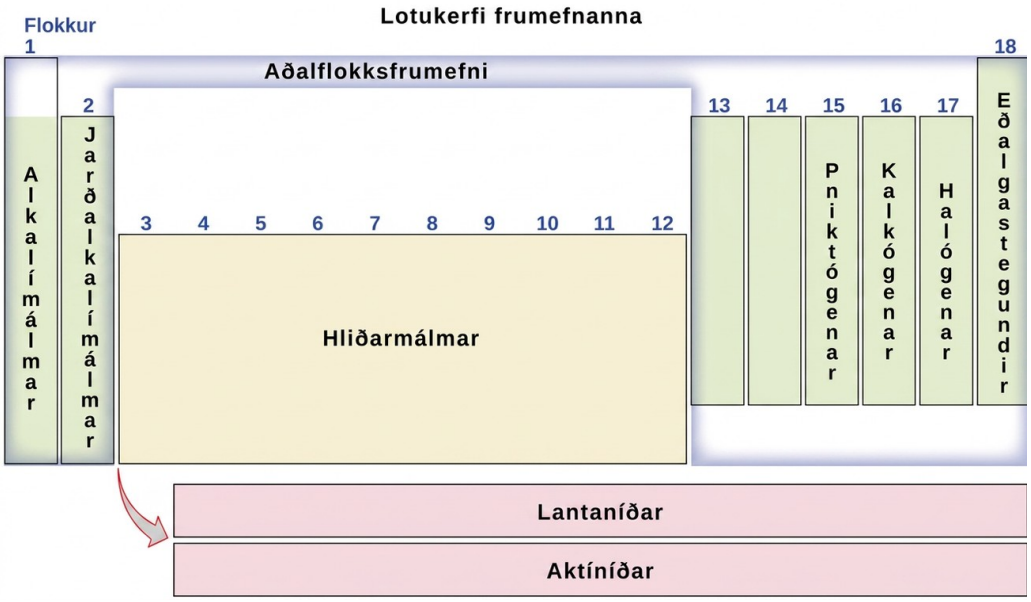
Jafnvel eftir að lotubundið eðli frumefnanna og taflan sjálf nutu almennrar viðurkenningar voru enn til staðar eyður. Mendelejev hafði spáð fyrir um — og aðrir á borð við Henry Moseley síðar staðfest — að það ættu að vera frumefni fyrir neðan mangan í flokki 7. Þýsku efnafræðingarnir Ida Tacke og Walter Noddack settu sér það markmið að finna þessi frumefni, en vísindamenn um allan heim leituðu þeirra einnig. Aðferð þeirra var einstök að því leyti að þau tóku ekki aðeins mið af eiginleikum mangans, heldur einnig af þeim frumefnum sem voru lárétt við hlið frumefnanna 43 og 75 sem vantaði í töfluna. Með því að rannsaka málmgrýti sem innihélt steindir rúþeníums (Ru), volframs (W), osmíums (Os) og svo framvegis tókst þeim að bera kennsl á náttúruleg frumefni sem hjálpuðu til við að fullkomna töfluna. Renium, ein af uppgötvunum þeirra, var eitt af síðustu náttúrulegu frumefnunum sem fundust og er síðasta stöðuga frumefnið sem uppgötvaðist. (Marguerite Perey uppgötvaði fransíum, síðasta náttúrulega frumefnið sem fannst, árið 1939.)

Mörg frumefni eru mjög ólík hvað varðar efnafræðilega og eðlisfræðilega eiginleika, en sum frumefni sýna svipaða hegðun. Til dæmis eru mörg frumefni gljáandi, mótanleg (hægt að afmynda þau án þess að þau brotni) og seig (hægt að draga þau í víra), og leiða varma og rafmagn vel. Önnur frumefni eru hvorki gljáandi, mótanleg né seig og eru lélegir varma- og rafleiðarar. Við getum flokkað frumefnin í stóra flokka með sameiginlega eiginleika: málma (frumefni sem eru gljáandi, mótanleg og góðir varma- og rafleiðarar — skyggð gul); málmleysingja (frumefni sem eru mött og lélegir varma- og rafleiðarar — skyggð græn); og hálfmálma (frumefni sem leiða varma og rafmagn þokkalega vel og búa yfir sumum eiginleikum málma og sumum eiginleikum málmleysingja — skyggð fjólublá).

Einnig er hægt að flokka frumefnin í aðalflokksfrumefni (eða dæmigerð frumefni) í dálkunum sem merktir eru 1, 2 og 13–18; hliðarmálma í dálkunum sem merktir eru 3–12; og innri hliðarmálma í röðunum tveimur neðst í töflunni (frumefnin í efri röðinni kallast lantaníðar og frumefnin í neðri röðinni aktíníðar; mynd 2.27). Skipta má frumefnunum enn frekar niður eftir sértækari eiginleikum, svo sem samsetningu efnasambandanna sem þau mynda. Til dæmis mynda frumefnin í flokki 1 (fyrsta dálkinum) efnasambönd sem samanstanda af einni frumeind frumefnisins og einni frumeind vetnis. Þessi frumefni (að vetni undanskildu) ganga undir heitinu alkalímálmar og hafa öll svipaða efnafræðilega eiginleika. Frumefnin í flokki 2 (öðrum dálkinum) mynda efnasambönd sem samanstanda af einni frumeind frumefnisins og tveimur frumeindum vetnis. Þessi frumefni nefnast jarðalkalímálmar og hafa meðlimir flokksins svipaða eiginleika. Aðrir flokkar með sérstök heiti eru pniktógenar (flokkur 15), kalkógenar (flokkur 16), halógenar (flokkur 17) og eðalgastegundir (flokkur 18, einnig kallaðar óvirkar lofttegundir). Einnig er hægt að vísa til flokkanna eftir fyrsta frumefni flokksins: kalkógenin geta til dæmis gengið undir heitinu súrefnisflokkurinn eða súrefnisfjölskyldan. Vetni er einstakt frumefni, málmleysingi með eiginleika sem svipar bæði til frumefna í flokki 1 og flokki 17. Af þeirri ástæðu má sýna vetni efst í báðum flokkum, eða eitt og sér.

2

Samkvæmt skilgreiningu IUPAC eru frumefni í flokki 12 ekki hliðarmálmar, þótt oft sé vísað til þeirra sem slíkra. Nánari upplýsingar um frumefni þessa flokks eru í kaflanum um hliðarmálma og hnitakerfnafræði.



Mynd 2.27 Lotukerfið flokkar frumefni með svipaða eiginleika í flokka.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Smelltu á þennan tengil til að fá gagnvirkt lotukerfi sem þú getur notað til að kanna eiginleika frumefnanna (inniheldur hlaðvörp og myndbönd um hvert frumefni). Þú gætir líka viljað prófa þennan, sem sýnir ljósmyndir af öllum frumefnunum.

SÝNIDÆMI 2.7

Að nefna flokka frumefna

Frumeindir hvers eftirfarandi frumefna eru lífsnauðsynlegar. Gefðu upp heiti flokksins fyrir eftirfarandi frumefni:

(a) klór

(b) kalsíum

(c) natríum

(d) brennisteinn

Lausn

Heiti flokkanna eru eftirfarandi:

(a) halógen

(b) jarðalkalímálmur

(c) alkalímálmur

(d) kalkógen

Prófaðu þig

Tilgreindu heiti flokksins fyrir hvert eftirfarandi frumefni:

(a) krypton

(b) selen

(c) baríum

(d) litíum

SVAR:

(a) eðalgastegund; (b) kalkógen; (c) jarðalkalímálmur; (d) alkalímálmur

Eins og þú munt læra í frekara námi í efnafræði hegða frumefni í sama flokki sér oft á nokkuð svipaðan hátt. Þetta stafar að hluta til af fjölda rafeinda á ysta hveli þeirra og svipaðri tilhneigingu þeirra til að mynda efnatengi. Þessir sameiginlegu eiginleikar geta haft víðtæk áhrif í náttúrunni, vísindum og læknisfræði. Þegar Gertrude Elion og George Hitchings rannsökuðu til dæmis leiðir til að trufla fjölgun frumna og veira í baráttu gegn sjúkdómum nýttu þau sér líkindin milli brennisteins og súrefnis (bæði í flokki 16) og getu þeirra til að

mynda svipuð efnatengi. Elion beindi sjónum sínum að púrínsamböndum, sem eru lykilhlutar DNA og innihalda súrefni. Hún komst að því að með því að setja inn brennisteinssambönd (kölluð púrínhliðstæður) sem líkja eftir byggingu púrínsambanda, myndu sameindir innan DNA tengjast hliðstæðunum í stað „venjulegu“ púrínsambandanna í DNA. Með því að breyta eðlilegri tengingu og byggingu DNA tókst Elion að trufla fjölgun frumna. Í grundvallaratriðum virkaði aðferðin vegna líkindanna milli brennisteins og súrefnis. Uppgötvun hennar leiddi beint til mikilvægra meðferða við hvítblæði. Á heildina litið leiddi starf Elion með George Hitchings ekki aðeins til fleiri meðferða, heldur breytti það einnig allri aðferðafræði við þróun lyfja. Með því að nota ákveðin frumefni og efnasambönd til að beina spjótum að tilteknum þáttum æxlisfrumna, veira og baktería lögðu þau grunninn að mörgum af algengustu og mikilvægustu lyfjum nútímans, sem hjálpa milljónum manna á hverju ári. Þau hlutu Nóbelsverðlaunin árið 1988.

Við skoðun á lotukerfinu kann að hafa vakið athygli þína atriði varðandi atómmassa sumra frumefnanna. Frumefni 43 (teknetíum), frumefni 61 (prómetíum) og flest frumefni með sætistölu 84 (pólóníum) og hærri hafa atómmassa sinn tilgreindan í hornklofum. Þetta er gert fyrir frumefni sem samanstanda eingöngu af óstöðugum, geislavirkum samsætum (þú munt læra meira um geislavirkni í kaflanum um kjarnaefnafræði). Ekki er hægt að ákvarða meðalatómmassa fyrir þessi frumefni vegna þess að hlutfallslegt algengi geislasamsæta þeirra getur verið mjög breytilegt eftir uppruna, eða þær eru jafnvel ekki til í náttúrunni. Talan í hornklofunum er massatala (námundaður atómmassi) stöðugustu samsætu þess frumefnis.

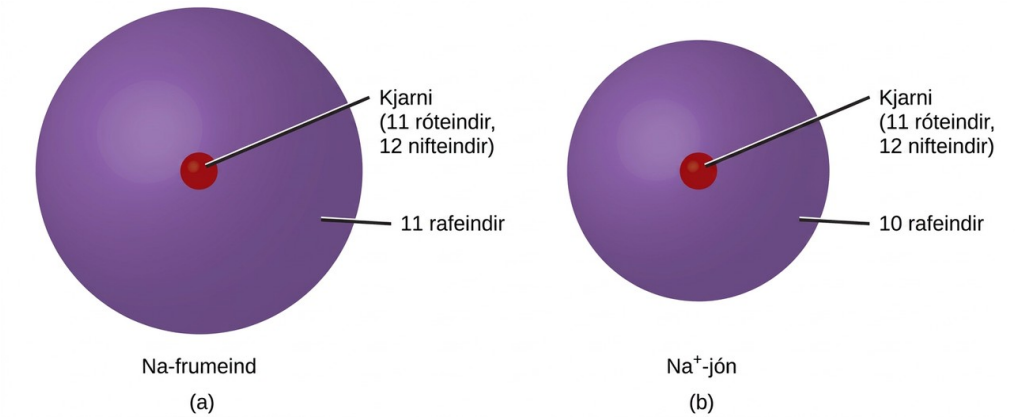
2.6 Jóna- og sameindaefni

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- skilgreint jónaefni og sameindaefni (samgild efnasambönd)
- spáð fyrir um tegund efnasambands sem myndast úr frumefnum út frá staðsetningu þeirra í lotukerfinu
- ákvarðað formúlur einfaldra jónaefna

Í venjulegum efnahvörfum helst kjarni hverrar frumeindar (og þar með auðkenni frumefnisins) óbreyttur. Rafeindir geta hins vegar bæst við frumeindir með flutningi frá öðrum frumeindum, tapast með flutningi til annarra frumeinda eða verið deilt með öðrum frumeindum. Flutningur og deiling rafeinda milli frumeinda ræður efnafræði frumefnanna. Við myndun sumra efnasambanda taka frumeindir til sín eða gefa frá sér rafeindir og mynda rafhlaðnar agnir sem kallast jónir (mynd 2.28).



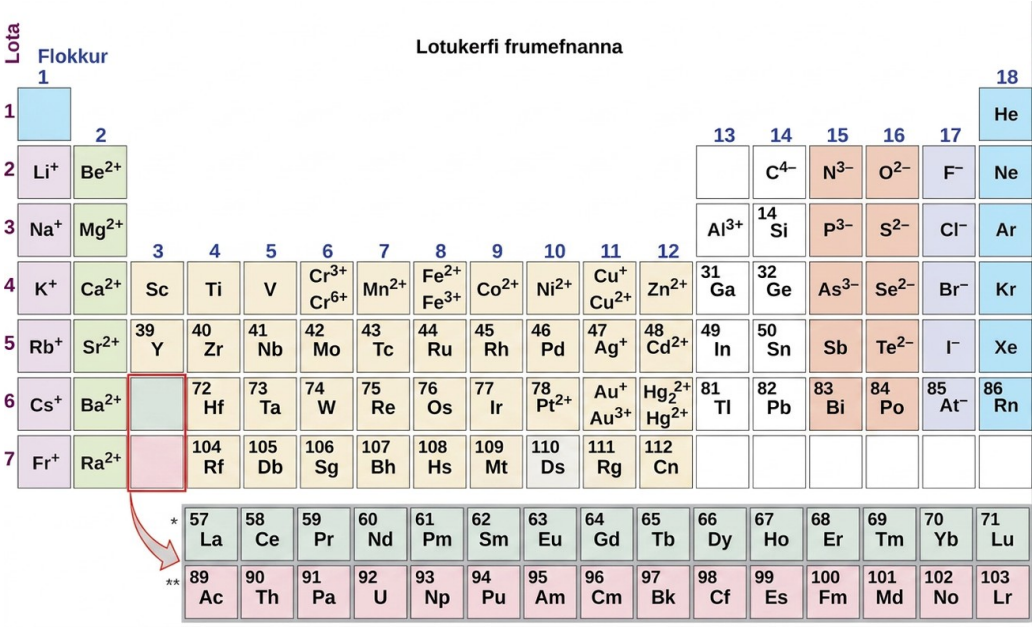
(a) Natríumfrumeind (Na) hefur jafnmargar róteindir og rafeindir (11) og er óhlaðin. (b) Natríumkatjón (Na^+) hefur tapað einni rafeind og hefur því einni róteind (11) fleiri en rafeindir (10). Það gefur henni jákvæða heildarhleðslu sem táknuð er með plúsmerki í hávísi.

Hægt er að nota lotukerfið til að spá fyrir um hvort frumeind myndi anjón eða katjón, og oft má einnig spá fyrir um hleðslu þeirrar jónar sem verður til. Frumeindir margra málma í aðalflokkum tapa nægilega mörgum rafeindum til að sitja eftir með sama fjölda rafeinda og frumeind næsta eðalgass á undan. Til dæmis tapar frumeind alkalímálms (flokkur 1) einni rafeind og myndar katjón með 1+ hleðslu, jarðalkalímálmur (flokkur 2) tapar tveimur rafeindum og myndar katjón með 2+ hleðslu, og svo framvegis. Sem dæmi má nefna að óhlaðin kalsíumfrumeind, með 20 róteindir og 20 rafeindir, tapar auðveldlega tveimur rafeindum. Það skilar katjón með 20 róteindir, 18 rafeindir og 2+ hleðslu. Hún hefur sama fjölda rafeinda og frumeindir næsta eðalgass á undan, argons, og er táknuð með Ca^{2+}. Heiti málmjónar er það sama og heiti málmfrumeindarinnar sem hún myndast úr, og því kallast Ca^{2+} kalsíumjón.

Þegar frumeindir málmleysingja mynda jónir taka þær almennt til sín nægilega margar rafeindir til að fá sama fjölda rafeinda og frumeind næsta eðalgass á eftir í lotukerfinu. Frumeindir í flokki 17 taka til sín eina rafeind og mynda anjónir með 1– hleðslu, frumeindir í flokki 16 taka til sín tvær rafeindir og mynda jónir með 2– hleðslu, og svo framvegis. Sem dæmi má nefna að óhlaðin brómfrumeind, með 35 róteindir og 35 rafeindir, getur tekið til sín eina rafeind og fengið þannig 36 rafeindir. Það skilar anjón með 35 róteindir, 36 rafeindir og 1– hleðslu. Hún hefur sama fjölda rafeinda og frumeindir næsta eðalgass, kryptons, og er táknuð með Br^-. (Fjallað er nánar um kenninguna sem skýrir hagstæða stöðu rafeindafjölda eðalgasa, sem endurspeglast í þessum spárreglum um jónamyndun, í síðari kafla þessarar bókar.)

Takið eftir hve gagnlegt lotukerfið er við að spá fyrir um líklega jónamyndun og hleðslu (mynd 2.29). Þegar farið er frá vinstri til hægri í lotukerfinu hafa frumefni í aðalflokkum tilhneigingu til að mynda katjónir með hleðslu sem jafngildir flokksnúmerinu. Þannig mynda frumefni í flokki 1 1+ jónir, frumefni í flokki 2 mynda 2+ jónir, og svo framvegis. Þegar farið er frá hægri til vinstri í lotukerfinu mynda frumefni oft anjónir með neikvæða hleðslu sem jafngildir fjölda flokka sem færst er til vinstri frá eðalgösunum. Til dæmis mynda frumefni í flokki 17 (einn flokkur til vinstri frá eðalgösum) 1– jónir, frumefni í flokki 16 (tveir flokkar til vinstri) mynda 2– jónir, og svo framvegis. Þessa tilhneigingu má nota sem viðmið í mörgum

tilfellum, en forspárgildi hennar minnkar þegar nær dregur miðju lotukerfisins. Hliðarmálmar og sumir aðrir málmar sýna nefnilega oft breytilegar hleðslur sem ekki verður spáð fyrir um út frá staðsetningu þeirra í kerfinu. Þannig getur kopar myndað jónir með 1+ eða 2+ hleðslu og járn getur myndað jónir með 2+ eða 3+ hleðslu.



Mynd 2.29 Sum frumefni sýna reglubundið mynstur í jónahleðslu þegar þau mynda jónir.

SÝNIDÆMI 2.8

Samsetning jóna

Jón sem finnst í sumum efnasamböndum sem notuð eru sem svitalyktareyðar inniheldur 13 róteindir og 10 rafeindir. Hvert er tákn hennar?

Lausn

Þar sem fjöldi róteinda helst óbreyttur þegar frumeind myndar jón hlýtur sætistala frumefnisins að vera 13. Með þessari vitneskju getum við notað lotukerfið til að bera kennsl á frumefnið sem Al (ál). Al-frumeindin hefur tapað þremur rafeindum og hefur því þremur fleiri jákvæðum hleðslum (13) en rafeindum (10). Þetta er álkatjónin, Al^{3+}.

Prófaðu þig

Gefðu upp tákn og nafn fyrir jónina sem hefur 34 róteindir og 36 rafeindir.

SVAR:

Se^{2-}, the selenide ion

SÝNIDÆMI 2.9

Myndun jóna

Magnesíum og köfnunarefni hvarfast og mynda jónaefni. Spáðu fyrir um hvort þeirra myndar anjón, hvort þeirra myndar katjón og hver hleðsla hvorrar jónar er. Skrifaðu táknið fyrir hvora jón og nefndu þær.

Lausn

Staðsetning magnesíums í lotukerfinu (flokkur 2) segir okkur að það sé málmur. Málmar mynda jákvæðar jónir (katjónir). Magnesíumfrumeind verður að tapa tveimur rafeindum til að hafa sama fjölda rafeinda og frumeind næsta eðalgass á undan, neons. Magnesíumfrumeind myndar því katjón með tveimur færri rafeindum en róteindum og hleðsluna 2+. Tákn jónarinnar er Mg^{2+} og hún kallast magnesíumjón.

Staðsetning köfnunarefnis í lotukerfinu (flokkur 15) sýnir að það er málmleysingi. Málmleysingjar mynda neikvæðar jónir (anjónir). Köfnunarefnisfrumeind verður að taka til sín þrjár rafeindir til að hafa sama fjölda rafeinda og frumeind næsta eðalgass á eftir, neons. Köfnunarefnisfrumeind myndar því anjón með þremur fleiri rafeindum en róteindum og hleðsluna 3–. Tákn jónarinnar er N^{3-} og hún kallast nítríðjón.

Prófaðu þig

Ál og kolefni hvarfast og mynda jónaefni. Spáðu fyrir um hvort þeirra myndar anjón, hvort þeirra myndar katjón og hver hleðsla hvorrar jónar er. Skrifaðu táknið fyrir hvora jón og nefndu þær.

SVAR:

Ál myndar katjón með hleðsluna 3+: Al^{3+}, áljón. Kolefni myndar anjón með hleðsluna 4–: C^{4-}, karbíðjón.

Jónirnar sem við höfum rætt hingað til kallast einatóma jónir, það er að segja jónir sem myndast úr aðeins einni frumeind. Til eru einnig margar fjölatóma jónir. Þessar jónir, sem virka sem sjálfstæðar einingar, eru rafhlaðnar sameindir (hópur tengdra frumeinda með heildarhleðslu). Nokkrar af mikilvægustu fjölatóma jónunum eru taldar upp í töflu 2.5. Oxóanjónir eru fjölatóma jónir sem innihalda eina eða fleiri súrefnisfrumeindir. Á þessu stigi í efnafræðinámi þínu ættir þú að læra utan að heiti, formúlur og hleðslur algengustu fjölatóma jónanna. Þar sem þær koma oft fyrir muntu fljótt venjast þeim.
Algengar fjölatóma jónir

Tafla 2.5

Heiti	Efnaformúla	Tengd sýra	Efnaformúla
ammoníum	NH_4^+		
hýdróníum	H_3O^+		

Heiti	Efnaformúla	Tengd sýra	Efnaformúla
peroxíð	O_2^{2-}		
hýdroxíð	OH^-		
asetat	CH_3COO^-	ediksýra	CH_3COOH
sýaníð	CN^-	blásýra	HCN
asíð	N_3^-	asíðsýra	HN_3
karbónat	CO_3^{2-}	kolsýra	H_2CO_3
vetniskarbónat	HCO_3^-		
nítrat	NO_3^-	saltpéturssýra	HNO_3
nítrít	NO_2^-	saltpéturssýrlingur	HNO_2
súlfat	SO_4^{2-}	brennisteinssýra	H_2SO_4
vetnissúlfat	HSO_4^-		
súlfít	SO_3^{2-}	brennisteinssýrlingur	H_2SO_3
vetnissúlfít	HSO_3^-		
fosfat	PO_4^{3-}	fosfórsýra	H_3PO_4
vetnisfosfat	HPO_4^{2-}		
tvívetnisfosfat	$H_2PO_4^-$		
perklórat	ClO_4^-	perklórsýra	$HClO_4$
klórat	ClO_3^-	klórsýra	$HClO_3$
klórít	ClO_2^-	klórsýrlingur	$HClO_2$
hýpóklórít	ClO^-	hýpóklórsýrlingur	$HClO$
krómat	CrO_4^{2-}	krómsýra	H_2CrO_4
tvíkrómat	$Cr_2O_7^{2-}$	tvíkrómsýra	$H_2Cr_2O_7$
permanganat	MnO_4^-	permangansýra	$HMnO_4$

Athugið að til er kerfi við að nefna sumar fjölatóma jónir: -at og -ít eru viðskeyti sem tákna fjölatóma jónir með fleiri eða færri súrefnisfrumeindum. Per- (stytting á „hýper“) og hýpó-

(sem þýðir „undir“) eru forskeyti sem merkja fleiri súrefnisfrumeindir en -at og færri súrefnisfrumeindir en -ít. Til dæmis er perklórat ClO_4^-, klórat ClO_3^-, klórít ClO_2^- og hýpóklórít ClO^-. Því miður er fjöldi súrefnisfrumeinda sem samsvarar tilteknu viðskeyti eða forskeyti ekki alltaf sá sami; nítrat er til dæmis NO_3^- en súlfat er SO_4^{2-}. Fjallað verður nánar um þetta í næsta kafla um nafnakerfi.

$$ClO_4^-,$$

$$ClO_3^-,$$

$$ClO_2^-$$

$$NO_3^-$$

$$SO_4^{2-}.$$

Eðli aðdráttarkraftanna sem halda frumeindum eða jónum saman í efnasambandi er grundvöllur flokkunar efnatengja. Þegar rafeindir færast á milli og jónir myndast verða til jónatengi. Jónatengi eru rafstöðuaðdráttarkraftar, það er að segja aðdráttarkraftar sem verka á milli hluta með andstæða rafhleðslu (í þessu tilviki katjóna og anjóna). Þegar rafeindum er „deilt“ og sameindir myndast verða til samgild tengi. Samgild tengi eru aðdráttarkraftar milli jákvætt hlaðinna kjarna tengdra frumeinda og eins eða fleiri rafeindapara sem eru staðsett milli frumeindanna. Efnasambönd flokkast sem jóna- eða sameindaefni (samgild) eftir því hvers konar tengi eru í þeim.

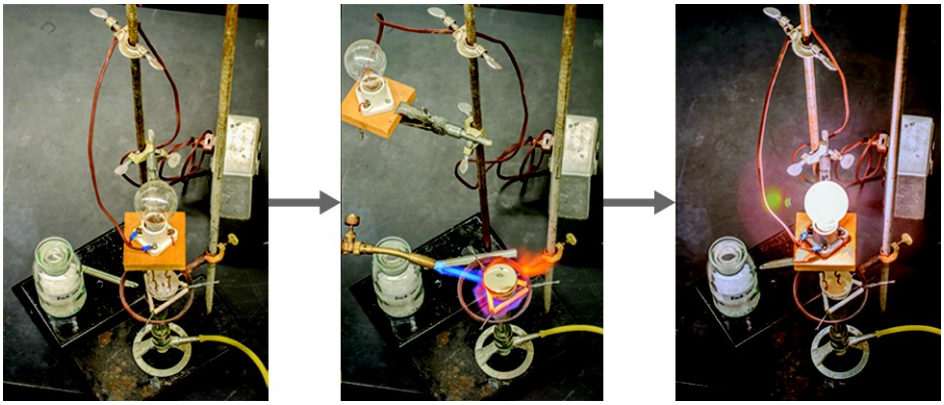
Jónaefni

Þegar frumefni sem er gert úr frumeindum sem auðveldlega tapa rafeindum (málmur) hvarfast við frumefni sem er gert úr frumeindum sem auðveldlega taka til sín rafeindir (málmleysingi) verður yfirleitt rafeindaflutningur sem myndar jónir. Efnasambandið sem myndast við þennan flutning verður stöðugt vegna rafstöðuaðdráttar (jónatengja) milli andstætt hlaðinna jóna í efnasambandinu. Þegar til dæmis hver natríumfrumeind í sýni af natríummálmi (flokkur 1) gefur frá sér eina rafeind og myndar natríumkatjón, Na^+, og hver klórfrumeind í sýni af klórgasi (flokkur 17) tekur til sín eina rafeind og myndar klóríðanjón, Cl^-, er efnasambandið sem myndast, NaCl, gert úr natríumjónum og klóríðjónum í hlutfallinu ein Na^+ jón á móti hverri Cl^- jón. Á sama hátt getur hver kalsíumfrumeind (flokkur 2) gefið frá sér tvær rafeindir og flutt eina til hvorrar af tveimur klórfrumeindum og myndað $CaCl_2$, sem er gert úr Ca^{2+} og Cl^- jónum í hlutfallinu ein Ca^{2+} jón á móti tveimur Cl^- jónum.

Efnasamband sem inniheldur jónir og helst saman með jónatengjum kallast jónaefni. Lotukerfið getur hjálpað okkur að þekkja mörg þau efnasambönd sem eru jónaefni: þegar málmur sameinast einum eða fleiri málmleysingjum er efnasambandið yfirleitt jónaefni. Þessi þumalputtaregla dugar vel til að spá fyrir um myndun jónaefna í flestum þeim tilfellum sem koma fyrir í inngangsnámskeiði í efnafræði. Hún á þó ekki alltaf við (til dæmis er álklóríð, $AlCl_3$, ekki jónaefni).

Oft má þekkja jónaefni á eiginleikum þeirra. Jónaefni eru föst efni sem bráðna yfirleitt við hátt hitastig og sjóða við enn hærra hitastig. Natríumklóríð bráðnar til dæmis við 801 °C og

sýður við 1413 °C. (Til samanburðar bráðnar sameindaefnið vatn við 0 °C og sýður við 100 °C.) Á föstu formi leiðir jónaefni ekki rafmagn vegna þess að jónir þess geta ekki flætt um („rafmagn“ er flæði hlaðinna agna). Þegar það er bráðið getur það hins vegar leitt rafmagn vegna þess að jónirnar geta hreyfst frjálslega um vökvann (mynd 2.30).



Mynd 2.30 Natríumklóríð bráðnar við 801 °C og leiðir rafmagn þegar það er bráðið. (heimild: breyting á verki eftir Mark Blaser og Matt Evans)

TENGILL Á NÁMSEFNI

Horfðu á þetta myndband til að sjá saltblöndu bráðna og leiða rafmagn.

Í hverju jónaefni er heildarfjöldi jákvæðra hleðslna katjóna jafn heildarfjölda neikvæðra hleðslna anjóna. Því eru jónaefni í heild rafhlutlaus, þótt þau innihaldi bæði jákvæðar og neikvæðar jónir. Þessa staðreynd má nýta til að skrifa formúlu jónaefnis. Formúla jónaefnis verður að sýna það hlutfall jóna sem gerir fjölda jákvæðra og neikvæðra hleðslna jafnan.

SÝNIDÆMI 2.10

Að spá fyrir um formúlu jónaefnis

Gimsteinninn safír (mynd 2.31) er að mestu leyti efnasamband áls og súrefnis sem inniheldur álkatjónir, Al^{3+}, og súrefnisanjónir, O^{2-}. Hver er formúla þessa efnasambands?



Mynd 2.31 Þótt hreint áloxíð sé litlaust gefur snefilmagn af járni og títani bláa safírnum sinn einkennandi lit. (mynd: breyting á verki eftir Stanislav Doronenko)

Lausn

Þar sem jónaefnið verður að vera rafhlutlaust þarf það að hafa jafnmargar jákvæðar og neikvæðar hleðslur. Tvær áljónir, hvor með hleðsluna 3+, gefa sex jákvæðar hleðslur, og þrjár oxíðjónir, hvor með hleðsluna 2−, gefa sex neikvæðar hleðslur. Formúlan væri Al_2O_3.

Prófaðu þig

Spáðu fyrir um formúlu jónaefnisins sem myndast úr natríumkatjóninni, Na^+, og súlfíðanjónarinnar, S^{2-}.

SVAR:

Na_2S

Mörg jónaefni innihalda fjölatóma jónir (tafla 2.5) sem katjón, anjón eða hvort tveggja. Líkt og einföld jónaefni verða þessi efnasambönd einnig að vera rafhlutlaus, og því má spá fyrir um formúlur þeirra með því að meðhöndla fjölatóma jónirnar sem stakar einingar. Við notum sviga í formúlu til að afmarka hóp frumeinda sem hegðar sér sem ein eining. Formúlan fyrir kalsíumfosfat, eitt af steinefnum beina okkar, er til dæmis $Ca_3(PO_4)_2$. Þessi formúla gefur til kynna að þrjár kalsíumjónir (Ca^{2+}) komi á móti hverjum tveimur fosfat (PO_4^{3-}) hópum. PO_4^{3-} hóparnir eru stakar einingar, hver gerður úr einni fosfórfrumeind og fjórum súrefnisfrumeindum, og hafa heildarhleðsluna 3−. Efnasambandið er rafhlutlaust og formúla þess sýnir alls þrjár Ca-, tvær P- og átta O-frumeindir.

$$\left(PO_4^{3-}\right)$$

$$PO_4^{3-}$$

SÝNIDÆMI 2.11

Spáð fyrir um formúlu efnasambands með fjölatóma anjón

Lyftiduft inniheldur kalsíumtvívetnisfosfat, jónaefni sem er gert úr jónunum Ca^{2+} og $H_2PO_4^-$. Hver er formúla þessa efnasambands?$H_2PO_4^-$.

Lausn

Jákvæðar og neikvæðar hleðslur verða að jafnast út og þetta jónaefni verður að vera rafhlutlaust. Því þurfum við tvær neikvæðar hleðslur til að vega upp á móti 2+ hleðslu kalsíumjónarinnar. Það kallar á hlutfallið ein Ca^{2+} jón á móti tveimur $H_2PO_4^-$ jónum. Þetta sýnum við með því að setja formúlu tvívetnisfosfatjónarinnar í sviga og bæta við lágvísinum 2. Formúlan er $Ca(H_2PO_4)_2$.$H_2PO_4^-$

Prófaðu þig

Spáðu fyrir um formúlu jónaefnisins sem myndast úr litíumjón og peroxíðjón, O_2^{2-}. (Vísbending: Notaðu lotukerfið til að spá fyrir um formerki og hleðslu litíumjónarinnar.)O_2^{2-}

SVAR:

Li_2O_2

Þar sem jónaefni er ekki gert úr stökum, aðskildum sameindum er ekki hægt að tákna það á réttan hátt með sameindaformúlu. Þess í stað verður að tákna jónaefni með formúlu sem sýnir hlutfallslegan fjölda þeirra jóna sem það er gert úr. Fyrir efnasambönd sem innihalda aðeins einatóma jónir (eins og NaCl) og mörg efnasambönd með fjölatóma jónum (eins og $CaSO_4$) eru þessar formúlur einfaldlega reynsluformúlurnar sem kynntar voru fyrr í þessum kafla. Formúlur sumra jónaefna sem innihalda fjölatóma jónir eru þó ekki reynsluformúlur. Jónaefnið natríumoxalat er til dæmis gert úr Na^+ og $C_2O_4^{2-}$ jónum í hlutföllunum 2:1 og formúla þess er rituð $Na_2C_2O_4$. Lágvísarnir í þessari formúlu eru ekki minnstu mögulegu heiltölur, því deila má báðum með 2 og fá reynsluformúluna $NaCO_2$. Hún er þó ekki viðurkennd formúla fyrir natríumoxalat, því hún endurspeglar ekki rétt fjölatóma anjón efnasambandsins, $C_2O_4^{2-}$.

$$C_2O_4^{2-}$$

$$C_2O_4^{2-}.$$

Sameindaefni

Mörg efnasambönd innihalda ekki jónir heldur eru gerð eingöngu úr stökum, hlutlausum sameindum. Þessi sameindaefni (samgild efnasambönd) myndast þegar frumeindir deila rafeindum í stað þess að flytja þær á milli sín (taka til sín eða gefa frá sér). Samgild tengi eru mikilvægt og viðamikið hugtak í efnafræði og um þau verður fjallað nánar í síðari kafla þessarar bókar. Sameindaefni má oft þekkja á eðlisfræðilegum eiginleikum þeirra. Við venjulegar aðstæður eru sameindaefni oftast lofttegundir, vökvar með lágt suðumark eða föst efni með lágt bræðslumark, þótt margar mikilvægar undantekningar séu til.

Eins og jónaefni myndast venjulega þegar málmur og málmleysingi sameinast, myndast samgild efnasambönd yfirleitt þegar málmleysingjar sameinast. Lotukerfið getur því hjálpað okkur að þekkja mörg þau efnasambönd sem eru samgild. Þótt nota megi staðsetningu frumefna efnasambands í lotukerfinu til að spá fyrir um hvort það sé jónaefni eða samgilt efnasamband á þessu stigi í efnafræðináminu er rétt að hafa í huga að þetta er mjög einfölduð nálgun sem tekur ekki tillit til fjölda áhugaverðra undantekninga. Á milli jónaefna og sameindaefna er grátt svæði sem þú munt kynnast nánar síðar.

SÝNIDÆMI 2.12

Spáð fyrir um tegund efnatengja í efnasamböndum

Spáðu fyrir um hvort eftirfarandi efnasambönd séu jónaefni eða sameindaefni:

(a) KI, efnasambandið sem notað er sem uppspretta joðs í matarsalti

(b) H_2O_2, bleikiefnið og sótthreinsiefnið vetnisperoxíð

(c) $CHCl_3$, the anesthetic chloroform

(d) Li_2CO_3, uppspretta litíums í þunglyndislyfjum

Lausn

(a) Kalíum (flokkur 1) er málmur og joð (flokkur 17) er málmleysingi; spáð er að KI sé jónaefni.

(b) Vetni (flokkur 1) er málmleysingi og súrefni (flokkur 16) er málmleysingi; spáð er að H_2O_2 sé sameindaefni.

(c) Kolefni (flokkur 14) er málmleysingi, vetni (flokkur 1) er málmleysingi og klór (flokkur 17) er málmleysingi; spáð er að $CHCl_3$ sé sameindaefni.

(d) Litíum (flokkur 1) er málmur og karbónat er fjölatóma jón; spáð er að Li_2CO_3 sé jónaefni.

Prófaðu þig

Notaðu lotukerfið til að spá fyrir um hvort eftirfarandi efnasambönd séu jónaefni eða sameindaefni:

(a) SO_2

(b) CaF_2

(c) N_2H_4

(d) $Al_2(SO_4)_3$

SVAR:

(a) sameindaefni; (b) jónaefni; (c) sameindaefni; (d) jónaefni

2.7 Nafnakerfi efna

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- leitt út nöfn á algengum tegundum ólífrænna efnasambanda með kerfisbundinni nálgun

Nafnakerfi, sem er safn reglna um nafngiftir, skiptir miklu máli í vísindum og við margar aðrar aðstæður. Þessi hluti lýsir aðferð sem notuð er til að nefna einföld jónaefni og sameindaefni, eins og NaCl, $CaCO_3$ og N_2O_4. Einföldustu efnasamböndin eru tvíefni, sem innihalda aðeins tvö frumefni. Við munum einnig skoða hvernig jónaefni sem innihalda fjölatóma jónir eru nefnd, auk eins sérstaks og mjög mikilvægs flokks efnasambanda sem kallast sýrur (síðari kaflar í þessari bók munu fjalla ítarlega um þessi efnasambönd). Hér munum við takmarka okkur við ólífræn efnasambönd, sem eru efnasambönd sem samanstanda aðallega af öðrum frumefnum en kolefni, og fylgja viðmiðunarreglum IUPAC um nafngiftir. Reglur um lífræn efnasambönd, þar sem kolefni er aðalfrumefnið, verða teknar fyrir í síðari kafla um lífræna efnafræði.

Jónaefni

Til að nefna ólífrænt efnasamband þurfum við að svara nokkrum spurningum. Í fyrsta lagi er efnasambandið jónaefni eða sameindaefni? Ef efnasambandið er jónaefni, myndar málmurinn aðeins eina tegund jóna (föst hleðsla) eða fleiri en eina tegund (breytileg hleðsla)? Eru jónirnar einatóma eða fjölatóma? Ef efnasambandið er sameindaefni, inniheldur það vetni? Ef svo er inniheldur það einnig súrefni? Út frá svörunum flokkum við efnasambandið í viðeigandi flokk og nefnum það í samræmi við það.

Efnasambönd sem innihalda aðeins einatóma jónir

Nafn tvíefnis sem inniheldur einatóma jónir samanstendur af nafni katjónarinnar (nafni málmsins) og síðan nafni anjónarinnar (nafni málmleysingjans þar sem endingunni hefur verið skipt út fyrir viðskeytið -íð). Nokkur dæmi eru gefin í töflu 2.6.
Nöfn nokkurra jónaefna

Tafla 2.6

NaCl, natríumklóríð	Na_2O, natríumoxíð
KBr, kalíumbrómíð	CdS, kadmíumsúlfíð
CaI_2, kalsíumjoðíð	Mg_3N_2, magnesíumnítríð
CsF, sesíumflúoríð	Ca_3P_2, kalsíumfosfíð
LiCl, litíumklóríð	Al_4C_3, álkarbíð

Efnasambönd sem innihalda fjölatóma jónir

Efnasambönd sem innihalda fjölatóma jónir eru nefnd á svipaðan hátt og þau sem innihalda aðeins einatóma jónir, þ.e. með því að nefna fyrst katjónina og síðan anjónina. Dæmi um þetta má sjá í töflu 2.7.
Nöfn nokkurra fjölatóma jónaefna

Tafla 2.7

$KC_2H_3O_2$, kalíumasetat	NH_4Cl, ammóníumklóríð
$NaHCO_3$, natríumvetniskarbónat	$CaSO_4$, kalsíumsúlfat
$Al_2(CO_3)_3$, álkarbónat	$Mg_3(PO_4)_2$, magnesíumfosfat

EFNAFRÆÐI Í DAGLEGU LÍFI

Jónaefni í skápunum heima

Á hverjum degi kemst þú í tæri við og notar fjöldann allan af jónaefnum. Í töflu 2.8 eru talin upp nokkur þessara efnasambanda, hvar þau eru að finna og til hvers þau eru notuð. Skoðaðu merkimiða eða innihaldslýsingar á ýmsum vörum sem þú notar á næstu dögum. Athugaðu

hvort þú rekst á einhver þeirra sem eru í töflunni, eða hvort þú finnur önnur jónaefni sem þú gætir nú nefnt eða skrifað formúlu fyrir.

Jónaefni í daglegu lífi

Tafla 2.8

Jónaefni	**Use**
NaCl, natríumklóríð	venjulegt matarsalt
KI, kalíumjoðíð	bætt í „joðað“ salt vegna skjaldkirtilsheilsu
NaF, natríumflúoríð	innihaldsefni í tannkremi
$NaHCO_3$, natríumvetniskarbónat	matarsódi; notaður í matargerð (og sem sýrubindandi efni)
Na_2CO_3, natríumkarbónat	þvottasódi; notaður í hreinsiefni
NaOCl, natríumhýpóklórít	virkt efni í heimilisklór
$CaCO_3$ calcium carbonate	innihaldsefni í sýrubindandi lyfjum
$Mg(OH)_2$, magnesíumhýdroxíð	innihaldsefni í sýrubindandi lyfjum
$Al(OH)_3$, álhýdroxíð	innihaldsefni í sýrubindandi lyfjum
NaOH, natríumhýdroxíð	vítissódi; notaður sem stíflueyðir
K_3PO_4, kalíumfosfat	aukefni í matvælum (margs konar notkun)
$MgSO_4$, magnesíumsúlfat	bætt í hreinsað vatn
Na_2HPO_4, natríumvetnisfosfat	kekkjavarnarefni; notað í duftvörur
Na_2SO_3, natríumsúlfít	rotvarnarefni

Efnasambönd sem innihalda málmjón með breytilegri hleðslu

Flestir hliðarmálmar og sumir aðalhópsmálmar geta myndað tvær eða fleiri katjónir með mismunandi hleðslu. Efnasambönd þessara málma við málmleysingja eru nefnd með sömu aðferð og efnasambönd í fyrsta flokknum, nema hvað hleðsla málmjónarinnar er tilgreind með rómverskum tölustaf í sviga á eftir heiti málmsins. Hleðsla málmjónarinnar ræðst af formúlu efnasambandsins og hleðslu anjónarinnar. Tökum sem dæmi tvíefni járns og klórs. Járn hefur venjulega hleðsluna 2+ eða 3+ (sjá mynd 2.29) og samsvarandi formúlur efnasambandanna tveggja eru $FeCl_2$ og $FeCl_3$. Einfaldasta heitið, „járnklóríð“, væri í þessu tilviki tvírætt þar sem það gerir ekki greinarmun á þessum tveimur efnasamböndum. Í slíkum tilvikum er hleðsla málmjónarinnar tilgreind með rómverskum tölustaf í sviga strax á eftir heiti málmsins. Þessi tvö efnasambönd fá þá ótvíræðu heitin járn(II)klóríð og járn(III)klóríð. Önnur dæmi eru að finna í töflu 2.9.

Nokkur jónaefni með málmjónum sem hafa breytilega hleðslu

Tafla 2.9

Efnasamband	Heiti
$FeCl_2$	járn(II)klóríð
$FeCl_3$	járn(III)klóríð
Hg_2O	kvikasilfur(I)oxíð
HgO	kvikasilfur(II)oxíð
SnF_2	tin(II)flúoríð
SnF_4	tin(IV)flúoríð

Í eldra nafnakerfi voru viðskeytin -ic og -ous notuð til að aðgreina málma með hærri og lægri hleðslu. Járn(III)klóríð, $FeCl_3$, var þá kallað ferríklóríð og járn(II)klóríð, $FeCl_2$, gekk undir nafninu ferróklóríð. Þótt vísindasamfélagið hafi að mestu leyti horfið frá þessari nafnagift er hún enn notuð í sumum iðngreinum. Til dæmis má stundum sjá heitið „stannous fluoride“ á tannkremstúpum. Það vísar til formúlunnar SnF_2, sem réttara er að nefna tin(II)flúoríð. Hitt flúoríð tins er SnF_4, sem áður var kallað „stannic fluoride“ en nefnist nú tin(IV)flúoríð.

Jónahýdröt

Jónaefni sem innihalda vatnssameindir sem óaðskiljanlegan hluta af kristalbyggingu sinni kallast hýdröt. Heiti jónahýdrats er myndað með því að bæta orði við heiti vatnsfirrta (óvatnaða) efnasambandsins, orði sem gefur til kynna fjölda vatnssameinda sem fylgja hverri formúlueiningu efnisins. Viðbótarorðið hefst á grísku forskeyti sem táknar fjölda vatnssameinda (sjá töflu 2.10) og endar á „hýdrat“. Til dæmis er vatnsfirrta efnasambandið kopar(II)súlfat einnig til sem hýdrat sem inniheldur fimm vatnssameindir og nefnist kopar(II)súlfatpentahýdrat. Þvottasódi er almennt heiti yfir hýdrat natríumkarbónats sem inniheldur 10 vatnssameindir; kerfisbundna heitið er natríumkarbónatdekahýdrat.

Formúlur fyrir jónahýdröt eru skrifaðar með því að bæta við punkti í miðri línu, stuðli sem táknar fjölda vatnssameinda og loks formúlu vatns. Dæmin tvö sem nefnd voru í fyrri málsgrein eru táknuð með formúlunum

$$\text{copper(II) sulfate pentahydrate } CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$$

$$\text{sodium carbonate decahydrate } Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$$

Forskeyti í nafnakerfi

Tafla 2.10

Number	Forskeyti	Number	Forskeyti
1 (stundum sleppt)	mónó-	6	hexa-
2	di-	7	hepta-
3	trí-	8	okta-
4	tetra-	9	nóna-
5	penta-	10	deka-

SÝNIDÆMI 2.13

Nafngiftir jónaefna

Nefndu eftirfarandi jónaefni

(a) Fe_2S_3

(b) CuSe

(c) GaN

(d) $MgSO_4 \cdot 7H_2O$

(e) $Ti_2(SO_4)_3$

Lausn

Anjónirnar í þessum efnasamböndum hafa fasta neikvæða hleðslu (S^{2-}, Se^{2-}, N^{3-} og SO_4^{2-}), og efnasamböndin verða að vera hlutlaus. Þar sem heildarfjöldi jákvæðra hleðslna í hverju efnasambandi verður að vera jafn heildarfjölda neikvæðra hleðslna, hljóta jákvæðu jónirnar að vera Fe^{3+}, Cu^{2+}, Ga^{3+}, Mg^{2+} og Ti^{3+}. Þessar hleðslur eru notaðar í heitum málmjónanna: SO_4^{2-}),

(a) járn(III)súlfíð

(b) kopar(II)selaníð

(c) gallíum(III)nítríð

(d) magnesíumsúlfatheptahýdrat

(e) títan(III)súlfat

Prófaðu þig

Skrifaðu formúlur eftirfarandi jónaefna:

(a) króm(III)fosfíð

(b) kvikasilfur(II)súlfíð

(c) mangan(II)fosfat

(d) kopar(I)oxíð

(e) járn(III)klóríðtvíhýdrat

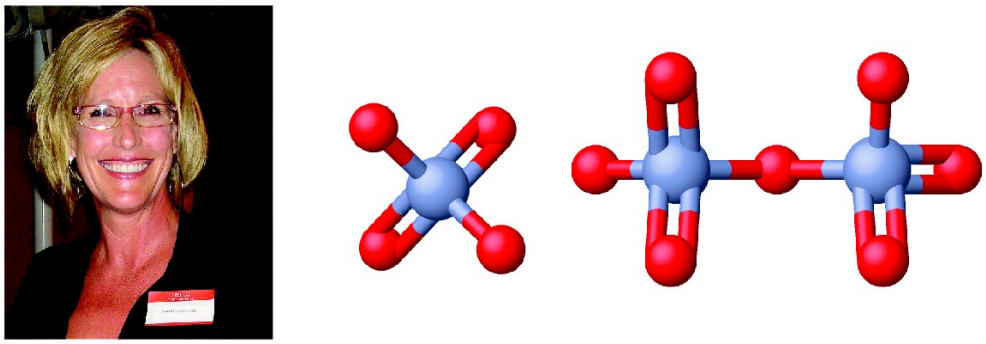
SVAR:

(a) CrP; (b) HgS; (c) $Mn_3(PO_4)_2$; (d) Cu_2O; (e) $FeCl_3 \cdot 2H_2O$

EFNAFRÆÐI Í DAGLEGU LÍFI

Erin Brockovich og krómmengun

Snemma á tíunda áratug 20. aldar uppgötvaði Erin Brockovich, skjalavörður á lögmannsstofu (mynd 2.32), að óvenju margir íbúar smábæjarins Hinckley í Kaliforníu þjáðust af alvarlegum sjúkdómum. Rannsóknir hennar leiddu á endanum í ljós að sjúkdómana mátti rekja til grunnvatns sem hafði mengast af Cr(VI) sem fyrirtækið Pacific Gas & Electric (PG&E) notaði til að hindra tæringu í jarðgasleiðslu þar í grennd. Eins og kemur fram í kvikmyndinni Erin Brockovich (sem Julia Roberts hlaut Óskarsverðlaun fyrir) stefndu Erin og lögmaðurinn Edward Masry PG&E árið 1993 fyrir að menga vatnið við Hinckley. Sættirnar sem þau náðu fram árið 1996 hljóðuðu upp á 333 milljónir bandaríkjadala og voru hæsta upphæð sem fram að því hafði fengist fyrir hópmálsókn í Bandaríkjunum.



(a) (b)

Mynd 2.32 (a) Erin Brockovich komst að því að Cr(VI), sem PG&E notaði, hafði mengað vatnsból Hinckley í Kaliforníu. (b) Cr(VI)-jónin er oft til staðar í vatni sem fjölatóma jónirnar krómat (til vinstri) og díkrómat (til hægri). CrO_4^{2-} $Cr_2O_7^{2-}$

Krómsambönd eru mikið notuð í iðnaði, til dæmis við krómhúðun, í litagerð, sem rotvarnarefni og til að koma í veg fyrir tæringu í vatni kæliturna, eins og átti sér stað nálægt Hinckley. Í umhverfinu er króm aðallega til í formi Cr(III) eða Cr(VI). Cr(III), sem er innihaldsefni í mörgum vítamín- og fæðubótarefnum, myndar efnasambönd sem eru lítt leysanleg í vatni og hafa litla eiturvirkni. En Cr(VI) er mun eitraðra og myndar efnasambönd sem eru nokkuð leysanleg í vatni. Útsetning fyrir litlu magni af Cr(VI) getur leitt til skemmda á öndunar-, meltingar- og ónæmiskerfum, auk nýrna, lifrar, blóðs og húðar.

Þrátt fyrir hreinsunaraðgerðir er mengun grunnvatns af völdum Cr(VI) enn vandamál í Hinckley og víðar um heim. Rannsókn sem Environmental Working Group gerði árið 2010 leiddi í ljós að af 35 bandarískum borgum sem voru prófaðar voru 31 með hærra magn af Cr(VI) í kranavatni en lýðheilsumarkmið Umhverfisstofnunar Kaliforníu (California Environmental Protection Agency) sem er 0,02 hlutar af hverjum milljarði.

Sameindaefni (samgild efnasambönd)

Tengieiginleikar ólífrænna sameindaefna eru frábrugðnir eiginleikum jónaefna og þau eru einnig nefnd eftir öðru kerfi. Hleðslur katjóna og anjóna ráða hlutföllum þeirra í jónaefnum, þannig að nægilegt er að tilgreina heiti jónanna til að ákvarða efnaformúlur. Þar sem samgild tengi leyfa hins vegar mikinn breytileika í hlutföllum frumeinda í sameind, verða heiti sameindaefna að tilgreina þessi hlutföll sérstaklega.

Efnasambönd úr tveimur frumefnum

Þegar tvö málmleysingjafrumefni mynda sameindaefni eru oft nokkur hlutföll möguleg. Til dæmis geta kolefni og súrefni myndað efnasamböndin CO og CO_2. Þar sem þetta eru ólík efni með mismunandi eiginleika geta þau ekki bæði borið sama heiti (þau geta ekki bæði kallast kolefnisoxíð). Til að leysa þetta notum við nafnakerfi sem svipar nokkuð til þess sem notað er fyrir jónaefni, en með viðbættum forskeytum til að tilgreina fjölda frumeinda hvers frumefnis. Heiti þess frumefnis sem er málmkenndara (það sem er lengra til vinstri og/eða neðar í lotukerfinu) kemur fyrst, og þar á eftir kemur heiti þess frumefnis sem er lengra til hægri og/eða ofar í lotukerfinu, með endingunni breytt í viðskeytið –íð. Fjöldi frumeinda hvers frumefnis er tilgreindur með grísku forskeytunum sem sýnd eru í töflu 2.10.

Þegar aðeins ein frumeind af fyrra frumefninu er til staðar er forskeytinu mónó- venjulega sleppt úr þeim hluta. Þannig nefnist CO kolefnismónoxíð og CO_2 kallast kolefnisdíoxíð. Þegar tveir sérhljóðar lenda saman er endasérhljóðanum í gríska forskeytinu stundum sleppt í daglegu máli, en IUPAC-reglurnar heimila þetta aðeins fyrir tvöfalda o-ið í mónóoxíð, sem ritað er rétt sem mónoxíð. Fyrir nafnakerfisæfingarnar í þessari bók geta nemendur valið að fylgja hvorri aðferðinni sem er. Nokkur önnur dæmi eru sýnd í töflu 2.11.
Heiti nokkurra sameindaefna úr tveimur frumefnum

Tafla 2.11

Efnasamband	Heiti	Efnasamband	Heiti
SO_2	brennisteinsdíoxíð	BCl_3	bórtríklóríð
SO_3	brennisteinstríoxíð	SF_6	brennisteinshexaflúoríð
NO_2	köfnunarefnisdíoxíð	PF_5	fosfórpentaflúoríð
N_2O_4	tvíköfnunarefnistetraoxíð	P_4O_{10}	tetrafosfórdekaoxíð
N_2O_5	tvíköfnunarefnispentaoxíð	IF_7	joðheptaflúoríð

Þú munt rekast á nokkur algeng heiti eftir því sem þú heldur áfram námi þínu í efnafræði. Til dæmis, þótt NO sé oft kallað nituroxíð, er rétt heiti þess köfnunarefnismónoxíð. Á sama hátt er N_2O þekkt sem hláturgas þó að reglur okkar segðu fyrir um heitið tvíköfnunarefnismónoxíð. (Og H_2O er venjulega kallað vatn, en ekki dívetnismónoxíð.) Þú ættir að leggja á minnið algeng heiti efnasambanda jafnóðum og þú rekst á þau.

SÝNIDÆMI 2.14

Nafngiftir samgildra efnasambanda

Nefndu eftirfarandi samgild efnasambönd:

(a) SF_6

(b) N_2O_3

(c) Cl_2O_7

(d) P_4O_6

Lausn

Þar sem þessi efnasambönd samanstanda eingöngu af málmleysingjum notum við forskeyti til að tilgreina fjölda frumeinda hvers frumefnis:

(a) brennisteinshexaflúoríð

(b) tvíköfnunarefnistríoxíð

(c) tvíklórheptoxíð

(d) tetrafosfórhexoxíð

Prófaðu þig

Skrifaðu formúlur eftirfarandi efnasambanda:

(a) fosfórpentaklóríð

(b) tvíköfnunarefnismónoxíð

(c) joðheptaflúoríð

(d) kolefnistetraklóríð

SVAR:

(a) PCl_5; (b) N_2O; (c) IF_7; (d) CCl_4

TENGILL Á NÁMSEFNI

Eftirfarandi vefsíða býður upp á æfingar í að nefna efnasambönd og skrifa efnaformúlur. Hægt er að velja tvíefnisjónaefni, jónaefni með fjölatóma jónum og jónaefni með breytilegri hleðslu, auk sameindaefna.

Tvíefnissýrur

Sum efnasambönd sem innihalda vetni tilheyra mikilvægum flokki efna sem kallast sýrur. Efnafræði þessara efnasambanda er skoðuð nánar í síðari köflum þessarar bókar. Í bili nægir þó að taka fram að margar sýrur losa vetnisjónir, H^+, þegar þær leysast upp í vatni. Til að tákna þennan sérstaka efnafræðilega eiginleika fær blanda vatns og sýru nafn sem dregið er af nafni efnasambandsins. Ef efnasambandið er tvíefnissýra (samanstendur af vetni og einu öðru málmleysingjafrumefni):

1. Notaðu rót heitis málmleysingjans og myndaðu viðeigandi sýruheiti, oft með „vetnis-“ sem fyrri lið.
2. Bættu við „sýra“ eða viðeigandi íslensku sýruviðskeyti.
3. Notaðu hefðbundin íslensk sýruheiti þar sem þau eru föst í málinu.

Til dæmis kallast gasið HCl vetnisklóríð, en þegar það er leyst upp í vatni kallast lausnin saltsýra. Mörg önnur dæmi um þetta nafnakerfi eru sýnd í töflu 2.12.
Nöfn nokkurra einfaldra sýra

Tafla 2.12

Nafn lofttegundar	Nafn sýru
HF(*g*), vetnisflúoríð	HF(*aq*), vetnisflúorsýra
HCl(*g*), vetnisklóríð	HCl(*aq*), saltsýra
HBr(*g*), vetnisbrómíð	HBr(*aq*), vetnisbrómsýra
HI(*g*), vetnisjoðíð	HI(*aq*), vetnisjoðsýra
H_2S(*g*), vetnissúlfíð	H_2S(*aq*), brennisteinsvetnissýra

Súrefnissýrur

Mörg efnasambönd sem innihalda þrjú eða fleiri frumefni (eins og lífræn efnasambönd eða samhæfingarsambönd) lúta sérstökum nafnareglum sem þú munt læra síðar. Við munum þó stuttlega ræða mikilvæg efnasambönd sem kallast súrefnissýrur. Þetta eru efnasambönd sem innihalda vetni, súrefni og að minnsta kosti eitt annað frumefni, og eru tengd á þann hátt að þau gefa efnasambandinu sýrueiginleika (þú munt læra nánar um þetta í síðari kafla). Dæmigerðar súrefnissýrur samanstanda af vetni sem tengist fjölatóma jón sem inniheldur súrefni. Til að nefna súrefnissýrur:

1. Slepptu „vetni“
2. Byrjaðu á stofni heitis anjónarinnar
3. Skiptu endingunni –at út fyrir –sýra eða –ít út fyrir –sýrlingur
4. Notaðu hefðbundnar íslenskar undantekningar þar sem þær eiga við

Skoðum til dæmis H_2CO_3 (sem freistandi gæti verið að kalla „vetniskarbónat“). Til að nefna þetta rétt er „vetni“ sleppt og heiti karbónats er breytt í sýruheitið kolsýra. Önnur dæmi eru gefin í töflu 2.13. Það eru nokkrar undantekningar frá almennu nafnareglunni (t.d. er H_2SO_4

kölluð brennisteinssýra, en ekki súlfatsýra, og H_2SO_3 er brennisteinssýrlingur, en ekki súlfítsýrlingur).
Nöfn algengra súrefnissýra

Tafla 2.13

Efnaformúla	Nafn anjónar	Nafn sýru
$HC_2H_3O_2$	asetat	ediksýra
HNO_3	nítrat	saltpéturssýra
HNO_2	nítrít	saltpéturssýrlingur
$HClO_4$	perklórat	perklórsýra
H_2CO_3	karbónat	kolsýra
H_2SO_4	súlfat	brennisteinssýra
H_2SO_3	súlfít	brennisteinssýrlingur
H_3PO_4	fosfat	fosfórsýra

Lykilhugtök

aktíníð
innri hliðarmálmur í neðri röðinni af tveimur neðstu röðum lotukerfisins

alkalímálmur
frumefni í flokki 1

jarðalkalímálmur
frumefni í flokki 2

alfaeind (α-eind)
jákvætt hlaðin eind sem samanstendur af tveimur róteindum og tveimur nifteindum

anjón
neikvætt hlaðin frumeind eða sameind (inniheldur fleiri rafeindir en róteindir)

atómmassi
meðalmassi frumeinda frumefnis, gefinn upp í amu

atómmassaeining (amu)
(einnig samræmd atómmassaeining, u, eða Dalton, Da) massaeining sem jafngildir 1/12 af massa ^{12}C-frumeindar$\frac{1}{12}$

sætistala (Z)
fjöldi róteinda í kjarna frumeindar

tvíefnissýra
efnasamband sem inniheldur vetni og eitt annað frumefni, tengd á þann hátt að efnasambandið fær sýrueiginleika (getu til að losa H^+ jónir þegar það leysist upp í vatni)

tvíefni
efnasamband sem inniheldur tvö mismunandi frumefni

katjón
jákvætt hlaðin frumeind eða sameind (inniheldur færri rafeindir en róteindir)

kalkógen
frumefni í flokki 16

efnatákn
skammstöfun úr einum, tveimur eða þremur bókstöfum sem notuð er til að tákna frumefni eða frumeindir þess

samgilt tengi
aðdráttarkraftur milli kjarna frumeinda í sameind og rafeindapara milli frumeindanna

samgilt efnasamband
(einnig sameindaefni) efnasamband sem samanstendur af sameindum sem myndaðar eru úr frumeindum tveggja eða fleiri mismunandi frumefna

Dalton (Da)
önnur eining sem jafngildir atómmassaeiningu

atómkenning Daltons
safn frumforsendna sem settu fram grunneiginleika frumeinda

rafeind
neikvætt hlaðin öreind með tiltölulega lítinn massa, staðsett utan kjarnans

reynsluformúla
formúla sem sýnir samsetningu efnasambands sem einfaldasta heiltöluhlutfall frumeinda

grunneining hleðslu
(einnig kölluð frumhleðsla) jafngildir stærð hleðslu rafeindar (e) þar sem $e = 1{,}602 \times 10^{-19}$ C×

flokkur
lóðréttur dálkur í lotukerfinu

halógen
frumefni í flokki 17

hýdrat
efnasamband sem inniheldur eina eða fleiri vatnssameindir bundnar í kristöllum þess

óvirk gastegund
(einnig eðalgastegund) frumefni í flokki 18

innri hliðarmálmur
(einnig lantaníð eða aktíníð) frumefni í neðstu tveimur röðunum; ef það er í fyrri röðinni kallast það einnig lantaníð, en ef það er í seinni röðinni kallast það einnig aktíníð

jón
rafhlaðin frumeind eða sameind (inniheldur ójafnan fjölda róteinda og rafeinda)

jónatengi
rafstöðuaðdráttarkraftar milli gagnstætt hlaðinna jóna í jónaefni

jónaefni
efnasamband sem samanstendur af katjónum og anjónum sem sameinast í hlutföllum sem gefa af sér rafhlutlaust efni

ísómera
efnasambönd með sömu efnaformúlu en mismunandi byggingu

samsætur
frumeindir sem innihalda sama fjölda róteinda en mismunandi fjölda nifteinda

lantaníð
innri hliðarmálmur í efri röðinni af neðstu tveimur röðum lotukerfisins

lögmálið um fasta samsetningu
(einnig lögmálið um föst hlutföll) öll sýni af hreinu efnasambandi innihalda sömu frumefni í sömu massahlutföllum

lögmálið um föst hlutföll
(einnig lögmálið um fasta samsetningu) öll sýni af hreinu efnasambandi innihalda sömu frumefni í sömu massahlutföllum

lögmálið um margföld hlutföll
þegar tvö frumefni hvarfast og mynda fleiri en eitt efnasamband, hvarfast ákveðinn massi annars frumefnisins við massa hins frumefnisins í hlutfalli lítilla heiltalna

aðalflokksfrumefni
(einnig dæmigert frumefni) frumefni í flokkum 1, 2 og 13–18

massatala (A)
summa fjölda nifteinda og róteinda í kjarna frumeindar

málmur
frumefni sem er gljáandi, mótanlegt, seigt og leiðir vel varma og rafmagn

hálfmálmur
frumefni sem leiðir varma og rafmagn þokkalega vel og hefur suma eiginleika málma og suma eiginleika málmleysingja

sameindaefni
(einnig samgilt efnasamband) efnasamband sem samanstendur af sameindum sem myndaðar eru úr frumeindum tveggja eða fleiri mismunandi frumefna

sameindaformúla
formúla sem sýnir samsetningu sameindar í efnasambandi og gefur upp raunverulegan fjölda frumeinda hvers frumefnis í sameind efnasambandsins

einatóma jón
jón sem samanstendur af einni frumeind

nifteind
óhlaðin öreind sem er staðsett í kjarnanum

eðalgastegund
(einnig óvirk gastegund) frumefni í flokki 18

nafnakerfi
reglukerfi um nafngiftir viðfangsefna

málmleysingi
frumefni sem er matt og lélegur leiðari á varma og rafmagn

kjarni
massamikil, jákvætt hlaðin miðja frumeindar sem samanstendur af róteindum og nifteindum

súrefnissýra
efnasamband sem inniheldur vetni, súrefni og eitt annað frumefni, tengd á þann hátt að efnasambandið fær sýrueiginleika (getu til að losa H^+-jónir þegar það leysist upp í vatni)

oxóanjón
fjölatóma anjón sem samanstendur af miðjufrumeind tengdri súrefnisfrumeindum

lota
(einnig röð) lárétt röð í lotukerfinu

lotulögmál
eiginleikar frumefna eru lotubundið fall af sætistölu þeirra

lotukerfi
tafla yfir frumefnin þar sem frumefnum með svipaða efnafræðilega eiginleika er raðað nálægt hverju öðru

pniktógen
frumefni í flokki 15

fjölatóma jón
jón sem samanstendur af fleiri en einni frumeind

róteind
jákvætt hlaðin öreind í kjarnanum

dæmigert frumefni
(einnig aðalflokksfrumefni) frumefni í dálkum 1, 2 og 13–18

röð
(einnig lota) lárétt röð í lotukerfinu

rýmisísómera
efnasambönd þar sem afstæð stefna frumeindanna í rýminu er ólík

byggingarformúla
sýnir frumeindir í sameind og hvernig þær tengjast

byggingarísómera
annað tveggja efna sem hafa sömu sameindaformúlu en mismunandi eðlisfræðilega og efnafræðilega eiginleika af því að frumeindir þeirra tengjast á mismunandi hátt

hliðarmálmur
frumefni í flokkum 3–12 (nánar skilgreint, 3–11; sjá kafla um hliðarmálma og flókuefnafræði)

samræmd atómmassaeining (u)
önnur eining sem jafngildir atómmassaeiningu

Lykiljöfnur

$$\text{average mass} = \sum_{i} \left(\text{fractional abundance} \times \text{isotopic mass}\right)_i$$

Samantekt

2.1 Fyrstu hugmyndir atómkenningarinnar

Forn-Grikkir settu fram þá tilgátu að efni væri samsett úr afar smáum eindum sem kallast frumeindir. Dalton setti fram þá kenningu að hvert frumefni hefði sína einkennandi tegund frumeinda sem væri frábrugðin frumeindum allra annarra frumefna í eiginleikum. Hann taldi einnig að frumeindir mismunandi frumefna gætu sameinast í föstum, smáum heiltöluhlutföllum og myndað efnasambönd. Öll sýni af tilteknu efnasambandi hafa sömu hlutföll frumefna miðað við massa. Þegar tvö frumefni mynda mismunandi efnasambönd sameinast tiltekinn massi annars frumefnisins ákveðnum massa hins frumefnisins í smáu heiltöluhlutfalli. Við hvers kyns efnabreytingar verða frumeindir hvorki til né eyðast.

2.2 Þróun atómkenningarinnar

Þótt enginn hafi í raun séð inn í frumeind hafa tilraunir leitt margt í ljós um byggingu hennar. Bakskautsgeislarör Thomsons sýndi fram á að frumeindir innihalda smáar, neikvætt hlaðnar eindir sem kallast rafeindir. Millikan uppgötvaði að til er grundvallarrafhleðsla — hleðsla rafeindarinnar. Gullþynnutilraun Rutherfords sýndi að frumeindir hafa lítinn, þéttan og jákvætt hlaðinn kjarna; jákvætt hlöðnu eindirnar í kjarnanum kallast róteindir. Chadwick uppgötvaði að kjarninn inniheldur einnig óhlaðnar eindir sem kallast nifteindir. Soddy sýndi fram á að frumeindir sama frumefnis geta verið mismunandi að massa, og kallast þær samsætur.

2.3 Atómbygging og táknmál

Frumeind er samsett úr litlum, jákvætt hlöðnum kjarna sem er umlukinn rafeindum. Kjarninn inniheldur róteindir og nifteindir, og er þvermál hans um það bil 100.000 sinnum minna en þvermál frumeindarinnar. Massi einnar frumeindar er venjulega gefinn upp í atómmassaeiningum (amu) og kallast atómmassi. Ein atómmassaeining (amu) skilgreinist sem nákvæmlega 1/12 af massa ^{12}C-frumeindar og jafngildir $1{,}6605 \times 10^{-24}$ g.

$$\frac{1}{12}$$

$$\times$$

Róteindir eru tiltölulega þungar eindir með hleðsluna 1+ og massann 1,0073 amu. Nifteindir eru tiltölulega þungar eindir án hleðslu og með massann 1,0087 amu. Rafeindir eru léttar eindir með hleðsluna 1− og massann 0,00055 amu. Fjöldi róteinda í kjarnanum kallast sætistala (Z) og er sá eiginleiki sem ákvarðar hvaða frumefni frumeindin tilheyrir. Samtala fjölda róteinda og nifteinda í kjarnanum kallast massatala og er hún, þegar hún er gefin upp í amu, um það bil jöfn massa frumeindarinnar. Frumeind er óhlaðin þegar hún inniheldur jafn margar rafeindir og róteindir.

Samsætur frumefnis eru frumeindir með sömu sætistölu en mismunandi massatölu; samsætur frumefnis eru því aðeins frábrugðnar hver annarri hvað varðar fjölda nifteinda í kjarnanum. Þegar frumefni sem fyrirfinnst í náttúrunni er samsett úr nokkrum samsætum er atómmassi frumefnisins meðaltal af massa þeirra samsætna. Efnatákn auðkenna frumeindir í efni og eru þau einnar, tveggja eða þriggja stafa skammstafanir fyrir frumeindirnar.

2.4 Efnaformúlur

Sameindaformúla notar efnatákn og lágvísa til að gefa upp nákvæman fjölda hverrar tegundar frumeinda í sameind eða efnasambandi. Reynsluformúla sýnir einfaldasta heiltöluhlutfall frumeinda í efnasambandi. Byggingarformúla sýnir hvernig frumeindirnar tengjast í sameindinni. Kúlu- og stafalíkön og rúmfyllingarlíkön sýna rúmfræðilega uppröðun frumeinda í sameind. Ísómerur eru efnasambönd með sömu sameindaformúlu en mismunandi uppröðun frumeinda.

2.5 Lotukerfið

Uppgötvun á reglubundinni endurtekningu svipaðra eiginleika meðal frumefna leiddi til mótunar lotukerfisins, þar sem frumefnunum er raðað eftir vaxandi sætistölu í raðir sem kallast lotur og dálka sem kallast flokkar. Frumefni í sama flokki lotukerfisins hafa svipaða efnafræðilega eiginleika. Frumefnum má skipta í málma, hálfmálma og málmleysingja, eða í aðalflokksfrumefni, hliðarmálma og innri hliðarmálma. Flokkar eru tölusettir frá 1 til 18 frá vinstri til hægri. Frumefnin í flokki 1 kallast alkalímálmar; þau í flokki 2 eru jarðalkalímálmar; þau í flokki 15 eru pniktógen; þau í flokki 16 eru kalkógen; þau í flokki 17 eru halógenar; og þau í flokki 18 eru eðalgastegundir.

2.6 Jóna- og sameindaefni

Málmar (sérstaklega þeir í flokkum 1 og 2) hafa tilhneigingu til að tapa þeim fjölda rafeinda sem skilur þá eftir með sama fjölda rafeinda og næstu eðalgastegund á undan í lotukerfinu, og myndast við það jákvætt hlaðin jón. Á sama hátt geta málmleysingjar (einkum þeir í flokkum 16 og 17, og í minna mæli þeir í flokki 15) tekið til sín þann fjölda rafeinda sem þarf til að frumeindirnar fái sama fjölda rafeinda og næstu eðalgastegund á eftir í lotukerfinu. Málmleysingjar hafa því tilhneigingu til að mynda neikvætt hlaðnar jónir. Jákvætt hlaðnar jónir kallast katjónir og neikvætt hlaðnar jónir kallast anjónir. Jónir geta ýmist verið einatóma (innihalda aðeins eina frumeind) eða fjölatóma (innihalda fleiri en eina frumeind).

Efnasambönd sem innihalda jónir kallast jónaefni og myndast þau yfirleitt úr málmum og málmleysingjum. Efnasambönd sem innihalda ekki jónir heldur eru gerð úr frumeindum sem eru bundnar þétt saman í sameindir (óhlaðnir hópar frumeinda sem hegða sér sem ein heild) kallast sameindaefni eða samgild efnasambönd. Sameindaefni myndast venjulega úr tveimur málmleysingjum.

2.7 Nafnakerfi efna

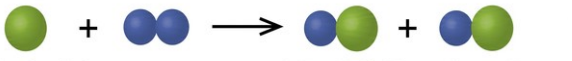
Efnafræðingar nota nafnakerfisreglur til að gefa efnasamböndum skýr heiti. Jónaefni og sameindaefni eru nefnd með nokkuð ólíkum aðferðum. Jónaefni úr tveimur frumefnum eru venjulega gerð úr málmi og málmleysingja. Nafn málmsins er ritað fyrst og þar á eftir kemur nafn málmleysingjans með endingunni breyttri í -íð. Til dæmis kallast K_2O kalíumoxíð. Ef málmurinn getur myndað jónir með mismunandi hleðslu er rómverskri tölu í sviga skeytt aftan við nafn málmsins til að tilgreina hleðsluna. Þannig er $FeCl_2$ járn(II)klóríð og $FeCl_3$ járn(III)klóríð. Sum efnasambönd innihalda fjölatóma jónir, og ætti að læra heiti algengustu fjölatóma jónanna utan að. Sameindaefni geta myndað efnasambönd með mismunandi hlutföllum frumefna sinna, og því eru forskeyti notuð til að tilgreina fjölda frumeinda hvers frumefnis í sameind efnasambandsins. Dæmi um þetta eru SF_6, brennisteinshexaflúoríð, og N_2O_4, tvíköfnunarefnistetraoxíð. Sýrur eru mikilvægur flokkur efnasambanda sem innihalda vetni og lúta sérstökum nafnakerfisreglum. Tvíefnissýrur fá íslensk sýruheiti sem oft eru

mynduð með vetnis-; HCl(aq) er saltsýra. Súrefnissýrur eru nefndar með því að breyta endingu anjónsins (-at í -sýra og -ít í -sýrlingur); H_2CO_3 er kolsýra.

Æfingar

2.1 Fyrstu hugmyndir atómkenningarinnar

1. Á myndinni hér á eftir tákna grænu kúlurnar frumeindir ákveðins frumefnis. Fjólubláu kúlurnar tákna frumeindir annars frumefnis. Ef kúlur mismunandi frumefna snertast, eru þær hluti af einni einingu efnasambands. Efnabreytingin sem kúlurnar tákna gæti brotið í bág við eina af hugmyndum atómkenningar Daltons. Hverja þeirra?



2. Hvaða forsenda í kenningu Daltons er í samræmi við eftirfarandi athugun á massa hvarfefna og myndefna? Þegar 100 grömm af föstu kalsíumkarbónati eru hituð, myndast 44 grömm af koldíoxíði og 56 grömm af kalsíumoxíði.

3. Tilgreindu þá forsendu í kenningu Daltons sem eftirfarandi athuganir brjóta í bág við: 59,95% af einu sýni af títandíoxíði er títan; 60,10% af öðru sýni af títandíoxíði er títan.

4. Sýni af efnasamböndum X, Y og Z eru greind og niðurstöðurnar sýndar hér.

Efnasamband	Lýsing	Massi kolefnis	Massi vetnis
X	tær, litlaus vökvi með sterkri lykt	1.776 g	0.148 g
Y	tær, litlaus vökvi með sterkri lykt	1.974 g	0.329 g
Z	tær, litlaus vökvi með sterkri lykt	7.812 g	0.651 g

Eru þessi gögn dæmi um lögmálið um föst hlutföll, lögmálið um margföld hlutföll, hvorugt eða bæði? Hvað segja þessi gögn þér um efnasambönd X, Y og Z?

2.2 Þróun atómkenningarinnar

5. Tilvist samsæta brýtur í bág við eina af upprunalegu hugmyndunum í atómkenningu Daltons. Hverja þeirra?

6. Hvernig eru rafeindir og róteindir líkar? Hvernig eru þær ólíkar?

7. Hvernig eru róteindir og nifteindir líkar? Hvernig eru þær ólíkar?

8. Spáðu fyrir um og prófaðu hegðun α-einda sem skotið er á frumeind samkvæmt rúsínukökulíkaninu.

(a) Spáðu fyrir um ferla α-einda sem skotið er á frumeindir með byggingu samkvæmt rúsínukökulíkani Thomsons. Útskýrðu hvers vegna þú býst við að α-eindirnar fari eftir þessum ferlum.

(b) Ef α-eindum með meiri orku en þeim í (a) er skotið á rúsínukökufrumeindir, spáðu þá fyrir um hvernig ferlar þeirra verði frábrugðnir ferlum α-eindanna með minni orku. Útskýrðu rökhugsun þína.

(c) Prófaðu nú spár þínar úr (a) og (b). Opnaðu hermunina fyrir Rutherford-dreifingu (Rutherford Scattering) og veldu flipann „Plum Pudding Atom“. Stilltu „Alpha Particles Energy“ á „min“ og veldu „show traces“. Smelltu á byssuna til að byrja að skjóta α-eindum. Er þetta í samræmi við spá þína úr (a)? Ef ekki, útskýrðu hvers vegna raunverulegi ferillinn er sá sem sýndur er í hermuninni. Smelltu á hlé-hnappinn eða „Reset All“. Stilltu „Alpha Particles Energy“ á „max“ og byrjaðu að skjóta α-eindum. Er þetta í samræmi við spá þína úr (b)? Ef ekki, útskýrðu áhrif aukinnar orku á raunverulegu ferlana eins og þeir birtast í hermuninni.

9. Spáðu fyrir um og prófaðu hegðun α-einda sem skotið er á frumeind samkvæmt Rutherford-líkaninu.

(a) Spáðu fyrir um ferla α-einda sem skotið er á frumeindir með byggingu samkvæmt frumeindalíkani Rutherfords. Útskýrðu hvers vegna þú býst við að α-eindirnar fari eftir þessum ferlum.

(b) Ef α-eindum með meiri orku en þeim í lið (a) er skotið á Rutherford-frumeindir, spáðu þá fyrir um hvernig ferlar þeirra verði frábrugðnir ferlum α-eindanna með minni orku. Útskýrðu rökhugsun þína.

(c) Spáðu fyrir um hvernig ferlar α-eindanna verða frábrugðnir ef þeim er skotið á Rutherford-frumeindir annarra frumefna en gulls. Hvaða þáttur telur þú að valdi þessum mun á ferlum og hvers vegna?

(d) Prófaðu nú tilgátur þínar úr liðum (a), (b) og (c). Opnaðu hermunina fyrir Rutherford-dreifingu (Rutherford Scattering) og veldu flipann „Rutherford Atom“. Vegna kvarða hermunarinnar er best að byrja á litlum kjarna. Veldu því „20“ fyrir bæði róteindir og nifteindir, „min“ fyrir orku, sýndu ferla (show traces) og byrjaðu síðan að skjóta α-eindum. Stemmir þetta við tilgátu þína úr lið (a)? Ef ekki, útskýrðu hvers vegna raunverulegi ferillinn er sá sem sýndur er í hermuninni. Gerðu hlé eða endurstilltu, stilltu orkuna á „max“ og byrjaðu að skjóta α-eindum. Stemmir þetta við tilgátu þína úr lið (b)? Ef ekki, útskýrðu áhrif aukinnar orku á raunverulega ferilinn eins og hann birtist í hermuninni. Gerðu hlé eða endurstilltu, veldu „40“ fyrir bæði róteindir og nifteindir, „min“ fyrir orku, sýndu ferla og skjóttu. Stemmir þetta við tilgátu þína úr lið (c)? Ef ekki, útskýrðu hvers vegna raunverulegi ferillinn er sá sem sýndur er í hermuninni. Endurtaktu þetta með meiri fjölda róteinda og nifteinda. Hvaða alhæfingu getur þú gert varðandi tegund frumeindar og áhrif á feril α-einda? Vertu skýr og nákvæmur.

2.3 Bygging frumeinda og táknmál

10. Á hvaða hátt eru samsætur tiltekins frumefnis alltaf ólíkar? Á hvaða hátt eru þær alltaf eins?

11. Skrifaðu táknið fyrir hverja af eftirfarandi jónum:

(a) jónin með 1+ hleðslu, sætistöluna 55 og massatöluna 133
(b) jónin með 54 rafeindir, 53 róteindir og 74 nifteindir
(c) jónin með sætistöluna 15, massatöluna 31 og hleðsluna 3−
(d) jónin með 24 rafeindir, 30 nifteindir og 3+ hleðslu

12. Skrifaðu táknið fyrir hverja af eftirfarandi jónum:

(a) jónin með 3+ hleðslu, 28 rafeindir og massatöluna 71
(b) jónin með 36 rafeindir, 35 róteindir og 45 nifteindir
(c) jónin með 86 rafeindir, 142 nifteindir og 4+ hleðslu
(d) jónin með 2+ hleðslu, sætistöluna 38 og massatöluna 87

13. Opnaðu hermunina „Build an Atom“ og smelltu á frumeindartáknið.

(a) Veldu eitt af fyrstu 10 frumefnunum sem þú vilt smíða og tilgreindu efnatákn þess.
(b) Dragðu róteindir, nifteindir og rafeindir á frumeindasniðmátið til að búa til frumeind af frumefninu þínu. Tilgreindu fjölda róteinda, nifteinda og rafeinda í frumeindinni, auk nettóhleðslu og massatölu.

(c) Smelltu á „Net Charge“ og „Mass Number“, farðu yfir svörin þín við (b) og leiðréttu ef þörf krefur.
(d) Spáðu fyrir um hvort frumeindin þín verði stöðug eða óstöðug. Rökstuddu svarið.
(e) Hakaðu í reitinn „Stable/Unstable“. Var svarið þitt við (d) rétt? Ef ekki, spáðu þá fyrst fyrir um hvað þú getur gert til að gera frumeindina stöðuga, framkvæmdu það síðan og athugaðu hvort það virki. Útskýrðu rökhugsun þína.

14. Opnaðu hermunina „Build an Atom“.

(a) Dragðu róteindir, nifteindir og rafeindir á frumeindasniðmátið til að búa til hlutlausa frumeind af súrefni-16 og tilgreindu tákn samsætunnar fyrir þessa frumeind.
(b) Bættu nú við tveimur rafeindum í viðbót til að mynda jón og skrifaðu táknið fyrir jónina sem þú hefur búið til.

15. Opnaðu hermunina „Build an Atom“.

(a) Dragðu róteindir, nifteindir og rafeindir yfir á frumeindasniðmátið til að búa til hlutlausa frumeind af litíum-6 og skrifaðu samsætutáknið fyrir þessa frumeind.
(b) Fjarlægðu nú eina rafeind til að mynda jón og skrifaðu táknið fyrir jónina sem þú hefur búið til.

16. Ákvarðaðu fjölda róteinda, nifteinda og rafeinda í eftirfarandi samsætum sem notaðar eru við sjúkdómsgreiningar:

(a) sætistala 9, massatala 18, hleðsla 1−

(b) sætistala 43, massatala 99, hleðsla 7+
(c) sætistala 53, massatala 131, hleðsla 1–
(d) sætistala 81, massatala 201, hleðsla 1+
(e) Nefndu frumefnin í liðum (a), (b), (c) og (d).

17. Eftirfarandi eru eiginleikar samsæta tveggja frumefna sem eru nauðsynleg í mataræði okkar. Ákvarðaðu fjölda róteinda, nifteinda og rafeinda í hverri um sig og nefndu þær.

(a) sætistala 26, massatala 58, hleðsla 2+
(b) sætistala 53, massatala 127, hleðsla 1–

18. Gefðu upp fjölda róteinda, rafeinda og nifteinda í hlutlausum frumeindum eftirfarandi samsæta:

(a) $^{10}_{5}\mathrm{B}$
(b) $^{199}_{80}\mathrm{Hg}$
(c) $^{63}_{29}\mathrm{Cu}$
(d) $^{13}_{6}\mathrm{C}$
(e) $^{77}_{34}\mathrm{Se}$

19. Gefðu upp fjölda róteinda, rafeinda og nifteinda í hlutlausum frumeindum eftirfarandi samsæta:

(a) $^{7}_{3}\mathrm{Li}$
(b) $^{125}_{52}\mathrm{Te}$
(c) $^{109}_{47}\mathrm{Ag}$
(d) $^{15}_{7}\mathrm{N}$
(e) $^{31}_{15}\mathrm{P}$

20. Smelltu á tengilinn og veldu flipann „Mix Isotopes“, feldu reitina „Percent Composition“ og „Average Atomic Mass“ og veldu síðan frumefnið bór.

(a) Skrifaðu tákn þeirra samsæta bórs sem koma fyrir í náttúrunni í verulegu magni.
(b) Spáðu fyrir um hlutfallslegt magn (prósentur) þessara bórsamsæta í náttúrunni. Útskýrðu rökin að baki valinu.
(c) Bættu samsætum við í svarta reitinn til að búa til blöndu sem passar við spá þína í (b). Þú getur dregið samsætur úr hólfum þeirra eða smellt á „More“ og fært sleðana á viðeigandi magn.
(d) Birtu reitina „Percent Composition“ og „Average Atomic Mass“. Hversu vel passar blandan þín við spána? Ef þörf krefur skaltu stilla magn samsætanna svo það passi við spá þína.
(e) Veldu „Nature’s“ blöndu af samsætum og berðu hana saman við spá þína. Hversu vel passar spáin við náttúrulegu blönduna? Útskýrðu. Ef þörf krefur skaltu stilla magnið þitt svo það passi sem best við „Nature’s“ magnið.

21. Endurtaktu æfingu 2.20 með því að nota frumefni sem hefur þrjár náttúrulegar samsætur.

22. Frumefni hefur eftirfarandi náttúrulega algengni og samsætumassa: 90,92% algengni með 19,99 amu, 0,26% algengni með 20,99 amu og 8,82% algengni með 21,99 amu. Reiknaðu meðalatómmassa þessa frumefnis.

23. Meðalatómmassar sem IUPAC gefur upp byggjast á rannsóknum á niðurstöðum tilrauna. Bróm hefur tvær samsætur, ^{79}Br og ^{81}Br, en massar þeirra (78,9183 og 80,9163 amu, í þessari röð) og algengni (50,69% og 49,31%, í þessari röð) voru ákvarðaðir í fyrri tilraunum. Reiknaðu meðalatómmassa bróms á grundvelli þessara tilrauna.

24. Breytileiki í meðalatómmassa getur komið fram hjá frumefnum sem fengin eru úr mismunandi uppsprettum. Litíum er dæmi um þetta. Samsætusamsetning litíums úr náttúrulegum steindum er 7,5% ^{6}Li og 92,5% ^{7}Li, sem hafa massann 6,01512 amu og 7,01600 amu, í þessari röð. Verslunarheimild litíums, endurunnin úr hergagnaheimild, var 3,75% ^{6}Li (og afgangurinn ^{7}Li). Reiknaðu meðalatómmassa fyrir hvora þessara tveggja uppspretta.

25. Meðalatómmassi sumra frumefna getur verið breytilegur, allt eftir uppruna málmgrýtis þeirra. Náttúrulegt bór samanstendur af tveimur samsætum með nákvæmlega þekktum massa (^{10}B, 10,0129 amu og ^{11}B, 11,00931 amu). Raunverulegur atómmassi bórs getur verið frá 10,807 til 10,819, eftir því hvort steindin kemur frá Tyrklandi eða Bandaríkjunum. Reiknaðu hlutfallslegt algengi sem leiðir til þessara tveggja gilda á meðalatómmassa bórs frá þessum tveimur löndum.

26. Hlutfall algengis ^{18}O: ^{16}O í sumum loftsteinum er hærra en það sem notað er til að reikna meðalatómmassa súrefnis á jörðinni. Er meðalatómmassi súrefnis í þessum loftsteinum meiri, minni eða jafn mikill og meðalmassi jarðneskrar súrefnisfrumeindar?

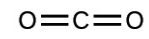
2.4 Efnaformúlur

27. Útskýrðu hvers vegna táknið fyrir súrefnisfrumeind og formúlan fyrir sameind súrefnis eru ólík.

28. Útskýrðu hvers vegna táknið fyrir frumefnið brennistein og formúlan fyrir sameind brennisteins eru ólík.

29. Skrifaðu sameinda- og reynsluformúlur eftirfarandi efnasambanda:

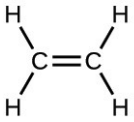
(a)



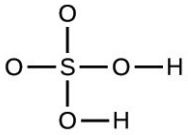
(b)



(c)

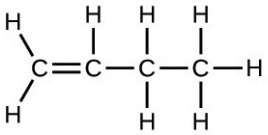


(d)

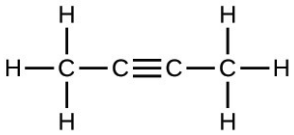


30. Skrifaðu sameinda- og reynsluformúlur eftirfarandi efnasambanda:

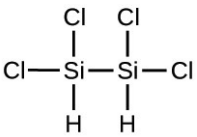
(a)



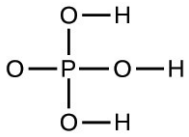
(b)



(c)



(d)



31. Ákvarðaðu reynsluformúlur eftirfarandi efnasambanda:

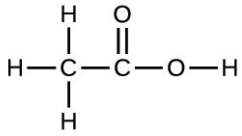
(a) caffeine, $C_8H_{10}N_4O_2$
(b) sucrose, $C_{12}H_{22}O_{11}$
(c) hydrogen peroxide, H_2O_2
(d) glucose, $C_6H_{12}O_6$
(e) ascorbic acid (vitamin C), $C_6H_8O_6$

32. Ákvarðaðu reynsluformúlur eftirfarandi efnasambanda:

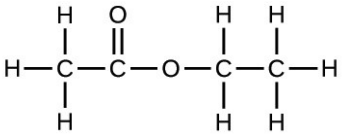
(a) acetic acid, $C_2H_4O_2$
(b) citric acid, $C_6H_8O_7$
(c) hydrazine, N_2H_4
(d) nicotine, $C_{10}H_{14}N_2$
(e) butane, C_4H_{10}

33. Skrifaðu reynsluformúlur eftirfarandi efnasambanda:

(a)



(b)



34. Opnaðu hermunina „Build a Molecule“ og veldu flipann „Larger Molecules“. Veldu viðeigandi „Kit“ frumeindar til að smíða sameind með tveimur kolefnis- og sex vetnisfrumeindum. Dragðu frumeindir inn í svæðið fyrir ofan „Kit“ til að mynda sameind. Nafn birtist þegar þú hefur búið til raunverulega sameind sem til er (jafnvel þótt það sé ekki sú sem þú stefndir að). Þú getur notað skæratólið til að aðskilja frumeindir ef þú vilt breyta tengingunum. Smelltu á „3D“ til að skoða sameindina og athugaðu bæði rúmfyllingarlíkanið og kúlu- og stafalíkanið.

(a) Teiknaðu byggingarformúlu þessarar sameindar og tilgreindu nafn hennar.
(b) Getur þú raðað þessum frumeindum á einhvern hátt til að mynda annað efnasamband?

35. Notaðu hermunina Build a Molecule til að endurtaka æfingu 2.34, en smíðaðu sameind með tveimur kolefnisfrumeindum, sex vetnisfrumeindum og einni súrefnisfrumeind.

(a) Teiknaðu byggingarformúlu þessarar sameindar og tilgreindu nafn hennar.
(b) Getur þú raðað þessum frumeindum þannig að þær myndi aðra sameind? Ef svo er, teiknaðu byggingarformúlu hennar og tilgreindu nafn hennar.
(c) Að hvaða leyti eru sameindirnar sem teiknaðar voru í (a) og (b) eins? Hvernig eru þær ólíkar? Hvað kallast þær (hvers konar samband er á milli þessara sameinda, ekki nöfn þeirra)?

36. Notaðu hermunina „Build a Molecule“ til að endurtaka æfingu 2.34, en búðu til sameind með þremur kolefnum, sjö vetnum og einu klóri.

(a) Teiknaðu byggingarformúlu þessarar sameindar og tilgreindu nafn hennar.
(b) Getur þú raðað þessum frumeindum þannig að þær myndi aðra sameind? Ef svo er, teiknaðu byggingarformúlu hennar og tilgreindu nafn hennar.
(c) Að hvaða leyti eru sameindirnar sem teiknaðar voru í (a) og (b) eins? Hvernig eru þær ólíkar? Hvað kallast þær (hvers konar samband er á milli þessara sameinda, ekki nöfn þeirra)?

2.5 Lotukerfið

37. Notaðu lotukerfið til að flokka hvert eftirfarandi frumefna sem málm eða málmleysingja, og flokkaðu þau síðan nánar sem aðalflokksfrumefni, hliðarmálm eða innri hliðarmálm:

(a) úran
(b) bróm
(c) strontíum
(d) neon
(e) gull
(f) ameríkín
(g) ródín
(h) brennisteinn
(i) kolefni
(j) kalíum

38. Notaðu lotukerfið til að flokka hvert eftirfarandi frumefna sem málm eða málmleysingja, og flokkaðu þau síðan nánar sem aðalflokksfrumefni, hliðarmálm eða innri hliðarmálm:

(a) kóbalt
(b) evrópín
(c) joð
(d) indín
(e) litíum
(f) súrefni
(g) kadmíum

(h) terbíum
(i) reníum

39. Notaðu lotukerfið til að finna léttasta frumefnið í hverjum af eftirfarandi flokkum:

(a) eðalgös
(b) jarðalkalímálmar
(c) alkalímálmar
(d) kalkógenar

40. Notaðu lotukerfið til að finna þyngsta frumefnið í hverjum af eftirfarandi flokkum:

(a) alkalímálmar
(b) kalkógenar
(c) eðalgös
(d) jarðalkalímálmar

41. Notaðu lotukerfið til að gefa upp nafn og efnatákn hvers af eftirfarandi frumefnum:

(a) eðalgasið í sömu lotu og germaníum
(b) jarðalkalímálmurinn í sömu lotu og selen
(c) halógenið í sömu lotu og litíum
(d) kalkógenið í sömu lotu og kadmíum

42. Notaðu lotukerfið til að gefa upp nafn og efnatákn hvers af eftirfarandi frumefnum:

(a) halógenið í sömu lotu og alkalímálmurinn með 11 róteindir
(b) jarðalkalímálmurinn í sömu lotu og hlutlausa eðalgasið með 18 rafeindir
(c) eðalgasið í sömu lotu og samsæta með 30 nifteindir og 25 róteindir
(d) eðalgasið í sömu lotu og gull

43. Skrifaðu tákn fyrir hverja af eftirfarandi hlutlausum samsætum. Tilgreindu sætistölu og massatölu fyrir hverja þeirra.

(a) alkalímálmurinn með 11 róteindir og massatöluna 23
(b) eðalgasið með 75 nifteindir í kjarnanum og 54 rafeindir í hlutlausri frumeind
(c) samsætan með 33 róteindir og 40 nifteindir í kjarnanum
(d) jarðalkalímálmurinn með 88 rafeindir og 138 nifteindir

44. Skrifaðu tákn fyrir hverja af eftirfarandi hlutlausum samsætum. Tilgreindu sætistölu og massatölu fyrir hverja þeirra.

(a) kalkógenið með massatöluna 125
(b) halógenið þar sem langlífasta samsætan er geislavirk
(c) eðalgasið, sem notað er í lýsingu, með 10 rafeindir og 10 nifteindir
(d) léttasti alkalímálmurinn með þrjár nifteindir

2.6 Jóna- og sameindaefni

45. Notaðu lotukerfið til að spá fyrir um hvort eftirfarandi klóríð séu jónaefni eða sameindaefni: KCl, NCl_3, ICl, $MgCl_2$, PCl_5 og CCl_4.

46. Notaðu lotukerfið til að spá fyrir um hvort eftirfarandi klóríð séu jónaefni eða sameindaefni: $SiCl_4$, PCl_3, $CaCl_2$, CsCl, $CuCl_2$ og $CrCl_3$.

47. Fyrir hvert af eftirfarandi efnasamböndum skaltu tilgreina hvort það sé jónaefni eða sameindaefni. Ef það er jónaefni skaltu skrifa tákn þeirra jóna sem mynda það:

(a) NF_3
(b) BaO
(c) $(NH_4)_2CO_3$
(d) $Sr(H_2PO_4)_2$
(e) IBr
(f) Na_2O

48. Fyrir hvert af eftirfarandi efnasamböndum skaltu tilgreina hvort það sé jónaefni eða sameindaefni, og ef það er jónaefni skaltu skrifa tákn þeirra jóna sem mynda það:

(a) $KClO_4$
(b) $Mg(C_2H_3O_2)_2$
(c) H_2S
(d) Ag_2S
(e) N_2Cl_4
(f) $Co(NO_3)_2$

49. Fyrir hvert af eftirfarandi jónapörum skal skrifa formúlu efnasambandsins sem þau mynda:

(a) Ca^{2+}, S^{2-}
(b)

$$NH_4^{+},$$

$$SO_4^{2-}$$

(c) Al^{3+}, Br^{-}
(d) Na^{+}, HPO_4^{2-}
(e) Mg^{2+}, PO_4^{3-}

50. Fyrir hvert af eftirfarandi jónapörum skal skrifa formúlu efnasambandsins sem þau mynda:

(a) K^{+}, O^{2-}
(b)

$$NH_4^{+},$$

$$PO_4^{3-}$$

(c) Al^{3+}, O^{2-}

(d) Na^{+}, CO_3^{2-}

(e) Ba^{2+}, PO_4^{3-}

2.7 Nafnakerfi efna

51. Nefndu eftirfarandi efnasambönd:

(a) CsCl
(b) BaO
(c) K_2S
(d) $BeCl_2$
(e) HBr
(f) AlF_3

52. Nefndu eftirfarandi efnasambönd:

(a) NaF
(b) Rb_2O
(c) BCl_3
(d) H_2Se
(e) P_4O_6
(f) ICl_3

53. Skrifaðu formúlur eftirfarandi efnasambanda:

(a) rúbidíumbromíð
(b) magnesíumselenið
(c) natríumoxíð
(d) kalsíumklóríð
(e) vetnisflúoríð
(f) gallíumfosfíð
(g) álbromíð
(h) ammóníumsúlfat

54. Skrifaðu formúlur eftirfarandi efnasambanda:

(a) litíumkarbónat
(b) natríumperklórat
(c) baríumhýdroxíð
(d) ammóníumkarbónat
(e) brennisteinssýra
(f) kalsíumasetat
(g) magnesíumfosfat
(h) natríumsúlfít

55. Skrifaðu formúlur eftirfarandi efnasambanda:

(a) klórdíoxíð
(b) tvíköfnunarefnistetraoxíð
(c) kalíumfosfíð
(d) silfursúlfíð
(e) álflúoríðþríhýdrat
(f) kísildíoxíð

56. Skrifaðu formúlur eftirfarandi efnasambanda:

(a) baríumklóríð
(b) magnesíumnítríð
(c) brennisteinsdíoxíð
(d) köfnunarefnisþríklóríð
(e) tvíköfnunarefnisþríoxíð
(f) tin(IV)klóríð

57. Hvert eftirfarandi efnasambanda inniheldur málm sem getur haft fleiri en eina jónahleðslu. Nefndu þessi efnasambönd:

(a) Cr_2O_3
(b) $FeCl_2$
(c) CrO_3
(d) $TiCl_4$
(e) $CoCl_2 \cdot 6H_2O$
(f) MoS_2

58. Hvert eftirfarandi efnasambanda inniheldur málm sem getur haft fleiri en eina jónahleðslu. Nefndu þessi efnasambönd:

(a) $NiCO_3$
(b) MoO_3
(c) $Co(NO_3)_2$
(d) V_2O_5
(e) MnO_2
(f) Fe_2O_3

59. Eftirfarandi jónaefni finnast í algengum heimilisvörum. Skrifaðu formúluna fyrir hvert efnasamband:

(a) kalíumfosfat
(b) kopar(II)súlfat
(c) kalsíumklóríð
(d) títan(IV)oxíð
(e) ammóníumnítrat
(f) natríumbísúlfat (almennt heiti á natríumvetnissúlfati)

60. Eftirfarandi jónaefni finnast í algengum heimilisvörum. Nefndu hvert efnasamband:

(a) $Ca(H_2PO_4)_2$

(b) $FeSO_4$
(c) $CaCO_3$
(d) MgO
(e) $NaNO_2$
(f) KI

61. Hver eru IUPAC-heiti eftirfarandi efnasambanda?

(a) mangantvíoxíð
(b) mercurous chloride (Hg_2Cl_2)
(c) ferric nitrate [$Fe(NO_3)_3$]
(d) títantetraklóríð
(e) cupric bromide ($CuBr_2$)

3. KAFLI

Samsetning efna og lausna



Mynd 3.1 Vatnið í sundlaug er flókin blanda efna þar sem halda þarf hlutföllum nákvæmlega réttum til að tryggja heilsu og vellíðan þeirra sem nota laugina. (mynd: breytt verk eftir Vic Brincat)

Yfirlit kaflans

- 3.1 Formúlumassi og mólhugtakið
- 3.2 Ákvörðun reynslu- og sameindaformúla
- 3.3 Mólstyrkur
- 3.4 Aðrar einingar fyrir styrk lausna

Inngangur

Sundlaugar hafa lengi verið vinsæl leið til afþreyingar, líkamsræktar og sjúkraþjálfunar. Þar sem óraunhæft er að fylla stórar laugar oft með fersku vatni er sundlaugavatn reglulega meðhöndlað með efnum til að koma í veg fyrir vöxt skaðlegra baktería og þörunga. Rétt viðhald sundlauga krefst þess að ýmsum efnasamböndum sé bætt við reglulega í nákvæmlega mældu magni. Til dæmis þarf að halda hlutfallslegu magni kalsíumjóna, Ca^{2+}, í vatninu innan

ákveðinna marka til að koma í veg fyrir ertingu í augum og forðast skemmdir á laugarkeri og lögnum. Til að viðhalda réttu kalsíummagni eru kalsíumkatjónir settar í vatnið í formi jónaefnis sem inniheldur einnig anjónir. Því er nauðsynlegt að þekkja bæði hlutfallslegt magn Ca^{2+} í efnasambandinu og rúmmál vatnsins í lauginni til að ná réttu kalsíummagni. Megindlegir þættir í samsetningu efna (eins og kalsíuminnihaldandi efnasambandsins) og blandna (eins og sundlaugavatnsins) eru viðfangsefni þessa kafla.

3.1 Formúlumassi og mólhugtakið

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- reikna formúlumassa fyrir samgild efni og jónaefni
- skilgreina efnismagnseininguna mól og stærðina sem henni tengist, Avogadrosartölu
- útskýra tengslin milli massa, mólfjölda og fjölda frumeinda eða sameinda og reikna hverja þessara stærða út frá hinum

Margir telja að nútímaefnafræði hafi hafist þegar vísindamenn fóru að rannsaka bæði megindlega og eigindlega þætti efnafræðinnar. Til dæmis var atómkenning Daltons tilraun til að útskýra niðurstöður mælinga sem gerðu honum kleift að reikna út hlutfallslegan massa frumefna sem sameinast í ýmis efnasambönd. Skilningur á tengslunum milli massa frumeinda og efnaformúla efnasambanda gerir okkur kleift að lýsa samsetningu efna á megindlegan hátt.

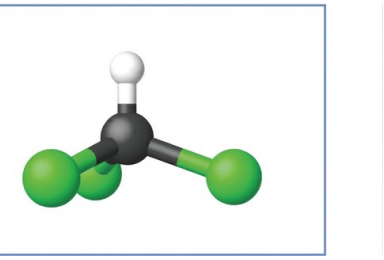
Formúlumassi

Í fyrri kafla þessarar bókar var fjallað um þróun atómmassaeiningarinnar, hugtakið meðalatómmassi og notkun efnaformúla til að sýna frumefnasamsetningu efna. Hægt er að útvíkka þessar hugmyndir til að reikna formúlumassa efnis með því að leggja saman meðalatómmassa allra frumeinda sem koma fyrir í formúlu þess.

Formúlumassi samgildra efna

Í samgildum efnum sýnir formúlan fjölda og tegundir frumeinda sem mynda eina sameind efnisins. Því má með réttu kalla formúlumassann sameindamassa. Tökum klóróform ($CHCl_3$) sem dæmi, en það er samgilt efni sem áður var notað sem svæfingarlyf við skurðaðgerðir en er nú aðallega notað við framleiðslu á tetraflúoretýleni, grunneiningu viðloðunarfríu fjölliðunnar Teflon. Sameindaformúla klóróforms sýnir að ein sameind inniheldur eina kolefnisfrumeind, eina vetnisfrumeind og þrjár klórfrumeindir. Meðalsameindamassi klóróformsameindar er því jafn summu meðalatómmassa þessara frumeinda. Mynd 3.2 sýnir útreikningana sem notaðir eru til að finna sameindamassa klóróforms, sem er 119,37 amu.

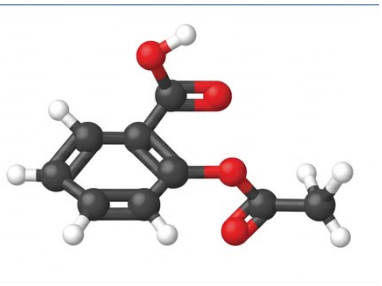
Frumefni	Fjöldi		Meðalatómmassi (amu)		Millisumma (amu)
C	1	×	12.01	=	12.01
H	1	×	1.008	=	1.008
Cl	3	×	35.45	=	106.35
				Sameindamassi	119.37



Meðalmassi klóróformsameindar, $CHCl_3$, er 119,37 amu, sem er summa meðalatómmassa allra frumeinda hennar. Líkanið sýnir sameindabyggingu klóróforms.

Á sama hátt er sameindamassi aspirínsameindar, $C_9H_8O_4$, summa atómmassa níu kolefnisfrumeinda, átta vetnisfrumeinda og fjögurra súrefnisfrumeinda, sem gerir 180,15 amu (mynd 3.3).

Frumefni	Fjöldi		Meðalatómmassi (amu)		Millisumma (amu)
C	9	×	12.01	=	108.09
H	8	×	1.008	=	8.064
O	4	×	16.00	=	64.00
				Sameindamassi	180.15



Mynd 3.3 Meðalmassi aspirínsameindar er 180,15 amu. Líkanið sýnir sameindabyggingu aspiríns, $C_9H_8O_4$.

DÆMI 3.1

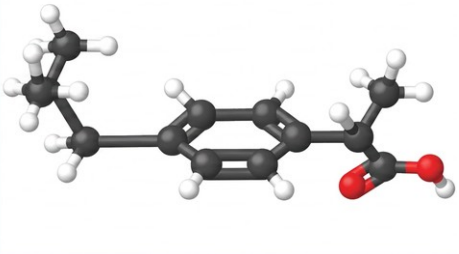
Útreikningur á sameindamassa samgilds efnasambands

Íbúprófen, $C_{13}H_{18}O_2$, er samgilt efni og virka efnið í nokkrum vinsælum verkjalyfjum sem fást án lyfseðils, svo sem Advil og Motrin. Hver er sameindamassi (amu) þessa efnis?

Lausn

Sameindir þessa efnis samanstanda af 13 kolefnisfrumeindum, 18 vetnisfrumeindum og 2 súrefnisfrumeindum. Ef aðferðinni sem lýst er hér að ofan er fylgt, er meðalsameindamassi þessa efnis því:

Frumefni	Fjöldi		Meðalatómmassi (amu)		Millisumma (amu)
C	13	×	12.01	=	156.13
H	18	×	1.008	=	18.144
O	2	×	16.00	=	32.00
				Sameindamassi	206.27



Prófaðu þig

Asetamínófen, $C_8H_9NO_2$, er samgilt efni og virka efnið í nokkrum vinsælum verkjalyfjum sem fást án lyfseðils, svo sem Tylenol. Hver er sameindamassi (amu) þessa efnis?

SVAR:

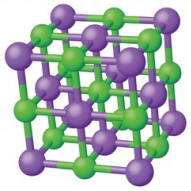
151,16 amu

Formúlumassi jónaefna

Jónaefni samanstanda af aðskildum katjónum og anjónum sem sameinast í hlutföllum sem gefa af sér rafhlutlaust efni. Formúlumassi jónaefnis er reiknaður á sama hátt og formúlumassi samgildra efna: með því að leggja saman meðalatómmassa allra frumeinda í formúlu efnisins. Hafa ber þó í huga að formúla jónaefnis táknar ekki samsetningu stakrar sameindar og því er ekki rétt að kalla hann „sameindamassa“.

Sem dæmi má nefna natríumklóríð, NaCl, sem er efnaheiti venjulegs matarsalts. Natríumklóríð er jónaefni sem samanstendur af natríumkatjónum, Na^+, og klóríðanjónum, Cl^-, í hlutfallinu 1:1. Formúlumassi þessa efnis er reiknaður sem 58,44 amu (sjá mynd 3.4).

Frumefni	Magn		Meðalatómmassi (amu)		Millisumma
Na	1	×	22.99	=	22.99
Cl	1	×	35.45	=	35.45
				Formúlumassi	58.44



Mynd 3.4 Matarsalt, NaCl, inniheldur fylki af natríum- og klóríðjónum í hlutfallinu 1:1. Formúlumassi þess er 58,44 amu.

Taka skal fram að meðalmassar hlutlausra natríum- og klórfrumeinda voru notaðir í þessum útreikningi, fremur en massar natríumkatjóna og klóríðanjóna. Þessi nálgun er fyllilega ásættanleg þegar formúlumassi jónaefnis er reiknaður. Þótt natríumkatjón hafi aðeins minni massa en natríumfrumeind (þar sem hana vantar rafeind), vegur það upp á móti að klóríðanjón hefur aðeins meiri massa en klórfrumeind (vegna viðbótarrafeindarinnar). Þar að auki er massi rafeindar hverfandi miðað við massa dæmigerðrar frumeindar. Jafnvel þegar massi stakrar jónar er reiknaður má almennt hunsa þær rafeindir sem vantar eða bætast við, þar sem framlag þeirra til heildarmassans er hverfandi og kemur aðeins fram í ómarktækum tölustöfum sem tapast þegar reiknaður massi er námundaður á réttan hátt. Fáu undantekningarnar frá þessari viðmiðun eru mjög léttar jónir sem eiga uppruna sinn í frumefnum með nákvæmlega þekktan atómmassa.

DÆMI 3.2

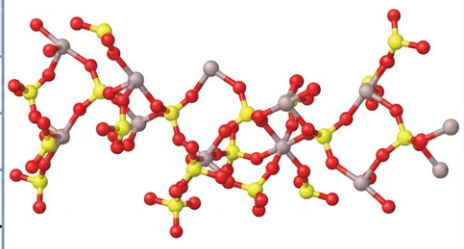
Útreikningur á formúlumassa jónaefnis

Álsúlfat, $Al_2(SO_4)_3$, er jónaefni sem notað er við pappírsframleiðslu og í ýmsum vatnshreinsunarferlum. Hver er formúlumassi (amu) þessa efnis?

Lausn

Formúla þessa efnis gefur til kynna að það innihaldi Al^{3+}- og SO_4^{2-}-jónir sem sameinast í hlutfallinu 2:3. Til að auðvelda útreikning á formúlumassa er gagnlegt að endurskrifa formúluna á einfaldara formi, $Al_2S_3O_{12}$. Með því að fylgja aðferðinni sem lýst er hér að ofan er formúlumassi efnisins reiknaður á eftirfarandi hátt:

Frumefni	Magn		Meðalatómmassi (u)		Hlutsumma (u)
Al	2	×	26.98	=	53.96
S	3	×	32.06	=	96.18
O	12	×	16.00	=	192.00
				Formúlamassi	342.14



Prófaðu þig

Kalsíumfosfat, $Ca_3(PO_4)_2$, er jónaefni og algengt kekkjavarnarefni sem bætt er í matvæli. Hver er formúlumassi (amu) kalsíumfosfats?

SVAR:

310,18 amu

Mólið

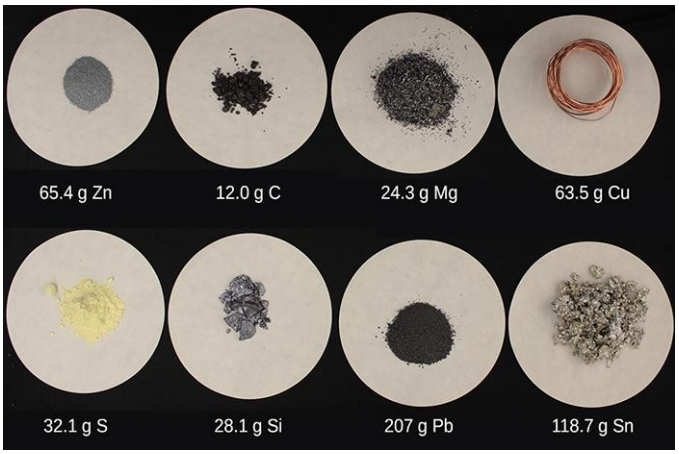
Auðkenni efnis ræðst ekki aðeins af því hvaða tegundir frumeinda eða jóna það inniheldur, heldur einnig af fjölda hverrar tegundar. Til dæmis eru vatn, H_2O, og vetnisperoxíð, H_2O_2, um margt lík þar sem sameindir beggja efna samanstanda af vetnis- og súrefnisfrumeindum. Hins vegar hefur vetnisperoxíð tvær súrefnisfrumeindir í hverri sameind, en vatn aðeins eina. Þess vegna sýna efnin tvö mjög ólíka eiginleika. Nú á dögum gera háþróuð mælitæki kleift að mæla þessa smásæju eiginleika beint. Upphaflega voru þeir þó leiddir út frá mælingum á stórsæjum eiginleikum (massa og rúmmáli stærri efnisskammta) með tiltölulega einföldum verkfærum á borð við vogir og mæliglös. Þessi tilraunanálgun krafðist þess að ný eining fyrir efnismagn væri tekin upp. Sú eining er mólið, sem er enn ómissandi í nútímaefnafræði.

Mólið er efnismagnseining, svipuð og kunnuglegar einingar á borð við par, tylft og grós. Það gefur til kynna ákveðinn fjölda frumeinda eða sameinda í efnissýni. Ein merking latneska orðsins „moles“ er „mikill massi“ eða „heild“, sem rímar vel við notkun þess sem heiti á þessari einingu. Mólið tengir saman stórsæjan eiginleika sem auðvelt er að mæla, það er heildarmassa, og afar mikilvægan grunneiginleika, fjölda frumeinda, sameinda og annarra einda. Eitt mól af efni er það magn sem inniheldur $6{,}02214076 \times 10^{23}$ stakar eindir (frumeindir eða sameindir). Þessi mikli fjöldi er grunnfasti sem kallast tala Avogadros (N_a) eða Avogadro-fastinn, til heiðurs ítalska vísindamanninum Amedeo Avogadro. Fastinn er réttilega gefinn upp með einingunni „á mól“; hentug námundun er $6{,}022 \times 10^{23}$/mól.

×

×

Í samræmi við skilgreiningu mólsins sem efnismagnseiningar inniheldur 1 mól af hvaða frumefni sem er sama fjölda frumeinda og 1 mól af öðru frumefni. Massi 1 móls af mismunandi frumefnum er hins vegar ólíkur, þar sem massi einstakra frumeinda er mjög ólíkur. Mólmassi frumefnis (eða efnasambands) er massi 1 móls af því efni í grömmum. Þessi eiginleiki er gefinn upp í einingunni grömm á mól (g/mól) (sjá mynd 3.5).



Mynd 3.5 Hvert sýni inniheldur 6,022 1023 frumeindir, það er 1,00 mól af frumeindum. Frá vinstri til hægri (efri röð): 65,4 g sink, 12,0 g kolefni, 24,3 g magnesíum og 63,5 g kopar. Frá vinstri til hægri (neðri röð): 32,1 g brennisteinn, 28,1 g kísill, 207 g blý og 118,7 g tin. (mynd: byggt á verki eftir Mark Ott) ×

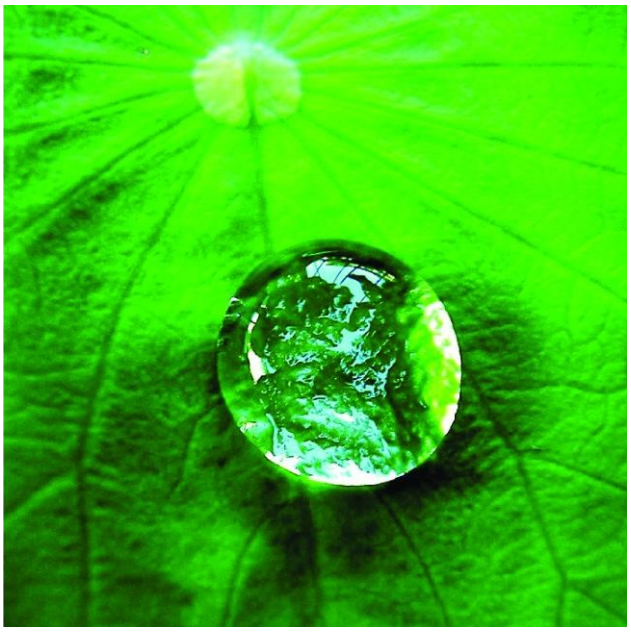
Mólmassi hvers efnis er tölulega jafngildur atómmassa þess eða formúlumassa í amu. Samkvæmt skilgreiningu á amu vegur ein ^{12}C-frumeind 12 amu (atómmassi hennar er 12 amu). Eitt mól af ^{12}C vegur 12 g (mólmassi þess er 12 g/mól). Þetta samband gildir um öll frumefni, þar sem atómmassi þeirra er mældur miðað við viðmiðunarefnið fyrir amu, ^{12}C. Ef þessi regla er útvíkkuð er mólmassi efnasambands í grömmum sömuleiðis tölulega jafngildur formúlumassa þess í amu (mynd 3.6).



Mynd 3.6 Hvert sýni inniheldur 6,02 1023 sameindir eða formúlueiningar, það er 1,00 mól af efnasambandinu eða frumefninu. Réttsælis frá efra vinstra horni: 130,2 g af C8H17OH (1-oktanól, formúlumassi 130,2 amu), 454,4 g af HgI2 (kvikasilfur(II)joðíð, formúlumassi 454,4 amu), 32,0 g af CH3OH (metanól, formúlumassi 32,0 amu) og 256,5 g af S8 (brennisteinn, formúlumassi 256,5 amu). (mynd: Sahar Atwa) ×

Frumefni	Meðalatómmassi (amu)	Mólmassi (g/mól)	Frumeindir/mól
C	12.01	12.01	6.022×10^{23}
H	1.008	1.008	6.022×10^{23}
O	16.00	16.00	6.022×10^{23}
Na	22.99	22.99	6.022×10^{23}
Cl	35.45	35.45	6.022×10^{23}

Þótt frumeindamassi og mólmassi séu tölulega jafngildir, ber að hafa í huga að þeir eru mjög ólíkir hvað varðar stærðargráðu, eins og mikill munur á stærðum viðkomandi eininga (amu gagnvart g) gefur til kynna. Til að átta sig á stærð mólsins má hugsa sér lítinn vatnsdropa sem vegur um 0,03 g (sjá mynd 3.7). Þótt þetta sé aðeins örlítið brot úr 1 móli af vatni (~18 g), inniheldur hann fleiri vatnssameindir en hægt er að gera sér í hugarlund. Ef sameindunum væri skipt jafnt á milli þeirra um það bil sjö milljarða manna sem byggja jörðina, myndi hver manneskja fá meira en 100 milljarða sameinda.



Mynd 3.7 Fjöldi sameinda í einum vatnsdropa er um það bil 100 milljörðum sinnum meiri en fjöldi fólks á jörðinni. (mynd: „tanakawho“/Wikimedia commons)

TENGILL Á NÁMSEFNI

Mól er notað í efnafræði til að tákna $6{,}022 \times 10^{23}$ af einhverju, en það getur reynst erfitt að gera sér í hugarlund svo stóra tölu. Horfðu á þetta myndband og svaraðu síðan „Hugsaðu“ spurningunum sem á eftir fylgja. Kynntu þér mólið nánar með því að skoða upplýsingarnar undir „Kafaðu dýpra“.×

Hægt er að nota venslin milli formúlumassa, mólsins og tölu Avogadros til að reikna út ýmsar stærðir sem lýsa samsetningu efna. Þetta er sýnt í næstu sýnidæmum.

DÆMI 3.3

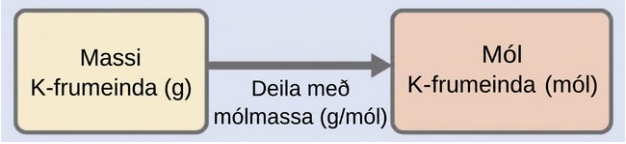
Útreikningur á mólum út frá grömmum fyrir frumefni

Samkvæmt næringarviðmiðum bandarísku landbúnaðarráðuneytisins er áætluð meðalþörf fyrir kalíum í fæðu 4,7 g. Hver er áætluð meðalþörf fyrir kalíum í mólum?

Lausn

Massi K er gefinn og beðið er um samsvarandi magn K í mólum. Ef litið er á lotukerfið er frumeindamassi K 39,10 amu og því er mólmassi þess 39,10 g/mól. Gefinn massi K (4,7 g) er aðeins meiri en einn tíundi af mólmassanum (39,10 g). Því væri raunhæft gróft mat á fjölda móla aðeins meira en 0,1 mól.

Hægt er að reikna mólfjölda efnis með því að deila massa þess (g) með mólmassa þess (g/mól):



Aðferðin með einingabrotum styður þessa stærðfræðilegu nálgun þar sem einingin „g“ styttist út og svarið fær einingunna „mól:“

$$4.7\,\text{g K}\left(\frac{\text{mol K}}{39.10\,\text{g K}}\right)=0.12\,\text{mol K}$$

Útreiknuð stærð (0,12 mól K) er í samræmi við grófa matið okkar, þar sem hún er aðeins stærri en 0,1 mól.

Prófaðu þig

Beryllíum er léttmálmur sem notaður er til að smíða gegnsæja röntgenglugga fyrir lækningatæki. Hversu mörg mól af Be eru í þunnri gluggaþynnu sem vegur 3,24 g?

SVAR:

0,360 mól

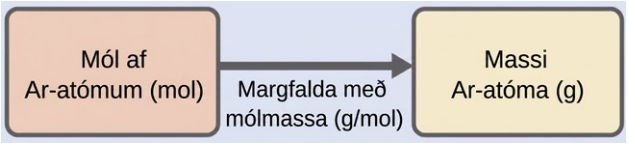
DÆMI 3.4

Útreikningur á grömmum út frá mólum fyrir frumefni

Einn lítri af lofti inniheldur $9,2 \times 10^{-4}$ mól af argoni. Hver er massi Ar í einum lítra af lofti? ×

Lausn

Gefinn er mólfjöldi Ar og nota þarf hann til að finna samsvarandi massa í grömmum. Þar sem magn Ar er minna en 1 mól verður massinn minni en massi 1 móls af Ar, sem er um það bil 40 g. Gefna magnið er um það bil einn þúsundasti (10^{-3}) úr móli og því ætti samsvarandi massi að vera um það bil einn þúsundasti af mólmassanum (~0,04 g):



Í þessu tilviki segir rökfræðin okkur (og aðferðin með einingabrotum styður það) að margfalda eigi gefið magn (mól) með mólmassanum (g/mól):

$$9.2 \times 10^{-4}\,\text{mol Ar}\left(\frac{39.95\,\text{g Ar}}{\text{mol Ar}}\right) = 0.037\,\text{g Ar}$$

Niðurstaðan er í samræmi við væntingar okkar, eða um 0,04 g af Ar.

Prófaðu þig

Hver er massi 2,561 móla af gulli?

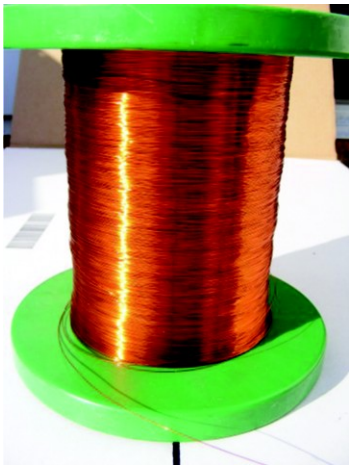
SVAR:

504.5 g

DÆMI 3.5

Fjöldi frumeinda leiddur út frá massa frumefnis

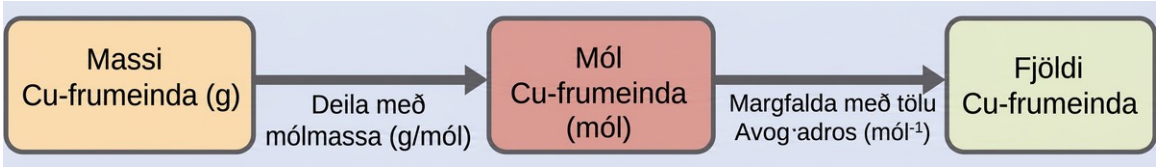
Kopar er oft notaður til að framleiða rafmagnsvíra (



Mynd 3.8 Koparvír samanstendur af gríðarlega mörgum Cu-frumeindum. (mynd: Emilian Robert Vicol)

Lausn

Fjölda Cu-frumeinda í vírnum má auðveldlega leiða út frá massa hans með tveggja skrefa útreikningi: fyrst er mólfjöldi Cu reiknaður og síðan er tala Avogadros (N_a) notuð til að breyta þessum mólfjölda í fjölda Cu-frumeinda:



Þar sem massi sýnisins (5,00 g) er aðeins minni en einn tíundi af massa 1 móls af Cu (~64 g), er raunhæft að áætla að fjöldi frumeinda í sýninu sé um það bil einn tíundi af N_a, eða um 10^{22} Cu-frumeindir. Tveggja skrefa útreikningur gefur eftirfarandi niðurstöðu:

$$5.00\,\text{g Cu}\left(\frac{\text{mol Cu}}{63.55\,\text{g Cu}}\right)\left(\frac{6.022\times10^{23}\,\text{Cu atoms}}{\text{mol Cu}}\right)=4.74\times10^{22}\,\text{Cu atoms}$$

Aðferðin með einingabrotum gefur æskilega styttingu eininga og útreiknuð niðurstaða er af stærðargráðunni 10^{22} eins og búist var við.

Prófaðu þig

Gullgrafari sem skolar gull í á safnar 15,00 g af hreinu gulli. Hversu margar Au-frumeindir eru í þessu magni af gulli?

SVAR:

4.586×10^{22} Au atoms

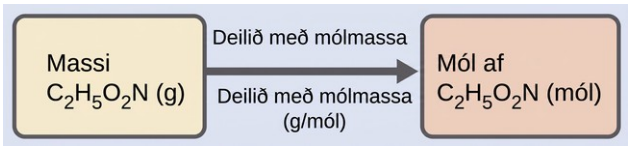
DÆMI 3.6

Útreikningur á mólum út frá grömmum fyrir efnasamband

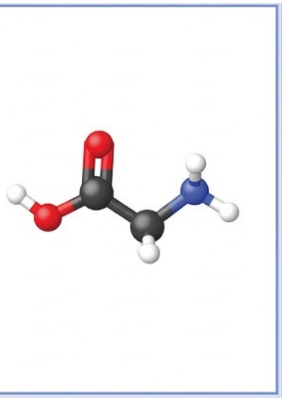
Líkami okkar framleiðir prótín úr amínósýrum. Ein þessara amínósýra er glýsín, sem hefur sameindaformúluna $C_2H_5O_2N$. Hversu mörg mól af glýsínsameindum eru í 28,35 g af glýsíni?

Lausn

Reiknaðu fjölda móla efnasambands út frá massa þess með sömu aðferð og notuð er fyrir frumefni í dæmi 3.3:



Til þessa útreiknings þarf mólmassa glýsíns, og hann er reiknaður á sama hátt og sameindamassi þess. Eitt mól af glýsíni, $C_2H_5O_2N$, inniheldur 2 mól af kolefni, 5 mól af vetni, 2 mól af súrefni og 1 mól af köfnunarefni:

Frumefni	Magn (mól frumefnis/mól efnasambands)		Mólmassi (g/mól frumefnis)		Millisamtala (g/mól efnasambands)	
C	2	×	12.01	=	24.02	
H	5	×	1.008	=	5.040	
O	2	×	16.00	=	32.00	
N	1	×	14.007	=	14.007	
Sameindamassi (g/mól efnasambands)					75.07	

Uppgefinn massi glýsíns (~28 g) er aðeins meiri en þriðjungur af mólmassanum (~75 g/mól). Því má búast við að útreiknuð niðurstaða verði aðeins meiri en þriðjungur úr móli (~0,33 mól). Ef massi efnasambandsins er deildur með mólmassa þess fæst:

$$28.35\,\text{g glycine}\left(\frac{\text{mol glycine}}{75.07\,\text{g glycine}}\right)=0.378\,\text{mol glycine}$$

Þessi niðurstaða er í samræmi við grófa matið.

Prófaðu þig

Hversu mörg mól af súkrósa, $C_{12}H_{22}O_{11}$, eru í 25 g sýni af súkrósa?

SVAR:

0,073 mól

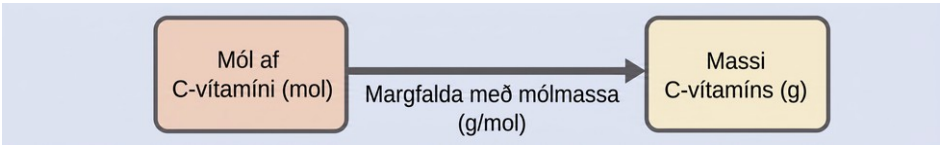
DÆMI 3.7

Útreikningur á grömmum út frá mólum efnasambands

C-vítamín er samgilt efni með sameindaformúluna $C_6H_8O_6$. Ráðlagður dagskammtur af C-vítamíni fyrir börn á aldrinum 4–8 ára er $1{,}42 \times 10^{-4}$ mól. Hver er massi þessa skammts í grömmum?×

Lausn

Líkt og með frumefni má reikna massa efnasambands út frá mólfjölda þess eins og hér er sýnt:



Mólmassi þessa efnis reiknast sem 176,124 g/mól. Uppgefinn mólfjöldi er mjög lítið brot úr móli (~10^{-4} eða einn tíuþúsundasti). Þess vegna er gert ráð fyrir að samsvarandi massi sé um það bil einn tíuþúsundasti af mólmassanum (~0,02 g). Þegar útreikningurinn er framkvæmdur fæst:

$$1.42 \times 10^{-4}\,\text{mol vitamin C}\left(\frac{176.124\,\text{g vitamin C}}{\text{mol vitamin C}}\right) = 0.0250\,\text{g vitamin C}$$

Þetta er í samræmi við vænta niðurstöðu.

Prófaðu þig

Hver er massi 0,443 móla af hýdrasíni, N_2H_4?

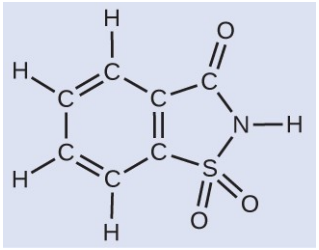
SVAR:

14.2 g

DÆMI 3.8

Að reikna fjölda frumeinda og sameinda út frá massa efnasambands

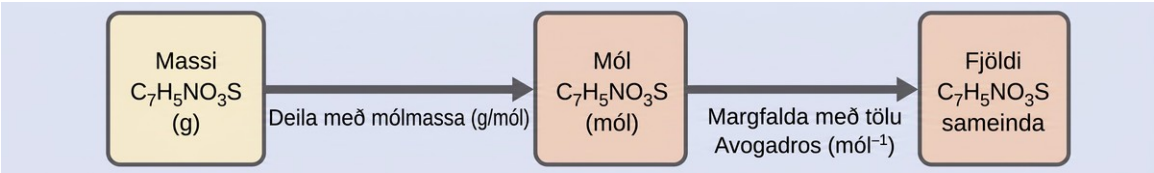
Pakki af gervisætuefni inniheldur 40,0 mg af sakkaríni ($C_7H_5NO_3S$), sem hefur byggingarformúluna:



Miðað við að mólmassi sakkaríns sé 183,18 g/mól, hversu margar sakkarínsameindir eru í 40,0 mg (0,0400 g) sýni af efninu? Hversu margar kolefnisfrumeindir eru í sama sýni?

Lausn

Fjöldi sameinda í tilteknum massa efnis er reiknaður með því að finna fyrst fjölda móla, eins og sýnt er í dæmi 3.6, og margfalda síðan með tölu Avogadros:



Með því að nota uppgefinn massa og mólmassa sakkaríns fæst:

$$0.0400\ \cancel{\text{g } C_7H_5NO_3S}\left(\frac{\cancel{\text{mol } C_7H_5NO_3S}}{183.18\ \cancel{\text{g } C_7H_5NO_3S}}\right)\left(\frac{6.022 \times 10^{23}\ C_7H_5NO_3S\ \text{molecules}}{1\ \cancel{\text{mol } C_7H_5NO_3S}}\right)$$
$$= 1.31 \times 10^{20}\ C_7H_5NO_3S\ \text{molecules}$$

Formúla efnisins sýnir að hver sameind inniheldur sjö kolefnisfrumeindir og því er fjöldi C-frumeinda í sýninu:

$$1.31 \times 10^{20}\,C_7H_5NO_3S\ \text{molecules}\left(\frac{7\,\text{C atoms}}{1\,C_7H_5NO_3S\ \text{molecule}}\right) = 9.17 \times 10^{20}\,\text{C atoms}$$

Prófaðu þig

Hversu margar C_4H_{10}-sameindir eru í 9,213 g af þessu efni? Hversu margar vetnisfrumeindir?

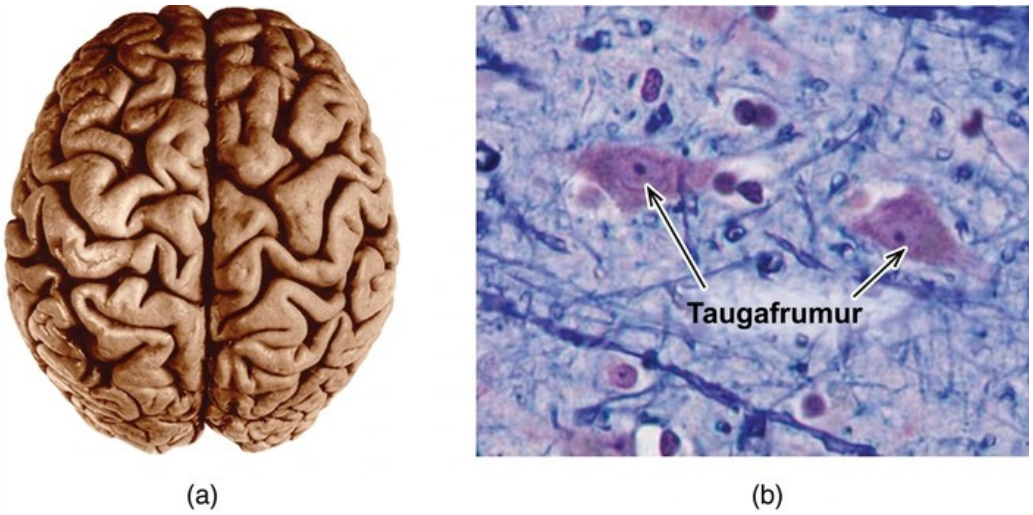
SVAR:

9.545×10^{22} molecules $C_4 H_{10}$; 9.545×10^{23} atoms H

HVERNIG VÍSINDAGREINAR TENGJAST

Talning taugaboðefnasameinda í heilanum

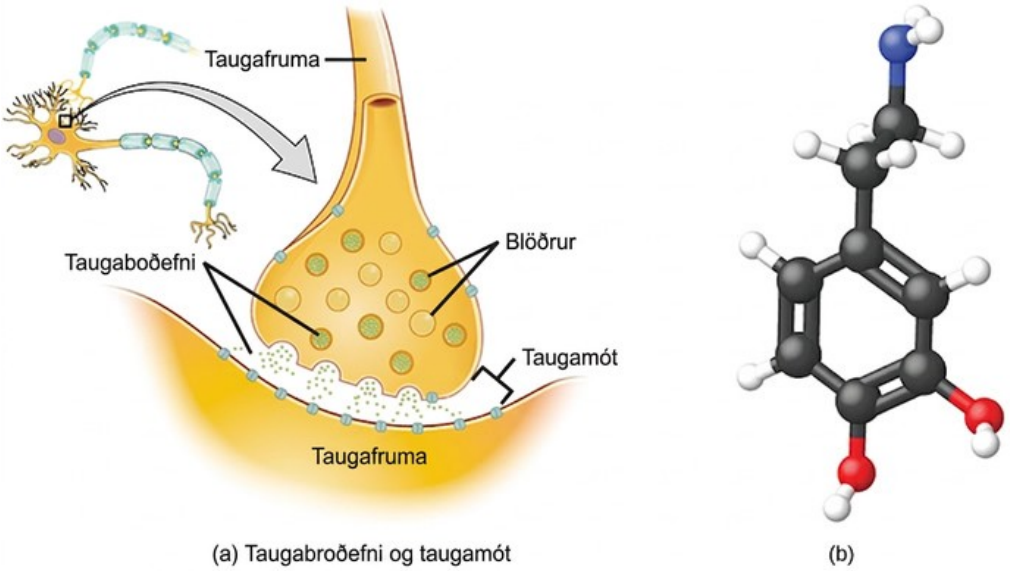
Heilinn er stjórnstöð miðtaugakerfisins (mynd 3.9). Hann sendir boð til og tekur við boðum frá vöðvum og öðrum innri líffærum til að vakta og stjórna starfsemi þeirra. Hann vinnur úr áreiti sem skynfærin nema til að stýra samskiptum við umheiminn. Þar að auki hýsir hann þau flóknu lífeðlisfræðilegu ferli sem skapa vitsmuni okkar og tilfinningar. Hið víðfeðma svið taugavísinda spannar alla þætti í byggingu og starfsemi miðtaugakerfisins, þar á meðal rannsóknir á líffæra- og lífeðlisfræði heilans. Miklar framfarir hafa orðið í heilarannsóknum á undanförnum áratugum. BRAIN-átakið, sem er bandarískt alríkisverkefni kynnt árið 2013, miðar að því að hraða og nýta þessar framfarir með samstilltu átaki ýmissa aðila úr iðnaði, akademíu og stjórnsýslu (nánari upplýsingar má finna á www.whitehouse.gov/share/brain-initiative).



Mynd 3.9 (a) Dæmigerður mannsheili vegur um 1,5 kg og tekur um það bil 1,1 L rúmmál. (b) Upplýsingar flytjast um heilavef og allt miðtaugakerfið með sérhæfðum frumum sem kallast taugafrumur (smásjármyndin sýnir frumur við 1600× stækkun).

Sérhæfðar frumur sem kallast taugafrumur flytja upplýsingar milli mismunandi hluta miðtaugakerfisins með raf- og efnaboðum. Efnaboð eiga sér stað á mótum mismunandi taugafrumna þegar önnur fruman losar sameindir sem kallast taugaboðefni. Þær dreifast yfir litla bilið milli frumnanna, sem kallast taugamót, og bindast yfirborði hinnar frumunnar. Þessar taugaboðefnasameindir eru geymdar í litlum frumulíffærum sem kallast seytibólur.

Þær renna saman við frumuhimnuna og opnast síðan til að losa innihald sitt þegar taugafruman fær viðeigandi áreiti. Þetta ferli kallast útfrumun (sjá mynd 3.10). Eitt taugaboðefni sem hefur verið rannsakað mjög ítarlega er dópamín, $C_8H_{11}NO_2$. Dópamín tekur þátt í ýmsum taugafræðilegum ferlum sem hafa áhrif á fjölbreytta mannlega hegðun. Truflanir í dópamínkerfum heilans liggja til grundvallar alvarlegum taugasjúkdómum á borð við Parkinsonsveiki og geðklofa.



Mynd 3.10 (a) Efnafræðileg boð berast frá taugafrumum til annarra frumna þegar taugaboðefnasameindir losna í litlar glufur (taugamót) milli frumnanna. (b) Dópamín, C8H11NO2, er taugaboðefni sem kemur við sögu í mörgum taugalíffræðilegum ferlum.

Einn mikilvægur þáttur í þeim flóknu ferlum sem tengjast dópamínboðum er fjöldi taugaboðefnasameinda sem losnar við útfrumun. Þar sem þessi fjöldi er lykilþáttur í því að ákvarða taugasvörun (og þar með hugsun og hegðun manna) er mikilvægt að vita hvernig hann breytist við ákveðið stýrt áreiti, svo sem lyfjagjöf. Einnig er mikilvægt að skilja hvaða verkun veldur breytingum á fjölda losaðra taugaboðefnasameinda, til dæmis truflun í útfrumun, breyting á fjölda seytibóla í taugafrumunni eða breyting á fjölda taugaboðefnasameinda í hverri seytibólu.

Nýlega hafa orðið verulegar framfarir í því að mæla beint fjölda dópamínsameinda sem geymdar eru í stökum seytibólum og það magn sem raunverulega losnar þegar seytibólan gengst undir útfrumun. Með því að nota smækkaða nema sem geta greint dópamínsameindir sértækt í mjög litlu magni hafa vísindamenn komist að því að seytibólur í ákveðinni tegund taugafrumna í músarheila innihalda að meðaltali 30.000 dópamínsameindir í hverri seytibólu (um 5×10^{-20} mól eða 50 zmól). Greining á þessum taugafrumum úr músum sem gengust undir ýmsar lyfjameðferðir sýnir verulegar breytingar á meðalfjölda dópamínsameinda í stökum seytibólum. Fjöldinn getur ýmist aukist eða minnkað um allt að þrefalt, allt eftir því hvaða lyf er notað. Þessar rannsóknir benda einnig til þess að ekki allt dópamínið í tiltekinni seytibólu losni við útfrumun. Það gefur til kynna að hugsanlega sé hægt að stjórna því hlutfalli sem losnar með lyfjameðferðum.5×10^{-20}

1

Omiatek, Donna M., Amanda J. Bressler, Ann-Sofie Cans, Anne M. Andrews, Michael L. Heien, and Andrew G. Ewing. “The Real Catecholamine Content of Secretory Vesicles in the CNS Revealed by Electrochemical Cytometry.” *Scientific Report* 3 (2013): 1447, accessed January 14, 2015, doi:10.1038/srep01447.

3.2 Ákvörðun reynslu- og sameindaformúla

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- reikna prósentusamsetningu efnis
- ákvarða reynsluformúlu efnis
- ákvarða sameindaformúlu efnis

Í fyrri kafla var fjallað um sambandið milli heildarmassa efnis og fjölda frumeinda eða sameinda sem það inniheldur (móla). Ef efnaformúla efnis er þekkt má ákvarða efnismagn þess (í mólum) út frá massa þess, og öfugt. En hvað ef efnaformúlan er óþekkt? Í þessum kafla verður sömu lögmálum beitt til að leiða út efnaformúlur óþekktra efna út frá tilraunamælingum á massa.

Prósentusamsetning

Frumefnasamsetning efnasambands skilgreinir efnafræðileg einkenni þess og efnaformúlur eru hnitmiðaðasta leiðin til að sýna þessa samsetningu. Þegar formúla efnasambands er óþekkt er mæling á massa hvers frumefnis í því oft fyrsta skrefið í að ákvarða formúluna með tilraunum. Niðurstöður þessara mælinga gera kleift að reikna prósentusamsetningu efnasambandsins, sem skilgreinist sem massaprósenta hvers frumefnis í því. Sem dæmi má taka gastegund sem samanstendur eingöngu af kolefni og vetni. Prósentusamsetningu þessa efnasambands mætti setja fram á eftirfarandi hátt:

$$\%\,\mathrm{H} = \frac{\text{mass H}}{\text{mass compound}} \times 100\,\%$$

$$\%\,\mathrm{C} = \frac{\text{mass C}}{\text{mass compound}} \times 100\,\%$$

Ef greining á 10,0 g sýni af þessu gasi sýndi að það innihéldi 2,5 g af H og 7,5 g af C, yrði prósentusamsetningin reiknuð sem 25% H og 75% C:

$$\%\,\mathrm{H} = \frac{2.5\,\text{g H}}{10.0\,\text{g compound}} \times 100\,\% = 25\,\%$$

$$\%\,\mathrm{C} = \frac{7.5\,\text{g C}}{10.0\,\text{g compound}} \times 100\,\% = 75\,\%$$

DÆMI 3.9

Útreikningur á prósentusamsetningu

Greining á 12,04 g sýni af fljótandi efnasambandi, sem samanstendur af kolefni, vetni og köfnunarefni, sýndi að það innihélt 7,34 g af C, 1,85 g af H og 2,85 g af N. Hver er prósentusamsetning þessa efnasambands?

Lausn

Til að reikna út prósentusamsetningu er mældum massa hvers frumefnis deilt með heildarmassa efnasambandsins og því síðan breytt í prósentu:

$$\%\,\mathrm{C} = \frac{7.34\ \mathrm{g\ C}}{12.04\ \mathrm{g\ compound}} \times 100\% = 61.0\%$$
$$\%\,\mathrm{H} = \frac{1.85\ \mathrm{g\ H}}{12.04\ \mathrm{g\ compound}} \times 100\% = 15.4\%$$
$$\%\,\mathrm{N} = \frac{2.85\ \mathrm{g\ N}}{12.04\ \mathrm{g\ compound}} \times 100\% = 23.7\%$$

Niðurstöður greiningarinnar sýna að efnasambandið er 61,0% C, 15,4% H og 23,7% N miðað við massa.

Prófaðu þig

Ákvarðað er að 24,81 g sýni af gastegund, sem inniheldur eingöngu kolefni, súrefni og klór, innihaldi 3,01 g af C, 4,00 g af O og 17,81 g af Cl. Hver er prósentusamsetning þessa efnasambands?

SVAR:

12,1% C, 16,1% O, 71,79% Cl

Ákvörðun prósentusamsetningar út frá sameinda- eða reynsluformúlum

Prósentusamsetning er einnig gagnleg til að meta hlutfallslegt magn tiltekins frumefnis í mismunandi efnasamböndum með þekktum formúlum. Sem dæmi má nefna algengar köfnunarefnisáburðartegundir: ammoníak (NH_3), ammóníumnítrat (NH_4NO_3) og þvagefni (CH_4N_2O). Köfnunarefni er virka frumefnið í landbúnaðarnotkun og því er massaprósenta köfnunarefnis í efnasambandinu hagnýtt og efnahagslegt atriði fyrir neytendur sem velja á milli þessara áburðartegunda. Fyrir slík not er auðvelt að leiða prósentusamsetningu efnasambands út frá formúlumassa þess og atómmassa þeirra frumefna sem það samanstendur af. Ein sameind af NH_3 inniheldur eina N-frumeind sem vegur 14,01 amu og þrjár H-frumeindir sem vega samtals (3 × 1,008 amu) = 3,024 amu. Formúlumassi ammoníaks er því (14,01 amu + 3,024 amu) = 17,03 amu og prósentusamsetning þess er: ×

$$\%\,\mathrm{N} = \frac{14.01\ \text{amu N}}{17.03\ \text{amu NH}_3} \times 100\,\% = 82.27\,\%$$
$$\%\,\mathrm{H} = \frac{3.024\ \text{amu H}}{17.03\ \text{amu NH}_3} \times 100\,\% = 17.76\,\%$$

Sömu nálgun má beita fyrir par sameinda, tylft sameinda, mól af sameindum og svo framvegis. Síðastnefnda magnið er hentugast og felur einfaldlega í sér notkun mólmassa í stað frumeinda- og formúlumassa, eins og sýnt er í dæmi 3.10. Svo lengi sem sameinda- eða reynsluformúla viðkomandi efnasambands er þekkt má leiða prósentusamsetninguna út frá atómmassa eða mólmassa frumefna efnasambandsins.

DÆMI 3.10

Ákvörðun prósentusamsetningar út frá sameindaformúlu

Aspirín er efnasamband með sameindaformúluna C9H8O4. Hver er prósentusamsetning þess?

Lausn

Til að reikna prósentusamsetninguna þarf massa C, H og O í þekktum massa af C9H8O4. Þægilegt er að miða við 1 mól af C9H8O4 og nota mólmassa þess (180,159 g/mól, ákvarðaðan út frá efnaformúlunni) til að reikna massaprósentu hvers frumefnis:

$$\%\,\mathrm{C} = \frac{9\ \text{mol C} \times \text{molar mass C}}{\text{molar mass } \mathrm{C_9H_8O_4}} \times 100 = \frac{9 \times 12.01\ \text{g/mol}}{180.159\ \text{g/mol}} \times 100 = \frac{108.09\ \text{g/mol}}{180.159\ \text{g/mol}} \times 100$$
$$\%\,\mathrm{C} = 60.00\,\%\,\mathrm{C}$$

$$\%\,\mathrm{H} = \frac{8\ \text{mol H} \times \text{molar mass H}}{\text{molar mass } \mathrm{C_9H_8O_4}} \times 100 = \frac{8 \times 1.008\ \text{g/mol}}{180.159\ \text{g/mol}} \times 100 = \frac{8.064\ \text{g/mol}}{180.159\ \text{g/mol}} \times 100$$
$$\%\,\mathrm{H} = 4.476\,\%\,\mathrm{H}$$

$$\%\,\mathrm{O} = \frac{4\ \text{mol O} \times \text{molar mass O}}{\text{molar mass } \mathrm{C_9H_8O_4}} \times 100 = \frac{4 \times 16.00\ \text{g/mol}}{180.159\ \text{g/mol}} \times 100 = \frac{64.00\ \text{g/mol}}{180.159\ \text{g/mol}} \times 100$$
$$\%\,\mathrm{O} = 35.52\,\%$$

Athugið að summa þessara prósentutalna er 100,00% þegar þær eru námundaðar á viðeigandi hátt.

Prófaðu þig

Hver er massaprósenta járns í efnasambandinu Fe2O3 með þremur marktækum tölustöfum?

SVAR:

69.9% Fe

Ákvörðun reynsluformúlna

Eins og áður hefur komið fram er algengasta aðferðin við að ákvarða efnaformúlu efnasambands sú að mæla fyrst massa þeirra frumefna sem það samanstendur af. Hafa ber þó í huga að efnaformúlur sýna hlutfallslegan fjölda frumeinda í efninu, en ekki massa þeirra. Því verður að nota öll tilraunagögn sem byggjast á massa til að leiða út samsvarandi fjölda frumeinda í efnasambandinu. Þetta er gert með því að nota mólmassa til að breyta massa hvers frumefnis í fjölda móla. Þetta mólmagn er síðan notað til að reikna út hlutföll í heilum tölum sem hægt er að nota til að leiða út reynsluformúlu efnisins. Skoðum sýni af efnasambandi sem reynist innihalda 1,71 g af C og 0,287 g af H. Samsvarandi fjöldi frumeinda (í mólum) er:

$$1.71\ \text{g C} \times \frac{1\ \text{mol C}}{12.01\ \text{g C}} = 0.142\ \text{mol C}$$
$$0.287\ \text{g H} \times \frac{1\ \text{mol H}}{1.008\ \text{g H}} = 0.284\ \text{mol H}$$

Þannig má tákna þetta efnasamband með formúlunni $C_{0,142}H_{0,284}$. Samkvæmt venju innihalda formúlur lágvísa í heilum tölum, sem hægt er að fá fram með því að deila hverjum lágvísi með minni lágvísinum:

$$\text{C}_{\frac{0.142}{0.142}}\text{H}_{\frac{0.284}{0.142}}\ \text{or}\ \text{CH}_2$$

(Munið að lágvísirinn „1“ er ekki skrifaður heldur er gert ráð fyrir honum ef engin önnur tala er til staðar.)

Reynsluformúla þessa efnasambands er því CH_2. Þetta kann einnig að vera sameindaformúla efnasambandsins, en þó þarf frekari upplýsingar til að skera úr um það (eins og fjallað er um síðar í þessum kafla).

Skoðum sem annað dæmi sýni af efnasambandi sem reynist innihalda 5,31 g af Cl og 8,40 g af O. Ef sömu aðferð er beitt fæst bráðabirgðareynsluformúlan:

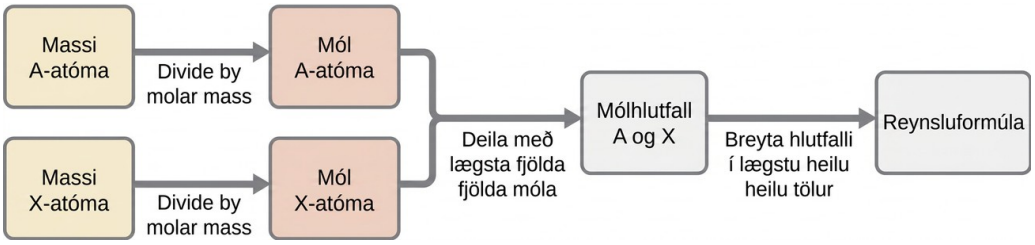
$$\text{Cl}_{0.150}\text{O}_{0.525} = \text{Cl}_{\frac{0.150}{0.150}}\text{O}_{\frac{0.525}{0.150}} = \text{ClO}_{3.5}$$

Í þessu tilviki er enn lágvísir í aukastöfum í reynsluformúlunni eftir deilingu með minnsta lágvísinum. Til að breyta honum í heila tölu eru báðir lágvísarnir margfaldaðir með tveimur, sem viðheldur sama hlutfalli frumeinda og gefur Cl_2O_7 sem endanlega reynsluformúlu.

Í stuttu máli eru reynsluformúlur leiddar út frá mældum massa frumefna í tilraunum með því að:

1. Leiða út fjölda móla hvers frumefnis út frá massa þess
2. Deila mólfjölda hvers frumefnis með minnsta mólfjöldanum til að fá lágvísa fyrir bráðabirgðareynsluformúlu
3. Margfalda alla stuðla með heiltölu, ef þörf krefur, til að tryggja að minnsta heiltöluhlutfall lágvísa fáist

Mynd 3.11 sýnir þetta ferli á formi flæðirits fyrir efni sem inniheldur frumefnin A og X.



Mynd 3.11 Hægt er að leiða út reynsluformúlu efnasambands út frá massa allra frumefna í sýninu.

DÆMI 3.11

Ákvörðun á reynsluformúlu efnasambands út frá massa frumefna þess

Sýni af svörtu steindinni hematíti (



Mynd 3.12 Hematít er járnoxíð sem notað er í skartgripi. (mynd: Mauro Cateb)

Lausn

Í þessu dæmi er massi hvers frumefnis gefinn upp í grömmum. Byrjið á því að finna mólfjölda hvers þeirra:

$$\begin{aligned} 34.97\ \text{g Fe}\left(\frac{\text{mol Fe}}{55.85\ \text{g}}\right) &= 0.6261\ \text{mol Fe} \\ 15.03\ \text{g O}\left(\frac{\text{mol O}}{16.00\ \text{g}}\right) &= 0.9394\ \text{mol O} \end{aligned}$$

Næst skal finna mólhlutfall járns og súrefnis með því að deila með minni mólfjöldanum:

$$\begin{aligned} \frac{0.6261}{0.6261} &= 1.000\ \text{mol Fe} \\ \frac{0.9394}{0.6261} &= 1.500\ \text{mol O} \end{aligned}$$

Hlutfallið er 1,000 mól af járni á móti 1,500 mólum af súrefni ($Fe_1O_{1,5}$). Að lokum skal margfalda hlutfallið með tveimur til að fá minnstu mögulegu heiltölur sem lágvísa, en halda um leið réttu hlutfalli milli járns og súrefnis:

$$2\left(Fe_1O_{1.5}\right)=Fe_2O_3$$

The empirical formula is Fe_2O_3.

Prófaðu þig

Reynsluformúlan er Fe2O3.

SVAR:

N_2O_5

TENGILL Á NÁMSEFNI

Til að sjá fleiri sýnidæmi sem sýna hvernig reynsluformúlur eru leiddar út má horfa á þetta stutta myndband.

Að leiða út reynsluformúlur út frá prósentusamsetningu

Að lokum skulum við skoða tilvik við útleiðslu reynsluformúla þar sem prósentusamsetning efnasambands er þekkt í stað algers massa frumefnanna sem það er gert úr. Í slíkum tilvikum má nota prósentusamsetninguna til að reikna út massa frumefnanna í hvaða hentuga massa efnasambandsins sem er. Þessa massa má síðan nota til að leiða út reynsluformúluna á hefðbundinn hátt.

DÆMI 3.12

Ákvörðun reynsluformúlu út frá prósentusamsetningu

Við gerjun korns með bakteríum til framleiðslu á etanóli myndast gas sem hefur prósentusamsetninguna 27,29% C og 72,71% O (



Mynd 3.13 Koldíoxíð er fjarlægt úr þessum gerjunartönkum um stóru koparrörin efst. (mynd: „Dual Freq“/Wikimedia Commons)

Lausn

Þar sem prósentukvarðinn miðast við 100 er hentugast að reikna massa frumefnanna í sýni sem vegur 100 g. Útreikningurinn er hentugur vegna þess að samkvæmt skilgreiningu prósentusamsetningar er massi tiltekins frumefnis í grömmum tölulega jafngildur massaprósentu frumefnisins. Latneska orðasambandið per centum merkir „af hundraði“. Með hliðsjón af þessari skilgreiningu er oft þægilegra að setja massaprósenturnar fram sem brot:

$$\begin{aligned} 27.29\,\%\,\mathrm{C} &= \frac{27.29\ \mathrm{g\ C}}{100\ \mathrm{g\ compound}} \\ 72.71\,\%\,\mathrm{O} &= \frac{72.71\ \mathrm{g\ O}}{100\ \mathrm{g\ compound}} \end{aligned}$$

Mólfjöldi kolefnis og súrefnis í 100 g sýni er reiknaður með því að deila massa hvors frumefnis með mólmassa þess:

$$\begin{aligned} 27.29\ \mathrm{g\ C}\left(\frac{\mathrm{mol\ C}}{12.01\ \mathrm{g}}\right) &= 2.272\ \mathrm{mol\ C} \\ 72.71\ \mathrm{g\ O}\left(\frac{\mathrm{mol\ O}}{16.00\ \mathrm{g}}\right) &= 4.544\ \mathrm{mol\ O} \end{aligned}$$

Stuðlar fyrir bráðabirgðareynsluformúluna fást með því að deila hvorum mólfjölda fyrir sig með þeim sem er minni:

$$\frac{2.272\ \text{mol C}}{2.272} = 1$$
$$\frac{4.544\ \text{mol O}}{2.272} = 2$$

Þar sem hlutfallið sem fæst er ein kolefnisfrumeind á móti tveimur súrefnisfrumeindum er reynsluformúlan CO_2.

Prófaðu þig

Hver er reynsluformúla efnasambands sem inniheldur 40,0% C, 6,71% H og 53,28% O?

SVAR:

CH_2O

Útleiðsla sameindaformúlna

Hafa ber í huga að reynsluformúlur eru tákn sem sýna hlutfallslegan fjölda frumefna í efnasambandi. Til að ákvarða raunverulegan fjölda frumeinda í einni sameind samgilds efnasambands þarf að þekkja bæði reynsluformúlu þess og sameindamassa eða mólmassa. Þessar stærðir má ákvarða með tilraunum og ýmsum mæliaðferðum. Sameindamassi er til dæmis oft leiddur út frá massarófi efnasambandsins (sjá umfjöllun um þessa aðferð í fyrri kafla um frumeindir og sameindir). Mólmassa má mæla með fjölda tilraunaaðferða, en margar þeirra verða kynntar í síðari köflum bókarinnar.

Sameindaformúlur eru leiddar út með því að bera sameinda- eða mólmassa efnasambandsins saman við massa reynsluformúlu þess. Eins og nafnið gefur til kynna er massi reynsluformúlu summan af meðalatómmössum allra frumeinda sem koma fyrir í reynsluformúlunni. Ef sameinda- eða mólmassi efnisins er þekktur má deila honum með massa reynsluformúlunnar til að fá fjölda reynsluformúlueininga í hverri sameind (n):

$$\frac{\text{molecular or molar mass}\left(\text{amu or}\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)}{\text{empirical formula mass}\left(\text{amu or}\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)} = n\ \text{formula units/molecule}$$

Sameindaformúlan fæst síðan með því að margfalda hvern lágvísi í reynsluformúlunni með n, eins og sýnt er fyrir almennu reynsluformúluna A_xB_y:

$$\left(A_x B_y\right)_n = A_{nx} B_{ny}$$

Tökum sem dæmi samgilt efnasamband þar sem reynsluformúlan hefur verið ákvörðuð sem CH_2O. Massi reynsluformúlu þessa efnasambands er um það bil 30 amu (summan af 12 amu fyrir eina C-frumeind, 2 amu fyrir tvær H-frumeindir og 16 amu fyrir eina O-frumeind). Ef sameindamassi efnasambandsins reynist vera 180 amu, bendir það til þess að sameindir þess innihaldi sexfalt þann fjölda frumeinda sem reynsluformúlan sýnir:

$$\frac{180\,\text{amu/molecule}}{30\,\dfrac{\text{amu}}{\text{formula unit}}} = 6\,\text{formula units/molecule}$$

Sameindir þessa efnasambands eru þá táknaðar með sameindaformúlu þar sem lágvísarnir eru sex sinnum stærri en í reynsluformúlunni:

$$(CH_2O)_6 = C_6H_{12}O_6$$

Athugið að sömu nálgun má beita þegar mólmassi (g/mól) er notaður í stað sameindamassa (amu). Í því tilviki er litið til eins móls af reynsluformúlueiningum og sameindum, í stað stakra eininga og sameinda.

DÆMI 3.13

Ákvörðun sameindaformúlu fyrir nikótín

Nikótín er alkalóíð í plöntum af náttskuggaætt og ber meginábyrgð á ávanabindandi eiginleikum sígarettna. Það inniheldur 74,02% C, 8,710% H og 17,27% N. Ef 40,57 g af nikótíni innihalda 0,2500 mól af nikótíni, hver er þá sameindaformúlan?

Lausn

Til að ákvarða sameindaformúluna út frá þessum gögnum þarf að bera massa reynsluformúlu efnasambandsins saman við mólmassa þess. Fyrsta skrefið er að nota prósentusamsetninguna til að leiða út reynsluformúlu efnasambandsins. Ef gert er ráð fyrir hentugu 100 g sýni af nikótíni fást eftirfarandi mólfjöldar fyrir frumefni þess:

$$\begin{aligned}
(74.02\ \text{g C})\left(\tfrac{1\ \text{mol C}}{12.01\ \text{g C}}\right) &= 6.163\ \text{mol C} \\
(8.710\ \text{g H})\left(\tfrac{1\ \text{mol H}}{1.008\ \text{g H}}\right) &= 8.641\ \text{mol H} \\
(17.27\ \text{g N})\left(\tfrac{1\ \text{mol N}}{14.01\ \text{g N}}\right) &= 1.233\ \text{mol N}
\end{aligned}$$

Næst skal reikna mólhlutföll þessara frumefna miðað við það frumefni sem minnst er af, N.

$$6.163\,\text{mol}\,C\,/\,1.233\,\text{mol}\,N = 5$$

$$8.641\,\text{mol}\,H\,/\,1.233\,\text{mol}\,N = 7$$

$$1.233\,\text{mol}\,N\,/\,1.233\,\text{mol}\,N = 1$$

$$\begin{aligned}
\tfrac{1.233}{1.233} &= 1.000\ \text{mol N} \\
\tfrac{6.163}{1.233} &= 4.998\ \text{mol C} \\
\tfrac{8.624}{1.233} &= 6.994\ \text{mol H}
\end{aligned}$$

Mólhlutföllin milli C og N annars vegar og H og N hins vegar eru nægilega nálægt heiltölum og því er reynsluformúlan C_5H_7N. Massi reynsluformúlu þessa efnasambands er þar af leiðandi 81,13 amu/formúlueining, eða 81,13 g/mól á hverja formúlueiningu.

Reiknið mólmassa nikótíns út frá gefnum massa og mólfjölda efnasambandsins:

$$\frac{40.57\,\text{g nicotine}}{0.2500\,\text{mol nicotine}} = \frac{162.3\,\text{g}}{\text{mol}}$$

Samanburður á mólmassa og massa reynsluformúlu sýnir að hver nikótínsameind inniheldur tvær formúlueiningar:

$$\frac{162.3\,\text{g/mol}}{81.13\,\frac{\text{g}}{\text{formula unit}}} = 2\,\text{formula units/molecule}$$

Að lokum er sameindaformúla nikótíns leidd út frá reynsluformúlunni með því að margfalda hvern lágvísi með tveimur:

$$(C_5H_7N)_2 = C_{10}H_{14}N_2$$

Prófaðu þig

Hver er sameindaformúla efnasambands sem hefur prósentusamsetninguna 49,47% C, 5,201% H, 28,84% N og 16,48% O, og sameindamassann 194,2 amu?

SVAR:

$C_8H_{10}N_4O_2$

3.3 Mólstyrkur

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- lýsa grunneiginleikum lausna
- reikna styrk lausna með því að nota mólstyrk
- framkvæma þynningarútreikninga með þynningarjöfnunni

Fyrri hlutar þessa kafla fjölluðu um samsetningu hreinna efna: efnissýna sem innihalda aðeins eina tegund frumefnis eða efnasambands. Hins vegar eru blöndur — efnissýni sem innihalda tvö eða fleiri efni sem eru eðlisfræðilega sameinuð — mun algengari í náttúrunni en hrein efni. Líkt og hjá hreinum efnum skiptir hlutfallsleg samsetning blöndu miklu máli fyrir eiginleika hennar. Hlutfallslegt magn súrefnis í lofthjúpi plánetu ræður því hvort hún geti viðhaldið loftháðu lífi. Hlutfallslegt magn járns, kolefnis, nikkels og annarra frumefna í stáli (blanda sem kallast „málmblanda“) ræður styrkleika þess og tæringarþoli. Hlutfallslegt magn virka efnisins í lyfi ræður því hversu vel það nær fram tilætluðum lyfjafræðilegum áhrifum. Hlutfallslegt magn sykurs í drykk ræður sætleika hans (sjá mynd 3.14). Í þessum kafla verður lýst einni algengustu aðferðinni til að mæla hlutfallslega samsetningu blandna.



Mynd 3.14 Sykur er einn margra þátta í þeirri flóknu blöndu sem kaffi er. Magn sykurs í tilteknu magni af kaffi ræður miklu um sætleika drykkjarins. (mynd: Jane Whitney)

Lausnir

Lausnir hafa áður verið skilgreindar sem einsleitar blöndur, sem þýðir að samsetning blöndunnar (og þar með eiginleikar hennar) er sú sama í öllu rúmmáli hennar. Lausnir eru algengar í náttúrunni og hafa einnig verið nýttar í margs konar tækni af mannavöldum. Ítarlegri umfjöllun um eiginleika lausna er að finna í kaflanum um lausnir og kvoðulausnir, en hér er kynning á nokkrum grunneiginleikum lausna.

Hlutfallslegt magn tiltekins efnis í lausn kallast styrkur þess. Oft, þó ekki alltaf, inniheldur lausn eitt efni sem er í mun meiri styrk en öll önnur efni hennar. Þetta efni kallast leysir og má líta á það sem miðilinn sem hin efnin dreifast eða leysast upp í. Lausnir þar sem vatn er leysirinn eru auðvitað mjög algengar á plánetunni okkar. Lausn þar sem vatn er leysirinn kallast vatnslausn.

Uppleyst efni er efni í lausn sem er venjulega í mun minni styrk en leysirinn. Styrk uppleysts efnis er oft lýst með eigindlegum hugtökum eins og þynnt (tiltölulega lágur styrkur) og sterk (tiltölulega hár styrkur).

Hægt er að meta styrk megindlega með fjölmörgum mælieiningum sem henta hverju sinni. Mólstyrkur (M) er gagnleg mælieining fyrir styrk í mörgum tilfellum í efnafræði. Mólstyrkur skilgreinist sem fjöldi móla af uppleystu efni í nákvæmlega 1 lítra (1 L) af lausninni:

$$M = \frac{\text{mol solute}}{\text{L solution}}$$

DÆMI 3.14

Útreikningur á mólstyrk

355 mL sýni af gosdrykk inniheldur 0,133 mól af súkrósa (borðsykri). Hver er mólstyrkur súkrósa í drykknum?

Lausn

Þar sem bæði mólfjöldi uppleysta efnisins og rúmmál lausnarinnar eru gefin, er hægt að reikna mólstyrkinn út frá skilgreiningu hans. Samkvæmt þessari skilgreiningu verður að breyta rúmmáli lausnarinnar úr mL í L:

$$M = \frac{\text{mol solute}}{\text{L solution}} = \frac{0.133\,\text{mol}}{355\,\text{mL} \times \dfrac{1\,\text{L}}{1000\,\text{mL}}} = 0.375\,M$$

Prófaðu þig

Ein teskeið af borðsykri inniheldur um 0,01 mól af súkrósa. Hver er mólstyrkur súkrósa ef ein teskeið af sykri er leyst upp í tebolla með rúmmálinu 200 mL?

SVAR:

0.05 M

DÆMI 3.15

Útreikningur á mólfjölda og rúmmáli út frá mólstyrk

Hversu mikill sykur (mól) er í litlum sopa (~10 mL) af gosdrykknum úr dæmi 3.14?

Lausn

Umraðaðu skilgreiningunni á mólstyrk til að einangra þá stærð sem leitað er að, mólfjölda sykurs, og settu síðan inn gildið fyrir mólstyrk sem leitt var út í dæmi 3.14, 0,375 M:

$$M = \frac{\text{mol solute}}{\text{L solution}}$$

$$\text{mol solute} = M \times \text{L solution}$$

$$\text{mol solute} = 0.375\ \frac{\text{mol sugar}}{\text{L}} \times \left(10\,\text{mL} \times \frac{1\,\text{L}}{1000\,\text{mL}}\right) = 0.004\,\text{mol sugar}$$

Prófaðu þig

Hvaða rúmmál (mL) af sæta teinu sem lýst er í dæmi 3.14 inniheldur sama magn af sykri (mól) og 10 mL af gosdrykknum í þessu dæmi?

SVAR:

80 mL

DÆMI 3.16

Útreikningur mólstyrks út frá massa leysts efnis

Eimað hvítt edik (mynd 3.15) er lausn ediksýru, CH_3CO_2H, í vatni. 0,500 L ekislausn inniheldur 25,2 g af ediksýru. Hver er styrkur ediksýrulausnarinnar í einingunni mólstyrkur?



Mynd 3.15 Eimað hvítt edik er lausn ediksýru í vatni.

Lausn

Eins og í fyrri dæmum er skilgreiningin á mólstyrk helsta jafnan sem notuð er til að reikna út það magn sem leitað er að. Þar sem massi leysta efnisins er gefinn í stað mólmagns þess, skal nota mólmassa leysta efnisins til að finna efnismagn þess í mólum:

$$M = \frac{\text{mol solute}}{\text{L solution}} = \frac{25.2\,g\,CH_3CO_2H \times \dfrac{1\,\text{mol } CH_3CO_2H}{60.052\text{ g } CH_3CO_2H}}{0.500\text{ L solution}} = 0.839\,M$$

$$M = \frac{\text{mol solute}}{\text{L solution}} = 0.839\,M$$

$$M = \frac{0.839\text{ mol solute}}{1.00\text{ L solution}}$$

Prófaðu þig

Reiknaðu mólstyrk 6,52 g af $CoCl_2$ (128,9 g/mól) sem leyst er upp í vatnslausn með heildarrúmmálinu 75,0 mL.

SVAR:

0.674 M

DÆMI 3.17

Ákvörðun á massa leysts efnis í tilteknu rúmmáli lausnar

Hversu mörg grömm af NaCl eru í 0,250 L af 5,30 M lausn?

Lausn

Rúmmál og mólstyrkur lausnarinnar eru tilgreind, þannig að auðvelt er að reikna efnismagn (mól) leysta efnisins eins og sýnt er í

$$M = \frac{\text{mol solute}}{\text{L solution}}$$

$$\text{mol solute} = M \times \text{L solution}$$

$$\text{mol solute} = 5.30\ \frac{\text{mol NaCl}}{\text{L}} \times 0.250\ \text{L} = 1.325\ \text{mol NaCl}$$

Að lokum er þetta mólmagn notað til að reikna út massa NaCl:

$$1.325\ \text{mol NaCl} \times \frac{58.44\ \text{g NaCl}}{\text{mol NaCl}} = 77.4\ \text{g NaCl}$$

Prófaðu þig

Hversu mörg grömm af $CaCl_2$ (110,98 g/mól) eru í 250,0 mL af 0,200 M lausn af kalsíumklóríði?

SVAR:

5.55 g $CaCl_2$

Þegar reiknað er í skrefum, eins og í dæmi 3.17, er mikilvægt að forðast að námunda milliniðurstöður, þar sem það getur leitt til námundunarskekkju í lokaniðurstöðu. Í dæmi 3.17 væri mólmagn NaCl sem reiknað var í fyrsta skrefi, 1,325 mól, réttilega námundað í 1,32 mól ef gefa ætti það upp. Þótt síðasti tölustafurinn (5) sé ekki marktækur, verður að halda honum sem varastaf í millireikningnum. Ef varastafnum hefði ekki verið haldið, hefði lokaniðurstaðan fyrir massa NaCl orðið 77,1 g, sem er munur upp á 0,3 g.

Auk þess að halda varastaf í millireikningum má einnig komast hjá námundunarskekkjum með því að framkvæma útreikninga í einu skrefi (sjá dæmi 3.18). Þetta útilokar milliskref þannig að aðeins lokaniðurstaðan er námunduð.

DÆMI 3.18

Ákvörðun á rúmmáli lausnar sem inniheldur tiltekinn massa uppleysts efnis

Í dæmi 3.16 var styrkur ediksýru í hvítu ediki ákvarðaður 0,839 M. Hvaða rúmmál ediks inniheldur 75,6 g af ediksýru?

Lausn

Fyrst er mólmassinn notaður til að reikna mólfjölda ediksýru út frá gefnum massa:

$$\text{g solute} \times \frac{\text{mol solute}}{\text{g solute}} = \text{mol solute}$$

Síðan er mólstyrkur lausnarinnar notaður til að reikna rúmmál þeirrar lausnar sem inniheldur þennan mólfjölda uppleysts efnis:

$$\text{mol solute} \times \frac{\text{L solution}}{\text{mol solute}} = \text{L solution}$$

Ef þessi tvö skref eru sameinuð í eitt fæst:

$$\text{g solute} \times \frac{\text{mol solute}}{\text{g solute}} \times \frac{\text{L solution}}{\text{mol solute}} = \text{L solution}$$

$$75.6\,\text{g}\,\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}\left(\frac{\text{mol}\,\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}}{60.05\,\text{g}}\right)\left(\frac{\text{L solution}}{0.839\,\text{mol}\,\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}}\right) = 1.50\,\text{L solution}$$

Prófaðu þig

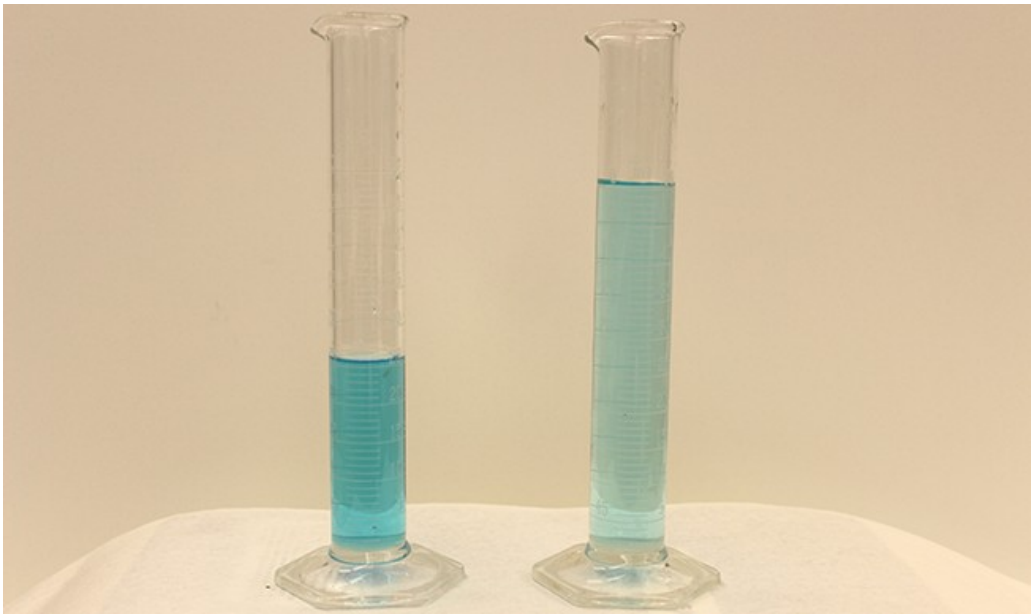
Hvaða rúmmál af 1,50 M KBr-lausn inniheldur 66,0 g af KBr?

SVAR:

0.370 L

Þynning lausna

Þynning er ferli þar sem styrkur lausnar er minnkaður með því að bæta við leysi. Til dæmis þynnist glas af ístei æ meir eftir því sem ísinn bráðnar. Vatnið úr bráðnandi ísnum eykur rúmmál leysisins (vatnsins) og heildarrúmmál lausnarinnar (ísteisins). Þar með minnkar hlutfallslegur styrkur leystu efnanna sem gefa drykknum bragð sitt (mynd 3.16).



Mynd 3.16 Báðar lausnirnar innihalda sama massa af koparnítrati. Lausnin til hægri er þynnri vegna þess að koparnítratið er leyst upp í meiri leysi. (mynd: Mark Ott)

Þynning er einnig algeng aðferð til að útbúa lausnir með æskilegum styrk. Með því að bæta leysi við mældan skammt af sterkari stofnlausn er hægt að útbúa lausn með minni styrk. Til dæmis eru varnarefni á almennum markaði venjulega seld sem lausnir þar sem virku efnin eru mun sterkari en hentar fyrir notkun þeirra. Áður en hægt er að nota þau á uppskeru verður að þynna varnarefnin. Þetta er einnig mjög algeng venja við undirbúning fjölda algengra hvarfefna á rannsóknarstofum.

Nota má einfalt stærðfræðilegt samband til að tengja saman rúmmál og styrk lausnar fyrir og eftir þynningarferlið. Samkvæmt skilgreiningu á mólstyrk er fjöldi móla af leystu efni í lausn (n) jafn margfeldi mólstyrks lausnarinnar (M) og rúmmáls hennar í lítrum (L):

$$n = M\,L$$

Hægt er að rita stæður sem þessar fyrir lausn fyrir og eftir að hún er þynnt:

$$n_1 = M_1\,L_1$$

$$n_2 = M_2\,L_2$$

þar sem lágvísarnir „1“ og „2“ vísa til lausnarinnar fyrir og eftir þynningu. Þar sem þynningarferlið breytir ekki magni leysta efnisins í lausninni, er $n_1 = n_2$. Því má setja þessar tvær jöfnur jafnar hvor annarri:

$$M_1 L_1 = M_2 L_2$$

Þetta samband kallast almennt þynningarjafnan. Þótt þessi jafna noti mólstyrk sem einingu fyrir styrk og lítra sem einingu fyrir rúmmál, má nota aðrar einingar fyrir styrk og rúmmál svo fremi sem einingarnar styttast rétt út samkvæmt einingagreiningu. Til að endurspegla þennan sveigjanleika er þynningarjafnan oft rituð á almennara formi:

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

þar sem C og V standa fyrir styrk og rúmmál.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Notaðu hermunina til að kanna tengslin milli magns leysts efnis, rúmmáls lausnar og styrks, og til að staðfesta þynningarjöfnuna.

DÆMI 3.19

Að ákvarða styrk þynntrar lausnar

Ef 0,850 L af 5,00 M lausn af koparnítrati, $Cu(NO_3)_2$, er þynnt í 1,80 L rúmmál með því að bæta við vatni, hver er þá mólstyrkur þynntu lausnarinnar?

Lausn

Styrkur stofnlausnar, C_1, og rúmmál hennar, V_1, eru gefin ásamt rúmmáli þynntu lausnarinnar, V_2. Endurraðaðu þynningarjöfnunni til að einangra óþekkta eiginleikann, styrk þynntu lausnarinnar, C_2:

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

$$C_2 = \frac{C_1V_1}{V_2}$$

Þar sem stofnlausnin er þynnt meira en tvöfalt (rúmmál er aukið úr 0,85 L í 1,80 L), má búast við að styrkur þynntu lausnarinnar verði minni en helmingur af 5 M. Þetta grófa mat verður borið saman við útreiknaða niðurstöðu til að athuga hvort stórvægilegar villur hafi orðið við útreikninga (til dæmis vegna rangrar innsetningar á gefnum stærðum). Þegar gefin gildi eru sett inn fyrir stærðirnar hægra megin í þessari jöfnu, fæst:

$$C_2 = \frac{0.850\,\text{L} \times 5.00\,\frac{\text{mol}}{\text{L}}}{1.80\,L} = 2.36\,M$$

Þessi niðurstaða kemur vel heim og saman við grófa matið okkar (hún er aðeins minni en helmingur af styrk stofnlausnarinnar, 5 M).

Prófaðu þig

Hver er styrkur lausnarinnar sem fæst við þynningu á 25,0 mL af 2,04 M lausn af CH_3OH í 500,0 mL?

SVAR:

0.102 M CH_3OH

DÆMI 3.20

Rúmmál þynntrar lausnar

Hvaða rúmmál af 0,12 M HBr er hægt að útbúa úr 11 mL (0,011 L) af 0,45 M HBr?

Lausn

Gefið er rúmmál og styrkur stofnlausnar, V_1 og C_1, og styrkur þynntu lausnarinnar sem verður til, C_2. Finndu rúmmál þynntu lausnarinnar, V_2, með því að umraða þynningarjöfnunni til að einangra V_2:

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

$$V_2 = \frac{C_1V_1}{C_2}$$

Þar sem styrkur þynntu lausnarinnar (0,12 M) er aðeins meiri en fjórðungur af upphaflega styrknum (0,45 M), má búast við að rúmmál þynntu lausnarinnar sé um það bil fjórfalt upphaflegt rúmmál, eða um 44 mL. Þegar gefnu gildunum er stungið inn og leyst er fyrir óþekkta rúmmálið, fæst:

$$V_2 = \frac{(0.45\ M)(0.011\ \text{L})}{(0.12\ M)}$$

$$V_2 = 0.041\ \text{L}$$

Rúmmál 0,12 M lausnarinnar er 0,041 L (41 mL). Niðurstaðan er raunhæf og kemur vel heim og saman við grófa matið.

Prófaðu þig

Rannsóknarstofutilraun krefst 0,125 M HNO_3. Hvaða rúmmál af 0,125 M HNO_3 er hægt að útbúa úr 0,250 L af 1,88 M HNO_3?

SVAR:

3.76 L

DÆMI 3.21

Rúmmál sterkrar lausnar sem þarf til þynningar

Hvaða rúmmál af 1,59 M KOH þarf til að útbúa 5,00 L af 0,100 M KOH?

Lausn

Gefinn er styrkur stofnlausnar, C_1, ásamt rúmmáli og styrk þynntu lausnarinnar, V_2 og C_2. Finnið rúmmál stofnlausnarinnar, V_1, með því að umraða þynningarjöfnunni til að einangra V_1:

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

$$V_1 = \frac{C_2V_2}{C_1}$$

Þar sem styrkur þynntu lausnarinnar, 0,100 M, er um það bil einn sextándi af styrk stofnlausnarinnar (1,59 M), má búast við að rúmmál stofnlausnarinnar sé um einn sextándi af rúmmáli þynntu lausnarinnar, eða um 0,3 lítrar. Þegar gefin gildi eru sett inn og leyst er fyrir óþekkta rúmmálið, fæst:

$$V_1 = \frac{(0.100\ M)(5.00\ \text{L})}{1.59\ M}$$
$$V_1 = 0.314\ \text{L}$$

Þannig þarf 0,314 L af 1,59 M lausninni til að útbúa óskaða lausn. Þessi niðurstaða er í samræmi við grófa matið.

Prófaðu þig

Hvaða rúmmál af 0,575 M lausn af glúkósa, $C_6H_{12}O_6$, er hægt að útbúa úr 50,00 mL af 3,00 M glúkósalausn?

SVAR:

0.261 L

3.4 Aðrar einingar fyrir styrk lausna

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- skilgreina styrkeiningarnar massaprósentu, rúmmálsprósentu, massa-rúmmálsprósentu, milljónustu hluta (ppm) og milljarðustu hluta (ppb)
- framkvæma útreikninga sem tengja styrk lausnar við rúmmál og/eða massa innihaldsefna hennar með því að nota þessar einingar

Í fyrri kafla var fjallað um mólstyrk, sem er mjög gagnleg mælieining til að meta styrk lausna. Mólstyrkur er þó aðeins einn mælikvarði á styrk. Í þessum kafla verður nokkrum öðrum styrkeiningum lýst sem eru algengar á ýmsum notkunarsviðum, ýmist vegna þæginda eða hefðar.

Massaprósenta

Fyrr í þessum kafla var prósentusamsetning kynnt sem mælikvarði á hlutfallslegt magn tiltekins frumefnis í efnasambandi. Prósentur eru einnig oft notaðar til að tákna samsetningu blandna, þar á meðal lausna. Massaprósenta innihaldsefnis í lausn skilgreinist sem hlutfallið milli massa innihaldsefnisins og massa lausnarinnar, sett fram sem prósenta:

$$\text{mass percentage} = \frac{\text{mass of component}}{\text{mass of solution}} \times 100\,\%$$

Massaprósenta gengur einnig undir svipuðum heitum eins og prósentumassi, prósentuþyngd, þyngd/þyngd-prósenta og öðrum afbrigðum af sama toga. Algengasta táknið fyrir massaprósentu er einfaldlega prósentumerkið, %, þótt nákvæmari tákn séu oft notuð, þar á meðal %mass, %þyngd og (w/w)%. Notkun þessara nákvæmari tákna getur komið í veg fyrir að massaprósentum sé ruglað saman við aðrar tegundir prósenta, svo sem rúmmálsprósentur (sem fjallað verður um síðar í þessum kafla).

Massaprósentur eru vinsælar mælieiningar fyrir styrk í neysluvörum. Á miða dæmigerðrar flösku með fljótandi klór (mynd 3.17) er styrkur virka efnisins, natríumhýpóklóríts (NaOCl), tilgreindur sem 7,4%. 100,0 g sýni af klór myndi því innihalda 7,4 g af NaOCl.



Mynd 3.17 Fljótandi klór er vatnslausn af natríumhýpóklóríti (NaOCl). Þessi tegund hefur styrkinn 7,4% NaOCl miðað við massa.

DÆMI 3.22

Útreikningur á massaprósentu

5,0 g sýni af mænuvökva inniheldur 3,75 mg (0,00375 g) af glúkósa. Hver er massaprósenta glúkósa í mænuvökvanum?

Lausn

Mænuvökvasýnið inniheldur um það bil 4 mg af glúkósa í 5000 mg af vökva, þannig að massahlutfall glúkósa ætti að vera aðeins minna en einn hluti af 1000, eða um 0,1%. Ef gefnir massar eru settir inn í jöfnuna sem skilgreinir massaprósentu fæst:

$$\%\,\text{glucose} = \frac{3.75\,\text{mg glucose} \times \frac{1\,\text{g}}{1000\,\text{mg}}}{5.0\,\text{g spinal fluid}} = 0.075\,\%$$

Útreiknuð massaprósenta kemur heim og saman við gróft mat okkar (hún er aðeins minni en 0,1%).

Athugið að þótt nota megi hvaða massaeiningu sem er til að reikna út massaprósentu (mg, g, kg, oz og svo framvegis), verður að nota sömu einingu fyrir bæði leysta efnið og lausnina svo að massaeiningarnar styttist út og eftir standi hlutfall án einingar. Í þessu tilviki var massaeiningu leysta efnisins í teljaranum breytt úr mg í g til að passa við einingarnar í nefnaranum. Að öðrum kosti hefði mátt breyta massaeiningu mænuvökvans í nefnaranum úr g í mg. Svo lengi sem sömu massaeiningar eru notaðar fyrir bæði leysta efnið og lausnina verður útreiknuð massaprósenta rétt.

Prófaðu þig

Flaska af flísahreinsi inniheldur 135 g af HCl og 775 g af vatni. Hver er massaprósenta HCl í þessum hreinsi?

SVAR:

14.8%

DÆMI 3.23

Útreikningar með massaprósentu

„Þétt“ saltsýra er vatnslausn af 37,2% HCl sem er oft notuð sem hvarfefni á rannsóknarstofum. Eðlismassi þessarar lausnar er 1,19 g/mL. Hversu mikill massi af HCl er í 0,500 L af þessari lausn?

Lausn

Styrkur HCl er nálægt 40% og því myndi 100 g skammtur af þessari lausn innihalda um 40 g af HCl. Þar sem eðlismassi lausnarinnar er ekki mjög frábrugðinn eðlismassa vatns (1 g/mL) er raunhæft mat á massa HCl í 500 g (0,5 L) af lausninni um fimm sinnum meira en í 100 g skammti, eða 5 × 40 = 200 g. Til að finna massa leysts efnis í lausn út frá massaprósentu hennar verður massi lausnarinnar að vera þekktur. Með því að nota uppgefinn eðlismassa lausnarinnar er rúmmáli hennar breytt í massa og síðan er uppgefin massaprósenta notuð til að reikna út massa leysta efnisins. Þessari stærðfræðilegu nálgun er lýst í þessu flæðiriti: ×



Til að einingar styttist rétt út er 0,500 L rúmmálinu breytt í 500 mL og massaprósentan er sett fram sem hlutfallið 37,2 g HCl/g lausn:

$$500\text{ mL solution}\left(\frac{1.19\text{ g solution}}{\text{mL solution}}\right)\left(\frac{37.2\text{ g HCl}}{100\text{ g solution}}\right)=221\text{ g HCl}$$

Þessi massi HCl er í samræmi við gróft mat okkar, sem var um það bil 200 g.

Prófaðu þig

Hvaða rúmmál af þéttri HCl-lausn inniheldur 125 g af HCl?

SVAR:

282 mL

Rúmmálsprósenta

Þægilegt er að mæla rúmmál vökva á breiðu stærðarbili með algengum og tiltölulega ódýrum rannsóknarstofubúnaði. Styrkur lausnar, sem myndast við að leysa upp fljótandi efni í fljótandi leysi, er því oft gefinn upp sem rúmmálsprósenta, %vol eða (v/v)%:

$$\text{volume percentage}=\frac{\text{volume solute}}{\text{volume solution}}\times 100\,\%$$

DÆMI 3.24

Útreikningar með rúmmálsprósentu

Nuddspíritus (ísóprópanól) er venjulega seldur sem 70% (v/v) vatnslausn. Ef eðlismassi ísóprópanóls er 0,785 g/mL, hversu mörg grömm af ísóprópanóli eru í 355 mL flösku af nuddspíritusi?

Lausn

Samkvæmt skilgreiningu á rúmmálsprósentu er rúmmál ísóprópanólsins 70% af heildarrúmmáli lausnarinnar. Með því að margfalda rúmmál ísóprópanólsins með eðlismassa þess fæst umbeðinn massi:

$$(355\,\text{mL solution})\left(\frac{70\,\text{mL isopropyl alcohol}}{100\,\text{mL solution}}\right)\left(\frac{0.785\,\text{g isopropyl alcohol}}{1\,\text{mL isopropyl alcohol}}\right)=195\,\text{g isopropyl alchol}$$

Prófaðu þig

Vín er um það bil 12% etanól (CH_3CH_2OH) miðað við rúmmál. Etanól hefur mólmassann 46,06 g/mól og eðlismassann 0,789 g/mL. Hversu mörg mól af etanóli eru í 750 mL flösku af víni?

SVAR:

1,5 mól etanóls

Massa-rúmmálsprósenta

„Blandaðar“ prósentueiningar, sem byggjast á massa leysta efnisins og rúmmáli lausnarinnar, eru vinsælar í ákveðnum lífefnafræðilegum og læknisfræðilegum notkunum. Massa-rúmmálsprósenta er hlutfallið milli massa leysta efnisins og rúmmáls lausnarinnar, sett fram sem prósenta. Þær einingar sem notaðar eru fyrir massa leysta efnisins og rúmmál lausnarinnar geta verið breytilegar eftir lausnum. Til dæmis hefur lífeðlisfræðileg saltlausn, sem notuð er til að útbúa vökva í æð, styrkinn 0,9% massi/rúmmál (m/v). Það gefur til kynna að samsetningin sé 0,9 g af leystu efni í hverjum 100 mL af lausn. Styrkur glúkósa í blóði (oft kallaður „blóðsykur“) er einnig venjulega gefinn upp sem massa-rúmmálshlutfall. Þótt styrkurinn sé ekki beinlínis settur fram sem prósenta er hann oftast gefinn upp í milligrömmum af glúkósa á hvern desilítra (100 mL) blóðs (mynd 3.18).



(a) (b)

Mynd 3.18 „Blandaðar“ massa-rúmmálseiningar eru algengar í læknisfræði. (a) Styrkur lífeðlisfræðilegrar saltlausnar, mældur í NaCl, er 0,9% (m/v). (b) Þetta tæki mælir glúkósamagn í blóðsýni. Eðlileg mörk fyrir styrk glúkósa í blóði (fastandi) eru um 70–100 mg/dL. (mynd a: breytt verk eftir „The National Guard“/Flickr; mynd b: breytt verk eftir Biswarup Ganguly)

Milljónustu hlutar og milljarðustu hlutar

Mjög lágur styrkur leystra efna er oft gefinn upp með viðeigandi smáum einingum eins og milljónustu hlutum (ppm) eða milljarðustu hlutum (ppb). Líkt og prósentueiningar („hundraðshlutar“) geta ppm og ppb verið skilgreind út frá massa, rúmmáli eða blönduðum massa-rúmmálseiningum. Einnig eru til ppm- og ppb-einingar sem skilgreinast út frá fjölda frumeinda og sameinda.

Massabyggðar skilgreiningar á ppm og ppb eru gefnar hér:

$$\text{ppm} = \frac{\text{mass solute}}{\text{mass solution}} \times 10^6 \text{ ppm}$$
$$\text{ppb} = \frac{\text{mass solute}}{\text{mass solution}} \times 10^9 \text{ ppb}$$

Bæði ppm og ppb eru hentugar einingar til að gefa upp styrk mengunarefna og annarra snefilefna í vatni. Styrkur þessara efna er venjulega mjög lágur, bæði í hreinsuðu og

náttúrulegu vatni. Magn þeirra má ekki fara yfir tiltölulega lág mörk án þess að valda skaðlegum áhrifum á heilsu og dýralíf. Til dæmis hefur bandaríska umhverfisverndarstofnunin (EPA) skilgreint hámarksöryggismörk flúoríðjóna í kranavatni sem 4 ppm. Innbyggðar vatnssíur eru hannaðar til að draga úr styrk flúoríðs og nokkurra annarra snefilefna í kranavatni (mynd 3.19).



(a) (b)

Mynd 3.19 (a) Á sumum svæðum getur snefilstyrkur mengunarefna gert ósíað kranavatn óhæft til drykkjar og matargerðar. (b) Innbyggðar vatnssíur draga úr styrk leystra efna í kranavatni. (mynd a: breytt verk eftir Jenn Durfey; mynd b: breytt verk eftir „vastateparkstaff"/Wikimedia commons)

DÆMI 3.25

Útreikningur á styrk í milljónustu hlutum og milljarðustu hlutum

Samkvæmt umhverfisverndarstofnuninni (EPA) þarf að grípa til ákveðinna úrbóta þegar styrkur blýs í kranavatni nær 15 ppb. Hver er þessi styrkur í ppm? Hvaða massi blýs (μg) væri í dæmigerðu vatnsglasi (300 mL) við þennan styrk?

Lausn

Hægt er að nota skilgreiningar á einingunum ppm og ppb til að breyta gefnum styrk úr ppb í ppm. Samanburður á þessum tveimur skilgreiningum sýnir að ppm er 1000 sinnum stærri en ppb (1 ppm = 10^3 ppb). Þar af leiðandi:

$$15\,\text{ppb} \times \frac{1\,\text{ppm}}{10^3\,\text{ppb}} = 0.015\,\text{ppm}$$

Hægt er að nota skilgreininguna á ppb-einingunni til að reikna út umbeðinn massa ef massi lausnarinnar er þekktur. Þar sem rúmmál lausnarinnar (300 mL) er gefið verður að nota eðlismassa hennar til að finna samsvarandi massa. Gerið ráð fyrir að eðlismassi kranavatns sé nokkurn veginn sá sami og eðlismassi hreins vatns (~1,00 g/mL), þar sem styrkur uppleystra efna ætti ekki að vera mjög mikill. Með því að umraða jöfnunni sem skilgreinir ppb-einingunа og setja inn gefnar stærðir fæst:

$$\text{ppb} = \frac{\text{mass solute}}{\text{mass solution}} \times 10^9 \text{ ppb}$$

$$\text{mass solute} = \frac{\text{ppb} \times \text{mass solution}}{10^9 \text{ ppb}}$$

$$\text{mass solute} = \frac{15 \text{ ppb} \times 300 \text{ mL} \times \frac{1.00 \text{ g}}{\text{mL}}}{10^9 \text{ ppb}} = 4.5 \times 10^{-6} \text{ g}$$

Að lokum er þessum massa breytt í umbeðna einingu, míkrógrömm:

$$4.5 \times 10^{-6}\,\text{g} \times \frac{1\,\mu\text{g}}{10^{-6}\,\text{g}} = 4.5\,\mu\text{g}$$

Prófaðu þig

Mælingar sýndu að 50,0 g sýni af iðnaðarfrárennsli innihélt 0,48 mg af kvikasilfri. Tilgreinið styrk kvikasilfurs í frárennslinu í einingunum ppm og ppb.

SVAR:

9,6 ppm, 9600 ppb

Lykilhugtök

vatnslausn
: lausn þar sem vatn er leysirinn

tala Avogadros (N_a)
: fjöldi einda í 1 móli af efni: 6,02214076 × 10²³ ×

sterk
: eigindlegt hugtak yfir lausn sem inniheldur leyst efni í tiltölulega háum styrk

styrkur
: megindlegur mælikvarði á hlutfallslegt magn leysts efnis í lausn

þynnt
: eigindlegt hugtak yfir lausn sem inniheldur leyst efni í tiltölulega lágum styrk

þynning
: ferli þar sem leysi er bætt við lausn til að lækka styrk leystra efna

leyst
: lýsir ferlinu þar sem efnisþættir leysts efnis dreifast í leysi

massi reynsluformúlu
: summa meðalatómmassa allra frumeinda sem koma fyrir í reynsluformúlu

formúlumassi
summa meðalatómmassa allra frumeinda sem koma fyrir í efnaformúlu; fyrir samgild efni er þetta einnig sameindamassinn

massaprósenta
hlutfall massa leysts efnis og lausnar, sett fram sem prósenta

massa-rúmmálsprósenta
hlutfall massa leysts efnis og rúmmáls lausnar, sett fram sem prósenta

mólmassi
massi í grömmum af 1 móli af efni

mólstyrkur (M)
mælieining fyrir styrk, skilgreind sem fjöldi móla af leystu efni í 1 lítra af lausn

mól
efnismagn sem inniheldur nákvæmlega $6{,}02214076 \times 10^{23}$ frumeindir, sameindir, jónir eða aðrar eindir

hlutar af milljarði (ppb)
hlutfall massa leysts efnis og lausnar margfaldað með 10^{9}

hlutar af milljón (ppm)
hlutfall massa leysts efnis og lausnar margfaldað með 10^{6}

prósentusamsetning
massaprósenta hinna ýmsu frumefna í efnasambandi

leyst efni
hluti lausnar sem er í minni styrk en leysirinn

leysir
hluti lausnar sem er í meiri styrk en aðrir hlutar hennar

rúmmálsprósenta
hlutfall rúmmáls leysts efnis og lausnar, sett fram sem prósenta

Lykiljöfnur

$$\%\,\mathrm{X} = \frac{\text{mass X}}{\text{mass compound}} \times 100\,\%$$

$$\frac{\text{molecular or molar mass}\left(\text{amu or}\,\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)}{\text{empirical formula mass}\left(\text{amu or}\,\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)} = n\,\text{formula units/molecule}$$

$$(A_xB_y)_n = A_{nx}B_{ny}$$

$$M = \frac{\text{mol solute}}{\text{L solution}}$$

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

$$\text{Percent by mass} = \frac{\text{mass of solute}}{\text{mass of solution}} \times 100$$

$$\text{ppm} = \frac{\text{mass solute}}{\text{mass solution}} \times 10^6\,\text{ppm}$$

$$\text{ppb} = \frac{\text{mass solute}}{\text{mass solution}} \times 10^9\,\text{ppb}$$

Samantekt

3.1 Formúlumassi og mólhugtakið

Formúlumassi efnis er summa meðalatómmassa allra frumeinda sem koma fyrir í efnaformúlu þess og er gefinn upp í atómmassaeiningum. Formúlumassi samgilds efnis er einnig nefndur sameindamassi. Hentug eining til að tákna mjög stóran fjölda frumeinda eða sameinda er mól. Mælingar hafa sýnt að fjöldi einda í einu móli af efni er 6,022 × 10²³, stærð sem nefnist tala Avogadros. Massi eins móls af efni í grömmum er mólmassi þess. Þar sem sama viðmiðunarefnið er notað við skilgreiningu atómmassaeiningarinnar og mólsins eru formúlumassi (amu) og mólmassi (g/mól) hvers efnis tölulega jafngildir (þannig vegur ein H_2O-sameind um það bil 18 amu og eitt mól af H_2O-sameindum um það bil 18 g).×

3.2 Ákvörðun reynslu- og sameindaformúlna

Efnafræðilegt auðkenni efnis skilgreinist af tegundum og hlutfallslegum fjölda þeirra frumeinda sem mynda grunneiningar þess (sameindir í samgildum efnum, jónir í jónaefnum). Prósentusamsetning efnasambands gefur upp massaprósentu hvers frumefnis í

efnasambandinu og er hún oft ákvörðuð með tilraunum og notuð til að leiða út reynsluformúlu efnasambandsins. Bera má massa reynsluformúlu samgilds efnis saman við sameinda- eða mólmassa þess til að leiða út sameindaformúluna.

3.3 Mólstyrkur

Lausnir eru einsleitar blöndur. Margar lausnir innihalda einn þátt, sem kallast leysir, og í honum leysast upp aðrir þættir, sem nefnast leyst efni. Vatnslausn er lausn þar sem leysirinn er vatn. Styrkur lausnar er mælikvarði á hlutfallslegt magn leysts efnis í tilteknu magni lausnar. Mæla má styrk með ýmsum einingum, og er ein gagnleg eining mólstyrkur, sem skilgreinist sem fjöldi móla af leystu efni á hvern lítra lausnar. Minnka má styrk leysts efnis í lausn með því að bæta við leysi; þetta ferli kallast þynning. Þynningarjafnan er einfalt samband milli styrks og rúmmáls lausnar fyrir og eftir þynningu.

3.4 Aðrar einingar fyrir styrk lausna

Auk mólstyrks eru ýmsar aðrar einingar fyrir styrk lausna notaðar í margvíslegum tilgangi. Prósentustyrkur, sem byggist á massa eða rúmmáli þátta lausnarinnar (eða hvoru tveggja), er gagnlegur til að tákna tiltölulega háan styrk, en lægri styrk er auðvelt að tákna með ppm- eða ppb-einingum. Þessar einingar eru vinsælar í umhverfisfræði, læknisfræði og á öðrum sviðum þar sem móltengdar einingar á borð við mólstyrk eru síður notaðar.

Æfingar

3.1 Formúlumassi og mólhugtakið

1. Hver er heildarmassi (amu) kolefnis í hverri af eftirfarandi sameindum?

(a) CH_4
(b) $CHCl_3$
(c) $C_{12}H_{10}O_6$
(d) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$

2. Hver er heildarmassi vetnis í hverri sameind?

(a) CH_4
(b) $CHCl_3$
(c) $C_{12}H_{10}O_6$
(d) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$

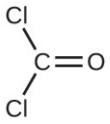
3. Reiknaðu sameinda- eða formúlumassa fyrir hvert af eftirfarandi:

(a) P_4

(b) H_2O
(c) $Ca(NO_3)_2$
(d) CH_3CO_2H (acetic acid)
(e) $C_{12}H_{22}O_{11}$ (sucrose, cane sugar)

4. Ákvarðaðu sameindamassa eftirfarandi efnasambanda:

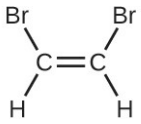
(a)



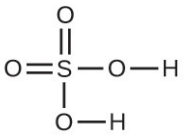
(b)



(c)

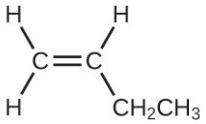


(d)

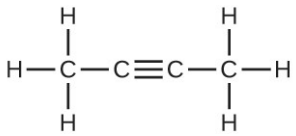


5. Ákvarðaðu sameindamassa eftirfarandi efnasambanda:

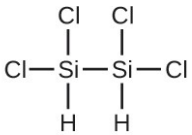
(a)



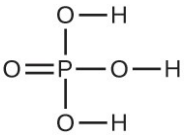
(b)



(c)



(d)

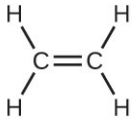


6. Hvaða sameind hefur sameindamassann 28,05 amu?

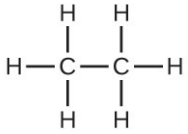
(a)



(b)



(c)



7. Skrifaðu setningu sem lýsir því hvernig ákvarða má fjölda móla af efnasambandi í þekktum massa þess með því að nota sameindaformúlu þess.

8. Berðu saman 1 mól af H_2, 1 mól af O_2 og 1 mól af F_2.

(a) Hvert þeirra hefur mestan fjölda sameinda? Útskýrðu hvers vegna.
(b) Hvert þeirra hefur mestan massa? Útskýrðu hvers vegna.

9. Hvert þeirra inniheldur mestan massa af súrefni: 0,75 mól af etanóli (C_2H_5OH), 0,60 mól af maurasýru (HCO_2H) eða 1,0 mól af vatni (H_2O)? Útskýrðu hvers vegna.

10. Hvert þeirra inniheldur mestan fjölda móla af súrefnisfrumeindum: 1 mól af etanóli (C_2H_5OH), 1 mól af maurasýru (HCO_2H) eða 1 mól af vatni (H_2O)? Útskýrðu hvers vegna.

11. Að hvaða leyti eru sameindamassi og mólmassi efnasambands líkir og að hvaða leyti eru þeir ólíkir?

12. Reiknaðu mólmassa hvers eftirfarandi efnasambanda:

(a) vetnisflúoríð, HF
(b) ammonia, NH_3
(c) nitric acid, HNO_3
(d) silver sulfate, Ag_2SO_4
(e) boric acid, $B(OH)_3$

13. Reiknaðu mólmassa eftirfarandi efna:

(a) S_8
(b) C_5H_{12}
(c) $Sc_2(SO_4)_3$
(d) CH_3COCH_3 (acetone)
(e) $C_6H_{12}O_6$ (glucose)

14. Reiknaðu reynslu- eða sameindaformúlumassa og mólmassa eftirfarandi steinda:

(a) limestone, $CaCO_3$
(b) halít, NaCl
(c) beryl, $Be_3Al_2Si_6O_{18}$
(d) malachite, $Cu_2(OH)_2CO_3$
(e) turquoise, $CuAl_6(PO_4)_4(OH)_8(H_2O)_4$

15. Reiknaðu mólmassa eftirfarandi efna:

(a) the anesthetic halothane, $C_2HBrClF_3$
(b) the herbicide paraquat, $C_{12}H_{14}N_2Cl_2$
(c) caffeine, $C_8H_{10}N_4O_2$
(d) urea, $CO(NH_2)_2$
(e) a typical soap, $C_{17}H_{35}CO_2Na$

16. Ákvarðaðu fjölda móla af efnasambandi og fjölda móla af hverri tegund frumeindar í hverju af eftirfarandi:

(a) 25.0 g of propylene, C_3H_6
(b) $3{,}06 \times 10^{-3}$ g af amínósýrunni glýsíni, $C_2H_5NO_2\times$
(c) 25 lb af illgresiseyðinum Treflan, $C_{13}H_{16}N_2O_4F$ (1 lb = 454 g)
(d) 0,125 kg af skordýraeitrinu Parísargrænu, $Cu_4(AsO_3)_2(CH_3CO_2)_2$
(e) 325 mg af aspiríni, $C_6H_4(CO_2H)(CO_2CH_3)$

17. Ákvarðaðu massa eftirfarandi:

(a) 0,0146 mól KOH

(b) 10.2 mol ethane, C_2H_6
(c) 1.6×10^{-3} mol $Na_2 SO_4$
(d) 6.854×10^3 mol glucose, $C_6 H_{12} O_6$
(e) 2.86 mol $Co(NH_3)_6Cl_3$

18. Ákvarðaðu fjölda móla af efnasambandinu og fjölda móla af hverri tegund frumeindar í eftirfarandi:

(a) 2,12 g af kalíumbromíði, KBr
(b) 0.1488 g of phosphoric acid, H_3PO_4
(c) 23 kg af kalsíumkarbónati, CaCO3
(d) 78,452 g af álsúlfati, Al2(SO4)3
(e) 0.1250 mg of caffeine, $C_8H_{10}N_4O_2$

19. Ákvarðaðu massa eftirfarandi:

(a) 2,345 mól LiCl
(b) 0.0872 mol acetylene, C_2H_2
(c) 3.3×10^{-2} mol Na_2CO_3
(d) 1.23×10^3 mol fructose, $C_6H_{12}O_6$
(e) 0.5758 mol $FeSO_4(H_2O)_7$

20. Áætluð lágmarksþörf amínósýrunnar leúsíns, C6H13NO2, í daglegu mataræði er 1,1 g. Hver er þessi þörf í mólum?

21. Ákvarðaðu massa eftirfarandi í grömmum:

(a) 0,600 mól af súrefnisfrumeindum
(b) 0.600 mol of oxygen molecules, O_2
(c) 0.600 mol of ozone molecules, O_3

22. 55 kg kona hefur $7,5 \times 10^{-3}$ mól af blóðrauða (mólmassi = 64.456 g/mól) í blóði sínu. Hversu margar blóðrauðasameindir eru þetta? Hversu mörg grömm er þetta magn?×

23. Ákvarðaðu fjölda frumeinda og massa sirkoníums, kísils og súrefnis í 0,3384 mólum af sirkon, ZrSiO4, sem er hálfeðalsteinn.

24. Ákvarðaðu hvert af eftirfarandi efnum inniheldur mestan massa af vetni: 1 mól af CH4, 0,6 mól af C6H6, eða 0,4 mól af C3H8.

25. Ákvarðaðu hvert af eftirfarandi efnum inniheldur mestan massa af áli: 122 g af AlPO4, 266 g af Al2Cl6, eða 225 g af Al2S3.

26. Demantur er eitt form af hreinu kolefni. Trúlofunarhringur inniheldur demant sem vegur 1,25 karöt (1 karat = 200 mg). Hversu margar frumeindir eru í demantinum?

27. Cullinan-demanturinn var stærsti náttúrulegi demantur sem fundist hefur (25. janúar 1905). Hann vó 3.104 karöt (1 karat = 200 mg). Hversu margar kolefnisfrumeindir voru í steininum?

28. Einn 55 gramma skammtur af ákveðnu morgunkorni gefur 270 mg af natríumi, sem er 11% af ráðlögðum dagskammti. Hversu mörg mól og hversu margar frumeindir af natríumi eru í ráðlögðum dagskammti?

29. Ákveðið hnetumorgunkorn inniheldur 11,0 grömm af sykri (súkrósa, $C_{12}H_{22}O_{11}$) í hverjum 60,0 gramma skammti. Hversu marga skammta af þessu morgunkorni þarf að borða til að neyta 0,0278 móla af sykri?

30. Tannkremstúpa inniheldur 0,76 g af natríumeinflúorfosfati (Na_2PO_3F) í 100 mL.

(a) Hver var massi flúorfrumeinda í mg?
(b) Hversu margar flúorfrumeindir voru til staðar?

31. Hvert af eftirfarandi stendur fyrir minnsta fjölda sameinda?

(a) 20.0 g of H_2O (18.02 g/mol)
(b) 77.0 g of CH_4 (16.06 g/mol)
(c) 68.0 g of C_3H_6 (42.08 g/mol)
(d) 100.0 g of N_2O (44.02 g/mol)
(e) 84,0 g af HF (20,01 g/mól)

3.2 Ákvörðun reynslu- og sameindaformúlna

32. Hvaða upplýsingar þarf til að ákvarða sameindaformúlu efnasambands út frá reynsluformúlu þess?

33. Reiknaðu eftirfarandi með fjórum marktækum tölustöfum:

(a) prósentusamsetningu ammoníaks, NH_3
(b) prósentusamsetningu festilausnar fyrir ljósmyndun („hypo“), $Na_2S_2O_3$
(c) hlutfall kalsíumjóna í $Ca_3(PO_4)_2$

34. Reiknaðu eftirfarandi með fjórum marktækum tölustöfum:

(a) prósentusamsetningu asíðsýru, HN_3
(b) prósentusamsetningu TNT, $C_6H_2(CH_3)(NO_2)_3$
(c) hlutfall SO_4^{2-} í $Al_2(SO_4)_3$

35. Reiknaðu hlutfall ammoníaks, NH_3, í $Co(NH_3)_6Cl_3$, með þremur marktækum tölustöfum.

36. Ákvarðaðu hlutfall vatns í $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ með þremur marktækum tölustöfum.

37. Ákvarðaðu reynsluformúlur fyrir efnasambönd með eftirfarandi prósentusamsetningu:

(a) 15,8% kolefni og 84,2% brennisteinn
(b) 40,0% kolefni, 6,7% vetni og 53,3% súrefni

38. Ákvarðaðu reynsluformúlur fyrir efnasambönd með eftirfarandi prósentusamsetningu:

(a) 43,6% fosfór og 56,4% súrefni
(b) 28,7% K, 1,5% H, 22,8% P og 47,0% O

39. Efnasamband kolefnis og vetnis inniheldur 92,3% C og hefur mólmassann 78,1 g/mól. Hver er sameindaformúla þess?

40. Díklóretan, efnasamband sem oft er notað í efnalaugum, inniheldur kolefni, vetni og klór. Það hefur mólmassann 99 g/mól. Greining á sýni sýnir að það inniheldur 24,3% kolefni og 4,1% vetni. Hver er sameindaformúla þess?

41. Ákvarðaðu reynsluformúlu og sameindaformúlu fyrir krýsótílasbest. Krýsótíl hefur eftirfarandi prósentusamsetningu: 28,03% Mg, 21,60% Si, 1,16% H og 49,21% O. Mólmassi krýsótíls er 520,8 g/mól.

42. Fjölliður eru stórar sameindir sem samanstanda af einföldum einingum sem endurtaka sig mörgum sinnum. Þess vegna hafa þær oft tiltölulega einfaldar reynsluformúlur. Reiknaðu reynsluformúlur eftirfarandi fjölliða:

(a) Lúsít (Plexigler); 59,9% C, 8,06% H, 32,0% O
(b) Saran; 24,8% C, 2,0% H, 73,1% Cl
(c) pólýetýlen; 86% C, 14% H
(d) pólýstýren; 92,3% C, 7,7% H
(e) Orlon; 67,9% C, 5,70% H, 26,4% N

43. Stór framleiðandi textíllitarefna þróaði nýtt gult litunarefni. Litunarefnið hefur massaprósentusamsetninguna 75,95% C, 17,72% N og 6,33% H og mólmassa sem er um það bil 240 g/mól. Ákvarðaðu sameindaformúlu litunarefnisins.

3.3 Mólstyrkur

44. Útskýrðu hvað breytist og hvað helst óbreytt þegar 1,00 L af NaCl-lausn er þynnt í 1,80 L.

45. Hvaða upplýsingar þarf til að reikna út mólstyrk brennisteinssýrulausnar?

46. 200 mL sýni og 400 mL sýni af saltlausn hafa sama mólstyrk. Að hvaða leyti eru sýnin tvö eins? Að hvaða leyti eru þessi tvö sýni ólík?

47. Ákvarðaðu mólstyrk eftirfarandi lausna:

(a) 0,444 mól af $CoCl_2$ í 0,654 L af lausn
(b) 98,0 g af fosfórsýru, H_3PO_4, í 1,00 L af lausn
(c) 0,2074 g af kalsíumhýdroxíði, $Ca(OH)_2$, í 40,00 mL af lausn
(d) 10,5 kg af $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ í 18,60 L af lausn
(e) $7{,}0 \times 10^{-3}$ mól af I_2 í 100,0 mL af lausn×
(f) $1{,}8 \times 10^{4}$ mg af HCl í 0,075 L af lausn×

48. Ákvarðaðu mólstyrk eftirfarandi lausna:

(a) 1,457 mól af KCl í 1,500 L af lausn
(b) 0,515 g af H_2SO_4 í 1,00 L af lausn
(c) 20,54 g af $Al(NO_3)_3$ í 1575 mL af lausn
(d) 2,76 kg af $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ í 1,45 L af lausn

(e) 0,005653 mól af Br_2 í 10,00 mL af lausn

(f) 0,000889 g af glýsíni, $C_2H_5NO_2$, í 1,05 mL af lausn

49. Skoðaðu þessa spurningu: Hver er massi uppleysta efnisins í 0,500 L af 0,30 M glúkósa, $C_6H_{12}O_6$, sem notaður er til inndælingar í bláæð?

(a) Lýstu skrefunum sem þarf til að svara spurningunni.

(b) Svaraðu spurningunni.

50. Skoðaðu þessa spurningu: Hver er massi uppleysta efnisins í 200,0 L af 1,556 M lausn af KBr?

(a) Lýstu skrefunum sem þarf til að svara spurningunni.

(b) Svaraðu spurningunni.

51. Reiknaðu fjölda móla og massa uppleysta efnisins í hverri af eftirfarandi lausnum:

(a) 2,00 L af 18,5 M H_2SO_4-lausn, sterkri brennisteinssýru

(b) 100,0 mL af NaCN-lausn með styrkinn $3,8 \times 10^{-6}$ M, lágmarksbanvænan styrk natríumsýaníðs í blóðvatni×

(c) 5,50 L af 13,3 M H_2CO-lausn, formaldehýðinu sem notað er til að „festa“ vefjasýni

(d) 325 mL af $FeSO_4$-lausn með styrkinn $1,8 \times 10^{-6}$ M, lágmarksstyrk járnsúlfats sem finnst á bragðinu í drykkjarvatni×

52. Reiknaðu fjölda móla og massa uppleysta efnisins í hverri af eftirfarandi lausnum:

(a) 325 mL af $8,23 \times 10^{-5}$ M KI-lausn, sem er joðgjafi í fæðu×

(b) 75,0 mL af $2,2 \times 10^{-5}$ M H_2SO_4-lausn, sem er sýni af súru regni×

(c) 0,2500 L af 0,1135 M K_2CrO_4-lausn, greiningarhvarfefni sem notað er í járnmælingum

(d) 10,5 L af 3,716 M $(NH_4)_2SO_4$-lausn, sem er fljótandi áburður

53. Skoðaðu þessa spurningu: Hver er mólstyrkur $KMnO_4$ í lausn sem inniheldur 0,0908 g af $KMnO_4$ í 0,500 L af lausn?

(a) Lýstu skrefunum sem þarf til að svara spurningunni.

(b) Svaraðu spurningunni.

54. Skoðaðu þessa spurningu: Hver er mólstyrkur HCl ef 35,23 mL af lausn af HCl innihalda 0,3366 g af HCl?

(a) Lýstu skrefunum sem þarf til að svara spurningunni.

(b) Svaraðu spurningunni.

55. Reiknaðu mólstyrk eftirfarandi lausna:

(a) 0,195 g af kólesteróli, $C_{27}H_{46}O$, í 0,100 L af blóðvatni, sem er meðalstyrkur kólesteróls í blóðvatni manna

(b) 4,25 g af NH_3 í 0,500 L af lausn, sem er styrkur NH_3 í ammoníaki til heimilisnota

(c) 1,49 kg af ísóprópýlalkóhóli, C_3H_7OH, í 2,50 L af lausn, sem er styrkur ísóprópýlalkóhóls í nuddalkóhóli

(d) 0,029 g af I_2 í 0,100 L af lausn, sem er leysni I_2 í vatni við 20 °C

56. Reiknaðu mólstyrk eftirfarandi lausna:

(a) 293 g af HCl í 666 mL af sterkri HCl-lausn

(b) 2,026 g af $FeCl_3$ í 0,1250 L af lausn sem notuð er sem óþekkt sýni á rannsóknastofum í almennri efnafræði

(c) 0,001 mg af Cd^{2+} í 0,100 L, sem er hámarksleyfilegur styrkur kadmíums í drykkjarvatni

(d) 0,0079 g af $C_7H_5SNO_3$ í einni únsu (29,6 mL), sem er styrkur sakkaríns í sykurlausum gosdrykk.

57. Það eru um 1,0 g af kalsíumi, sem Ca^{2+}, í 1,0 L af mjólk. Hver er mólstyrkur Ca^{2+} í mjólk?

58. Hvaða rúmmál af 1,00 M $Fe(NO_3)_3$-lausn er hægt að þynna til að útbúa 1,00 L af lausn með styrk 0,250 M?

59. Ef 0,1718 L af 0,3556 M C_3H_7OH-lausn er þynnt í styrkinn 0,1222 M, hvert er þá rúmmál lausnarinnar sem verður til?

60. Ef 4,12 L af 0,850 M H_3PO_4-lausn er þynnt í rúmmálið 10,00 L, hver er þá styrkur lausnarinnar sem verður til?

61. Hvaða rúmmál af 0,33 M $C_{12}H_{22}O_{11}$-lausn má þynna til að útbúa 25 mL af lausn með styrk 0,025 M?

62. Hver er styrkur NaCl-lausnarinnar sem verður til þegar 0,150 L af 0,556 M lausn er látin gufa upp þar til rúmmálið hefur minnkað í 0,105 L?

63. Hver er mólstyrkur þynntu lausnarinnar þegar hver og ein af eftirfarandi lausnum er þynnt í uppgefið lokarúmmál?

(a) 1,00 L af 0,250 M lausn af $Fe(NO_3)_3$ er þynnt í lokarúmmálið 2,00 L
(b) 0,5000 L af 0,1222 M lausn af C_3H_7OH er þynnt í lokarúmmálið 1,250 L
(c) 2,35 L af 0,350 M lausn af H_3PO_4 er þynnt í lokarúmmálið 4,00 L
(d) 22,50 mL af 0,025 M lausn af $C_{12}H_{22}O_{11}$ er þynnt í 100,0 mL

64. Hver er lokastyrkur lausnarinnar sem verður til þegar 225,5 mL af 0,09988 M lausn af Na_2CO_3 er látin gufa upp þar til rúmmál lausnarinnar hefur minnkað í 45,00 mL?

65. Keypt var 2,00 L flaska af sterkri HCl-lausn fyrir rannsóknastofu í almennri efnafræði. Lausnin innihélt 868,8 g af HCl. Hver er mólstyrkur lausnarinnar?

66. Tilraun á rannsóknastofu í almennri efnafræði krefst 2,00 M lausnar af HCl. Hversu marga mL af 11,9 M HCl þyrfti til að búa til 250 mL af 2,00 M HCl?

67. Hvaða rúmmál af 0,20 M K_2SO_4-lausn inniheldur 57 g af K_2SO_4?

68. Umhverfisstofnun Bandaríkjanna (EPA) setur mörk á magn eiturefna sem má losa í fráveitukerfi. Mörk hafa verið sett fyrir ýmis efni, þar á meðal sexgilt króm, sem takmarkast við 0,50 mg/L. Ef iðnfyrirtæki losar sexgilt króm í formi kalíumdíkrómats ($K_2Cr_2O_7$), hver er þá hámarksleyfilegur mólstyrkur þess efnis?

3.4 Aðrar einingar fyrir styrk lausna

69. Skoðaðu þessa spurningu: Hvaða massa sterkrar lausnar af saltpéturssýru (68,0% HNO_3 miðað við massa) þarf til að útbúa 400,0 g af 10,0% lausn af HNO_3 miðað við massa?

(a) Lýstu skrefunum sem þarf til að svara spurningunni.
(b) Svaraðu spurningunni.

70. Hvaða massi 4,00% NaOH-lausnar miðað við massa inniheldur 15,0 g af NaOH?

71. Hvaða massa fasts NaOH (97,0% NaOH miðað við massa) þarf til að útbúa 1,00 L af 10,0% lausn af NaOH miðað við massa? Eðlismassi 10,0% lausnarinnar er 1,109 g/mL.

72. Hvaða massi af HCl er í 45,0 mL af vatnslausn af HCl sem hefur eðlismassann 1,19 g cm^{-3} og inniheldur 37,21% HCl miðað við massa?

73. Harka vatns er venjulega gefin upp í milljónarhlutum (miðað við massa) af $CaCO_3$, sem jafngildir milligrömmum af $CaCO_3$ á hvern lítra af vatni. Hver er mólstyrkur Ca^{2+} jóna í vatnssýni með hörkuna 175 mg $CaCO_3$/L?

74. Grunur lék á að magn kvikasilfurs í læk væri yfir því lágmarki sem talið er öruggt (1 milljarðshluti miðað við þyngd). Greining sýndi að styrkurinn var 0,68 milljarðshlutar. Gerðu ráð fyrir að eðlismassinn sé 1,0 g/mL og reiknaðu mólstyrk kvikasilfurs í læknum.

75. Í Kanada og Bretlandi gefa tæki sem mæla blóðsykur upp gildi í millimólum á lítra. Ef mæling sýnir 5,3 mM, hver er styrkur glúkósa ($C_6H_{12}O_6$) í mg/dL?

76. Hálsúði inniheldur 1,40% fenól, C_6H_5OH, miðað við massa í vatni. Ef eðlismassi lausnarinnar er 0,9956 g/mL skal reikna mólstyrk hennar.

77. Kopar(I)joðíði (CuI) er oft bætt við matarsalt sem joðgjafa í fæðu. Hversu mörg mól af CuI eru í 1,00 lb (454 g) af matarsalti sem inniheldur 0,0100% CuI miðað við massa?

78. Hóstasaft inniheldur 5,0% etýlalkóhól, C_2H_5OH, miðað við massa. Ef eðlismassi lausnarinnar er 0,9928 g/mL skal ákvarða mólstyrk alkóhólsins í hóstasaftinni.

79. D5W er lausn sem notuð er sem vökvi í æð. Hún er 5,0% lausn af dextrósa ($C_6H_{12}O_6$) miðað við massa í vatni. Ef eðlismassi D5W er 1,029 g/mL skal reikna mólstyrk dextrósa í lausninni.

80. Finndu mólstyrk vatnslausnar sem inniheldur 40,0% brennisteinssýru, H_2SO_4, miðað við massa og hefur eðlismassann 1,3057 g/mL.

4. KAFLI

Efnamagnfræði efnahvarfa



Mynd 4.1 Margar tegundir nútímaeldflaugaeldsneytis eru fastar efnablöndur sem blandað er saman í vandlega mældu magni og kveikt í til að framkalla efnahvarf sem myndar knýikraft. (mynd: breytt verk frá NASA)

Yfirlit kaflans

- 4.1 Ritun og stilling efnajafna
- 4.2 Flokkun efnahvarfa
- 4.3 Efnamagnfræði efnahvarfa
- 4.4 Heimtur efnahvarfa
- 4.5 Megindleg efnagreining

Inngangur

Eldflaugar með föstu eldsneyti eru lykilþáttur í geimferðaáætlunum heimsins, þar á meðal í nýja geimskotkerfinu (Space Launch System) sem Geimferðastofnun Bandaríkjanna (NASA) þróar nú til að leysa af hólmi geimskutluflotann sem hefur verið tekinn úr notkun (mynd 4.1). Hreyflar þessara eldflauga byggjast á vandlega útbúnum föstum efnablöndum sem blandað er

saman í nákvæmlega mældu magni. Þegar kveikt er í blöndunni hefst öflugt efnahvarf sem myndar hratt mikið magn af loftkenndum myndefnum. Þessum lofttegundum er þrýst út úr eldflaugahreyflinum um stút hans og þær skapa knýikraftinn sem þarf til að knýja þungan farm út í geiminn. Bæði eðli þessa efnahvarfs og tengslin milli magns hvarfefna sem eyðast og myndefna sem myndast við hvarfið eru afar mikilvægir þættir sem ráða úrslitum um velgengni tækninnar. Í þessum kafla verður lýst hvernig efnahvörf eru táknuð með efnajöfnum, hvernig flokka má algeng efnahvörf með því að bera kennsl á mynstur í hvarfgirni og hvernig ákvarða má megindleg tengsl milli magns efna sem taka þátt í efnahvörfum — það er að segja efnamagnfræði efnahvarfa.

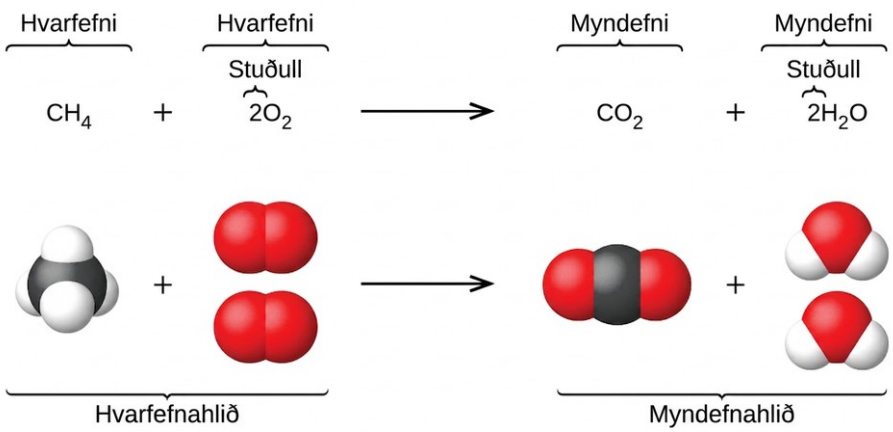
4.1 Að rita og stilla efnajöfnur

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- leiða efnajöfnur út frá textalýsingum á efnahvörfum.
- rita og stilla efnajöfnur á formi sameindajafna, heildarjónajafna og nettójónajafna.

Í fyrri kafla þessarar bókar var kynnt notkun frumefnatákna til að tákna stakar frumeindir. Þegar frumeindir taka til sín eða gefa frá sér rafeindir til að mynda jónir, eða sameinast öðrum frumeindum til að mynda sameindir, er táknum þeirra breytt eða þau sameinuð til að búa til efnaformúlur sem tákna þessar efnategundir á viðeigandi hátt. Til að útvíkka þetta táknkerfi þannig að það sýni bæði hvaða efni eiga í hlut og hlutfallslegt magn þeirra í efna- eða eðlisfræðilegri breytingu þarf að rita og stilla efnajöfnu. Tökum sem dæmi efnahvarf milli einnar metansameindar (CH_4) og tveggja tvíatóma súrefnissameinda (O_2) sem myndar eina koldíoxíðsameind (CO_2) og tvær vatnssameindir (H_2O). Efnajafnan sem táknar þetta ferli er sýnd í efri hluta myndar 4,2, en rýmislíkön af sameindunum eru sýnd í neðri hluta myndarinnar.



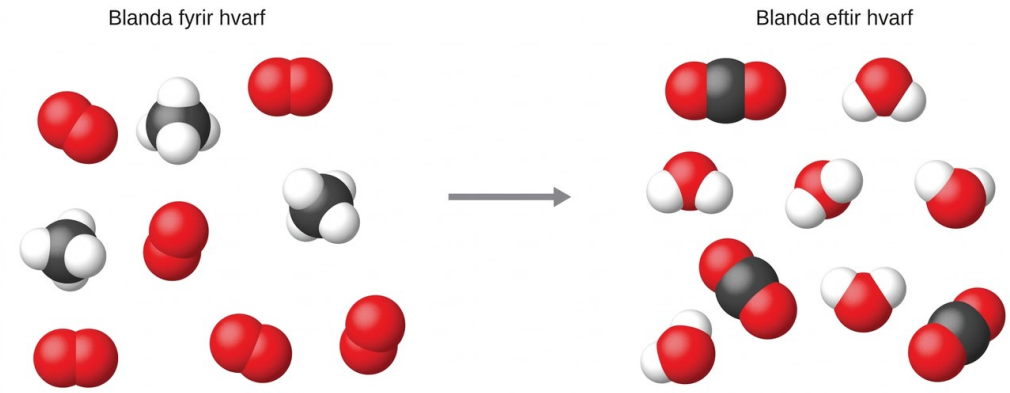
Mynd 4.2 Efnahvarf metans og súrefnis sem myndar koldíoxíð og vatn (sýnt neðst) má tákna með efnajöfnu sem notar formúlur (efst).

Þetta dæmi sýnir helstu grundvallaratriði allra efnajafna:

1. Efnin sem taka þátt í hvarfinu kallast hvarfefni og formúlur þeirra eru settar vinstra megin í jöfnunni.
2. Efnin sem myndast í hvarfinu kallast myndefni og formúlur þeirra eru settar hægra megin í jöfnunni.
3. Plúsmerki (+) aðskilja formúlur einstakra hvarf- og myndefna og ör (⟶) (⟶) aðskilur hvarf- og myndefnahliðar (vinstri og hægri) jöfnunnar.(⟶)
4. Hlutfallslegur fjöldi hvarf- og myndefna er táknaður með stuðlum (tölum sem settar eru beint vinstra megin við hverja formúlu). Stuðlinum 1 er venjulega sleppt.

Algengt er að nota minnstu mögulegu heiltölustuðla í efnajöfnum, líkt og gert er í þessu dæmi. Hafa ber þó í huga að þessir stuðlar tákna hlutfallslegan fjölda hvarfefna og myndefna og því má túlka þá sem hlutföll. Metan og súrefni hvarfast og mynda koldíoxíð og vatn í hlutfallinu 1:2:1:2. Þessu hlutfalli er fullnægt ef fjöldi þessara sameinda er til dæmis 1-2-1-2, eða 2-4-2-4, eða 3-6-3-6, og svo framvegis (mynd 4.3). Sömuleiðis má túlka þessa stuðla með tilliti til hvaða magneiningar (fjölda) sem er. Því má lesa þessa jöfnu á marga vegu, þar á meðal:

- *Ein metansameind og tvær súrefnissameindir hvarfast og mynda eina koldíoxíðsameind og tvær vatnssameindir.*
- *Ein tylft metansameinda og tvær tylftir súrefnissameinda hvarfast og mynda eina tylft koldíoxíðsameinda og tvær tylftir vatnssameinda.*
- *Eitt mól af metansameindum og 2 mól af súrefnissameindum hvarfast og mynda 1 mól af koldíoxíðsameindum og 2 mól af vatnssameindum.*



Mynd 4.3 Óháð heildarfjölda þeirra sameinda sem taka þátt eru hlutföllin milli fjölda sameinda hverrar tegundar sem hvarfast (hvarfefnin) og sameinda hverrar tegundar sem myndast (myndefnin) þau sömu og koma fram í efnajöfnunni.

Stilling efnajafna

Efnajafnan sem lýst er í kafla 4.1 er stillt, sem þýðir að jafn fjöldi frumeinda hvers frumefnis sem tekur þátt í efnahvarfinu er sýndur hvarfefna- og myndefnamegin. Þetta er skilyrði sem jafnan verður að uppfylla til að vera í samræmi við lögmálið um varðveislu efnis. Hægt er að staðfesta þetta með því einfaldlega að leggja saman fjölda frumeinda hvorum megin við örina og bera þessar summur saman til að tryggja að þær séu jafnar. Athugið að fjöldi frumeinda

tiltekins frumefnis er reiknaður með því að margfalda stuðul hvaða formúlu sem inniheldur það frumefni með lágvísi frumefnisins í formúlunni. Ef frumefni kemur fyrir í fleiri en einni formúlu sömu megin í jöfnunni, verður að reikna fjölda frumeinda í hvorri fyrir sig og leggja síðan saman. Til dæmis innihalda bæði myndefnin í sýnidæminu, CO_2 og H_2O, frumefnið súrefni, og því er fjöldi súrefnisfrumeinda myndefnamegin í jöfnunni

$$\left(1\,CO_2\,\text{molecule} \times \frac{2\ \text{O atoms}}{CO_2\,\text{molecule}}\right) + \left(2\,H_2O\ \text{molecules} \times \frac{1\ \text{O atom}}{H_2O\ \text{molecule}}\right) = 4\ \text{O atoms}$$

Staðfest er að jafnan fyrir efnahvarf metans og súrefnis sem myndar koldíoxíð og vatn er stillt samkvæmt þessari aðferð, eins og sýnt er hér:

$$CH_4 + 2\,O_2 \rightarrow CO_2 + 2\,H_2O$$

Frumefni	hvarfefni	myndefni	Stillt?
C	1 × 1 = 1	1 × 1 = 1	1 = 1, já
H	4 × 1 = 4	2 × 2 = 4	4 = 4, já
O	2 × 2 = 4	(1 × 2) + (2 × 1) = 4	4 = 4, já

Oft má leiða stillta efnajöfnu út frá eigindlegri lýsingu á efnahvarfi með fremur einfaldri aðferð sem kallast stilling með sjónmati. Tökum sem dæmi sundrun vatns sem gefur af sér vetnis- og súrefnissameindir. Þessu ferli er lýst eigindlega með óstilltri efnajöfnu:

$$H_2O \rightarrow H_2 + O_2\,(\text{unbalanced})$$

Samanburður á fjölda vetnis- og súrefnisfrumeinda hvorum megin við jöfnuna staðfestir að hún er óstillt:

Frumefni	hvarfefni	myndefni	Stillt?
H	1 × 2 = 2	1 × 2 = 2	2 = 2, já
O	1 × 1 = 1	1 × 2 = 2	1 ≠ 2, no

Fjöldi H-frumeinda hvarfefna- og myndefnamegin í jöfnunni er jafn, en fjöldi O-frumeinda er það ekki. Til að stilla jöfnuna má breyta stuðlum hennar eftir þörfum. Hafa ber þó í huga að lágvísar í formúlum skilgreina að hluta til hvaða efni er um að ræða. Þeim er því ekki hægt að breyta án þess að breyta eigindlegri merkingu jöfnunnar. Ef formúlu hvarfefnisins væri til dæmis breytt úr H_2O í H_2O_2 fengist jafnvægi í fjölda frumeinda, en um leið breyttist auðkenni hvarfefnisins (það væri þá vetnisperoxíð en ekki vatn). Hægt er að stilla fjölda O-frumeinda með því að breyta stuðlinum fyrir H_2O í 2.

$$2\,H_2O \rightarrow H_2 + O_2\,(\text{unbalanced})$$

Frumefni	hvarfefni	myndefni	Stillt?
H	**2** × 2 = 4	1 × 2 = 2	4 ≠ 2, no
O	2 × 1 = 2	1 × 2 = 2	2 = 2, já

Við þessa breytingu raskaðist jafnvægi H-frumeinda, en auðvelt er að koma því á aftur með því að breyta stuðlinum fyrir myndefnið H_2 í **2**.

$$2\,H_2O \rightarrow 2\,H_2 + O_2 \text{(balanced)}$$

Frumefni	hvarfefni	myndefni	Stillt?
H	2 × 2 = 4	**2** × 2 = 4	4 = 4, já
O	2 × 1 = 2	1 × 2 = 2	2 = 2, já

Þessir stuðlar gefa jafnmargar H- og O-frumeindir hvarfefnamegin og myndefnamegin, og stillta jafnan er því:

$$2\,H_2O \rightarrow 2\,H_2 + O_2$$

DÆMI 4.1

Stilling efnajafna

Skrifaðu stillta jöfnu fyrir hvarf sameinda köfnunarefnis (N_2) og súrefnis (O_2) sem myndar díköfnunarefnispentoxíð.

Prófaðu þig

Skrifaðu stillta efnajöfnu fyrir sundrun ammóníumnítrats sem myndar köfnunarefnissameindir, súrefnissameindir og vatn. (Ábending: Stilltu súrefnið síðast þar sem það er í fleiri en einni sameind hægra megin í jöfnunni.)

$$N_2 + O_2 \rightarrow N_2O_5 \text{(unbalanced)}$$

Næst skal telja fjölda hverrar tegundar frumeinda í óstilltu jöfnunni.

Frumefni	hvarfefni	myndefni	Stillt?
N	1 × 2 = 2	1 × 2 = 2	2 = 2, já
O	1 × 2 = 2	1 × 5 = 5	2 ≠ 5, no

Þótt köfnunarefni sé stillt þarf að breyta stuðlum til að stilla fjölda súrefnisfrumeinda. Til að stilla fjölda súrefnisfrumeinda væri skynsamlegt að reyna fyrst að breyta stuðlunum fyrir O_2 og N_2O_5 í heiltölur sem gefa 10 O-frumeindir (minnsta sameiginlega margfeldi fyrir lágvísa O-frumeinda í þessum tveimur formúlum).

$$N_2 + 5\,O_2 \rightarrow 2\,N_2O_5 \text{(unbalanced)}$$

Frumefni	hvarfefni	myndefni	Stillt?
N	1 × 2 = 2	**2** × 2 = 4	2 ≠ 4, no
O	**5** × 2 = 10	**2** × 5 = 10	10 = 10, já

Jafnvægi N-frumeinda hefur raskast við þessa breytingu. Það fæst aftur með því að breyta stuðlinum fyrir hvarfefnið N_2 í 2.

$$2\,N_2 + 5\,O_2 \rightarrow 2\,N_2O_5$$

Frumefni	hvarfefni	myndefni	Stillt?
N	**2** × 2 = 4	2 × 2 = 4	4 = 4, já
O	5 × 2 = 10	2 × 5 = 10	10 = 10, já

Fjöldi N- og O-frumeinda hvorum megin jöfnunnar er nú jafn og því er jafnan stillt.

Prófaðu þig

Skrifaðu stillta efnajöfnu fyrir sundrun ammóníumnítrats sem myndar köfnunarefnissameindir, súrefnissameindir og vatn. (Ábending: Stilltu súrefnið síðast þar sem það er í fleiri en einni sameind hægra megin í jöfnunni.)

SVAR:

$$2\,NH_4NO_3 \rightarrow 2\,N_2 + O_2 + 4\,H_2O$$

Stundum er þægilegt að nota brot í stað heiltalna sem bráðabirgðastuðla við stillingu efnajöfnu. Þegar jafnan er stillt má margfalda alla stuðla hennar með heiltölu til að breyta brotunum í heiltölur án þess að raska frumeindajafnvæginu. Skoðum til dæmis hvarf etans (C_2H_6) við súrefni sem myndar H_2O og CO_2, og er táknað með óstilltu jöfnunni:

$$C_2H_6 + O_2 \rightarrow H_2O + CO_2 \text{(unbalanced)}$$

Ef hefðbundinni skoðunaraðferð er beitt mætti fyrst stilla C- og H-frumeindirnar með því að breyta stuðlunum fyrir myndefnin tvö, eins og sýnt er:

$$C_2H_6 + O_2 \rightarrow 3\,H_2O + 2\,CO_2 \text{(unbalanced)}$$

Þetta leiðir til þess að sjö O-frumeindir eru myndefnamegin í jöfnunni, sem er oddatala. Engan heiltölustuðul er hægt að nota með hvarfefninu O_2 til að fá út oddatölu, þannig að brotastuðullinn 7 2, 7 2, er notaður í staðinn til að fá fram bráðabirgðastillta jöfnu: $\frac{7}{2}$,

$$C_2H_6 + \frac{7}{2}O_2 \rightarrow 3\,H_2O + 2\,CO_2$$

Hefðbundin stillt jafna með heiltölustuðlum eingöngu fæst með því að margfalda hvern stuðul með 2:

$$2\,C_2H_6 + 7\,O_2 \rightarrow 6\,H_2O + 4\,CO_2$$

Að lokum, varðandi stilltar jöfnur, skal minnast þess að venjan krefst þess að minnstu mögulegu heiltölustuðlar séu notaðir. Þótt jafnan fyrir hvarf köfnunarefnissameinda og vetnissameinda sem myndar ammóníak sé vissulega stillt,

$$3\,N_2 + 9\,H_2 \rightarrow 6\,NH_3$$

eru stuðlarnir ekki minnstu mögulegu heiltölur sem tákna hlutfallslegan fjölda hvarfefna- og myndefnasameinda. Ef hver stuðull er deildur með stærsta samdeili, 3, fæst æskileg jafna:

$$N_2 + 3\,H_2 \rightarrow 2\,NH_3$$

TENGILL Á NÁMSEFNI

Notaðu þessa gagnvirku kennslu til að fá frekari þjálfun í að stilla efnajöfnur.

Viðbótarupplýsingar í efnajöfnum

Hamur hvarfefna og myndefna í efnajöfnum er mjög oft tilgreindur með skammstöfun í sviga á eftir formúlunum. Algengar skammstafanir eru s fyrir föst efni, l fyrir vökva, g fyrir gas og aq fyrir efni sem eru leyst upp í vatni (vatnslausnir, eins og kynnt var í fyrri kafla). Þessar merkingar eru sýndar í sýnidæminu hér:

$$2\,Na(s) + 2\,H_2O(l) \rightarrow 2\,NaOH(aq) + H_2(g)$$

Þessi jafna sýnir efnahvarfið sem á sér stað þegar natríummálmur er settur í vatn. Fasta natríumið hvarfast við fljótandi vatn og myndar vetnisgas og jónasambandið natríumhýdroxíð (sem er fast efni í hreinni mynd en leysist auðveldlega upp í vatni).

Sérstök skilyrði sem eru nauðsynleg fyrir efnahvarf eru stundum tilgreind með því að skrifa orð eða tákn fyrir ofan eða neðan ör jöfnunnar. Til dæmis má sýna efnahvarf sem framkvæmt er með hitun með því að setja stóra gríska stafinn delta (Δ) yfir örina.

$$CaCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} CaO(s) + CO_2(g)$$

Fjallað verður nánar um önnur dæmi um slík sérstök skilyrði í síðari köflum.

Jöfnur fyrir jónahvörf

Í ljósi þess hve mikið vatn er á jörðinni er rökrétt að mjög mörg efnahvörf eigi sér stað í vatnslausnum. Þegar jónir taka þátt í þessum hvörfum má skrifa efnajöfnurnar með mismikilli nákvæmni eftir því sem við á. Til að skýra þetta skulum við skoða efnahvarf milli jónasambanda sem á sér stað í vatnslausn. Þegar vatnslausnum af $CaCl_2$ og $AgNO_3$ er blandað saman á sér stað efnahvarf sem myndar uppleyst $Ca(NO_3)_2$ og fast AgCl:

$$CaCl_2(aq) + 2\,AgNO_3(aq) \rightarrow Ca(NO_3)_2(aq) + 2\,AgCl(s)$$

Þessi stillta jafna, sem leidd er út á hefðbundinn hátt, kallast sameindajafna vegna þess að hún sýnir ekki beinlínis þær jónir sem eru til staðar í lausninni. Þegar jónaefni leysast upp í

vatni geta þau klofnað í þær jónir sem þau samanstanda af, sem dreifast síðan jafnt um lausnina (ítarleg umfjöllun um þetta mikilvæga ferli er í kaflanum um lausnir). Jónaefni sem eru leyst upp í vatni eru því sýnd á raunhæfari hátt sem sundraðar jónir, í þessu tilviki:

$$\begin{aligned}
\mathrm{CaCl_2}(aq) &\longrightarrow \mathrm{Ca^{2+}}(aq) + 2\mathrm{Cl^-}(aq) \\
2\mathrm{AgNO_3}(aq) &\longrightarrow 2\mathrm{Ag^+}(aq) + 2\mathrm{NO_3{}^-}(aq) \\
\mathrm{Ca(NO_3)_2}(aq) &\longrightarrow \mathrm{Ca^{2+}}(aq) + 2\mathrm{NO_3{}^-}(aq)
\end{aligned}$$

Ólíkt þessum þremur jónaefnum leysist AgCl ekki upp í vatni að marktækum mæli, eins og merkingin fyrir ham þess, s, gefur til kynna.

Ef allar uppleystar jónir eru sýndar beinlínis fæst heildarjónajafna. Í þessu tiltekna tilviki er formúlum fyrir uppleystu jónaefnin skipt út fyrir formúlur sundraðra jóna þeirra:

$$\mathrm{Ca^{2+}}(aq) + 2\,\mathrm{Cl^-}(aq) + 2\,\mathrm{Ag^+}(aq) + 2\,\mathrm{NO_3{}^-}(aq) \rightarrow \mathrm{Ca^{2+}}(aq) + 2\,\mathrm{NO_3{}^-}(aq) + 2\,\mathrm{AgCl}(s)$$

Ef rýnt er í þessa jöfnu sést að tvær efnisgerðir eru í nákvæmlega sama formi báðum megin við örina, $\mathrm{Ca^{2+}}(aq)$ og $\mathrm{NO_3^-}(aq)$. Þessar áhorfandajónir — jónir sem eru nauðsynlegar til að viðhalda hlutleysi hleðslu — verða hvorki fyrir efna- né eðlisfræðilegum breytingum í ferlinu. Því má fella þær brott úr jöfnunni til að fá hnitmiðaðri framsetningu sem kallast nettójónajafna: $\mathrm{NO_3{}^-}(aq)$.

$$\begin{aligned}
\cancel{\mathrm{Ca^{2+}}(aq)} + 2\mathrm{Cl^-}(aq) + 2\mathrm{Ag^+}(aq) + \cancel{2\mathrm{NO_3^-}(aq)} &\longrightarrow \cancel{\mathrm{Ca^{2+}}(aq)} + \cancel{2\mathrm{NO_3^-}(aq)} + 2\mathrm{AgCl}(s) \\
2\mathrm{Cl^-}(aq) + 2\mathrm{Ag^+}(aq) &\longrightarrow 2\mathrm{AgCl}(s)
\end{aligned}$$

Í samræmi við þá venju að nota minnstu mögulegu heiltölur sem stuðla er þessi jafna síðan rituð svona:

$$\mathrm{Cl^-}(aq) + \mathrm{Ag^+}(aq) \rightarrow \mathrm{AgCl}(s)$$

Þessi nettójónajafna sýnir að hægt er að framleiða fast silfurklóríð úr uppleystum klóríð- og silfur(I)jónum, óháð uppruna þessara jóna. Þessar sameinda- og heildarjónajöfnur veita viðbótarupplýsingar, það er að segja um þau jónaefni sem notuð eru sem uppsprettur $\mathrm{Cl^-}$ og $\mathrm{Ag^+}$.

DÆMI 4.2

Jóna- og sameindajöfnur

Þegar koldíoxíð er leyst upp í vatnslausn af natríumhýdroxíði hvarfast blandan og myndar uppleyst natríumkarbónat og fljótandi vatn. Skrifaðu stillta sameindajöfnu, heildarjónajöfnu og nettójónajöfnu fyrir þetta ferli.

Prófaðu þig

Byrjaðu á því að finna formúlur fyrir hvarfefnin og myndefnin og raða þeim rétt upp í formi efnajöfnu:

$$\mathrm{CO_2}(aq) + \mathrm{NaOH}(aq) \rightarrow \mathrm{Na_2CO_3}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \text{(unbalanced)}$$

Í þessu tilviki er auðvelt að stilla jöfnuna með því að breyta stuðlinum fyrir NaOH í 2, sem gefur eftirfarandi sameindajöfnu fyrir hvarfið:

$$CO_2(aq) + 2\,NaOH(aq) \rightarrow Na_2CO_3(aq) + H_2O(l)$$

Uppleystu jónaefnin tvö, NaOH og Na2CO3, má setja fram sem klofnar jónir til að fá heildarjónajöfnuna:

$$CO_2(aq) + 2\,Na^+(aq) + 2\,OH^-(aq) \rightarrow 2\,Na^+(aq) + {CO_3}^{2-}(aq) + H_2O(l)$$

Að lokum skal finna áhorfandajónina eða -jónirnar, sem í þessu tilviki er $Na^+(aq)$, og fjarlægja hana báðum megin úr jöfnunni til að búa til nettójónajöfnuna:

$$\begin{aligned} CO_2(aq) + \cancel{2Na^+(aq)} + 2OH^-(aq) &\longrightarrow \cancel{2Na^+(aq)} + {CO_3}^{2-}(aq) + H_2O(l) \\ CO_2(aq) + 2OH^-(aq) &\longrightarrow {CO_3}^{2-}(aq) + H_2O(l) \end{aligned}$$

Prófaðu þig

Tvíatóma klór og natríumhýdroxíð (vítissódi) eru iðnaðarefni sem framleidd eru í miklu magni, ásamt tvíatóma vetni, með rafgreiningu á saltvatni samkvæmt eftirfarandi óstilltri jöfnu:

$$NaCl(aq) + H_2O(l) \xrightarrow{\text{electricity}} NaOH(aq) + H_2(g) + Cl_2(g)$$

Skrifaðu stillta sameindajöfnu, heildarjónajöfnu og nettójónajöfnu fyrir þetta ferli.

SVAR:

4.2 Flokkun efnahvarfa

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- skilgreint þrjár algengar tegundir efnahvarfa (botnfallshvörf, sýru-basahvörf og oxunar-afoxunarhvörf)
- flokkað efnahvörf í eina af þessum þremur tegundum út frá viðeigandi lýsingum eða efnajöfnum
- greint algengar sýrur og basa
- spáð fyrir um leysni algengra ólífrænna efnasambanda með því að nota leysnireglur
- reiknað út oxunarstig frumefna í efnasamböndum

Menn eiga í margvíslegum og flóknum samskiptum hver við annan og við flokkum þessi samskipti eftir algengum hegðunarmynstrum. Þegar tveir menn skiptast á upplýsingum segjum við að þeir eigi í samskiptum. Þegar þeir skiptast á höggum með hnefum eða fótum segjum við að þeir séu að slást. Vísindamenn standa frammi fyrir fjölbreyttum víxlverkunum

milli efna. Þeim hefur sömuleiðis þótt hentugt (eða jafnvel nauðsynlegt) að flokka efnahvörf með því að bera kennsl á algeng hvarfmynstur. Í þessum kafla verður fjallað um þrjár af algengustu tegundum efnahvarfa: botnfallshvörf, sýru-basahvörf og oxunar-afoxunarhvörf.

Botnfallshvörf og leysnireglur

Botnfallshvarf er hvarf þar sem uppleyst efni hvarfast og mynda eitt (eða fleiri) föst efni. Mörg slík hvörf fela í sér jónaskipti milli jónaefna í vatnslausn og kallast stundum tvískiptihvörf, tvíkiptingarhvörf eða víxlhvörf. Þessi hvörf eru algeng í náttúrunni og valda til dæmis myndun kóralrifja í sjó og nýrnasteina í dýrum. Þau eru mikið notuð í iðnaði til framleiðslu á ýmsum almennum efnum og sérhæfðum efnum. Botnfallshvörf gegna einnig lykilhlutverki í mörgum efnagreiningaraðferðum. Þar má nefna dropapróf til að greina málmjónir og þyngdargreiningu til að ákvarða efnasamsetningu (sjá síðasta hluta þessa kafla).

Það hversu vel efni leysist upp í vatni, eða öðrum leysi, er tjáð megindlega með leysni þess. Hún skilgreinist sem hámarksstyrkur efnis sem hægt er að ná fram við tilteknar aðstæður. Efni með tiltölulega mikla leysni kallast leysanleg. Efni fellur út þegar aðstæður í lausn eru þannig að styrkur þess fer yfir leysni þess. Efni með tiltölulega litla leysni kallast torleysanleg og það eru einmitt þau efni sem falla auðveldlega út úr lausn. Nánar er fjallað um þessi mikilvægu hugtök í síðari kafla um lausnir. Til að spá fyrir um hvaða föst efni myndast í botnfallshvörfum má einfaldlega styðjast við leysnimynstur sem þekkt eru fyrir mörg jónaefni (tafla 4.1).

Tafla 4.1

Leysanleg jónaefni	innihalda þessar jónir	undantekningar
	NH_4^+ group I cations: Li^+ Na^+ K^+ Rb^+ Cs^+	none
	Cl^- Br^- I^-	efnasambönd með Ag^+, Hg_2^{2+} og Pb^{2+}
	F^-	efnasambönd með málmkatjónum úr flokki 2, Pb^{2+} og Fe^{3+}
	$C_2H_3O_2^-$ HCO_3^- NO_3^- ClO_3^-	none
	SO_4^{2-}	efnasambönd með Ag^+, Ba^{2+}, Ca^{2+}, Hg_2^{2+}, Pb^{2+} og Sr^{2+}
Óleysanleg jónaefni	innihalda þessar jónir	undantekningar
	CO_3^{2-} CrO_4^{2-} PO_4^{3-} S^{2-}	efnasambönd með katjónum úr flokki 1 og NH_4^+
	OH^-	efnasambönd með katjónum úr flokki 1 og Ba^{2+}

Skýrt dæmi um botnfellingu sést þegar lausnum af kalíumjoðíði og blýnítrati er blandað saman. Við það myndast fast blýjoðíð:

$$2\,\mathrm{KI}(aq) + \mathrm{Pb(NO_3)_2}(aq) \rightarrow \mathrm{PbI_2}(s) + 2\,\mathrm{KNO_3}(aq)$$

Þessi athugun er í samræmi við viðmiðunarreglur um leysni. Eina óleysanlega efnasambandið af þeim sem hér koma við sögu er blýjoðíð, en það er ein af undantekningunum frá almennri leysni joðíðsalta.

Nettójónajafnan sem lýsir þessu efnahvarfi er:

$$\mathrm{Pb^{2+}}(aq) + 2\,\mathrm{I^-}(aq) \rightarrow \mathrm{PbI_2}(s)$$

Blýjoðíð er skærgult fast efni sem áður var notað sem litarefni listamanna og kallaðist joðgult (mynd 4.4). Eiginleikar hreinna PbI2 kristalla gera þá gagnlega við framleiðslu á röntgen- og gammageislaskynjurum.



Botnfall af PbI_2 myndast þegar lausnum sem innihalda Pb^{2+} og I^- er blandað saman. (mynd: Der Kreole/Wikimedia Commons)

Hægt er að nota viðmiðunarreglur um leysni í töflu 4.1 til að spá fyrir um hvort botnfelling eigi sér stað þegar lausnum af leysanlegum jónaefnum er blandað saman. Aðeins þarf að greina allar jónir í lausninni og íhuga síðan hvort möguleg pörun katjónar og anjónar gæti leitt til óleysanlegs efnasambands. Til dæmis mun blöndun lausna af silfurnítrati og natríumklóríði gefa lausn sem inniheldur Ag^+, NO_3^-, Na^+ og Cl^- jónir. Fyrir utan jónaefnin tvö sem upphaflega voru í lausnunum, $AgNO_3$ og NaCl, er hægt að mynda tvö viðbótarjónaefni úr þessum jónum: $NaNO_3$ og AgCl. Viðmiðunarreglur um leysni gefa til kynna að öll nítratsölt séu leysanleg en að AgCl sé óleysanlegt. Því er spáð að botnfelling eigi sér stað, eins og lýst er með eftirfarandi jöfnum:NO_3^-,

$$\begin{aligned} \mathrm{NaCl}(aq) + \mathrm{AgNO_3}(aq) &\longrightarrow \mathrm{AgCl}(s) + \mathrm{NaNO_3}(aq) \qquad \text{(molecular)} \\ \mathrm{Ag^+}(aq) + \mathrm{Cl^-}(aq) &\longrightarrow \mathrm{AgCl}(s) \qquad \text{(net ionic)} \end{aligned}$$

DÆMI 4.3

Spáð fyrir um botnfellingarhvörf

Spáið fyrir um niðurstöðuna þegar sæmilega sterkum lausnum af eftirfarandi jónaefnum er blandað saman. Ef búist er við botnfellingu skal skrifa stillta nettójónajöfnu fyrir efnahvarfið.

(a) kalíumsúlfat og baríumnítrat

(b) litíumklóríð og silfurasetat

(c) blý(II)nítrat og ammóníumkarbónat

Lausn

(a) Mögulegu myndefnin tvö fyrir þessa blöndu eru KNO_3 og $BaSO_4$. Leysnireglurnar gefa til kynna að $BaSO_4$ sé óleysanlegt og því má búast við botnfallshvarfi. Nettójónajafnan fyrir þetta hvarf, leidd út með aðferðinni sem lýst var í fyrri hlutanum, er

$$Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \rightarrow BaSO_4(s)$$

(b) Mögulegu myndefnin tvö fyrir þessa blöndu eru $LiC_2H_3O_2$ og AgCl. Leysnireglurnar gefa til kynna að AgCl sé óleysanlegt og því má búast við botnfallshvarfi. Nettójónajafnan fyrir þetta hvarf, leidd út á þann hátt sem lýst er í fyrri kafla, er

$$Ag^{+}(aq) + Cl^{-}(aq) \rightarrow AgCl(s)$$

(c) Mögulegu myndefnin tvö fyrir þessa blöndu eru $PbCO_3$ og NH_4NO_3. Leysnireglurnar gefa til kynna að $PbCO_3$ sé óleysanlegt og því má búast við botnfallshvarfi. Nettójónajafnan fyrir þetta hvarf, leidd út á þann hátt sem lýst er í fyrri kafla, er

$$Pb^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \rightarrow PbCO_3(s)$$

Prófaðu þig

Hvaða lausn mætti nota til að fella út baríumjónina, Ba^{2+}, úr vatnssýni: natríumklóríð, natríumhýdroxíð eða natríumsúlfat? Hver er formúla botnfallsins sem búast má við?

SVAR:

sodium sulfate, $BaSO_4$

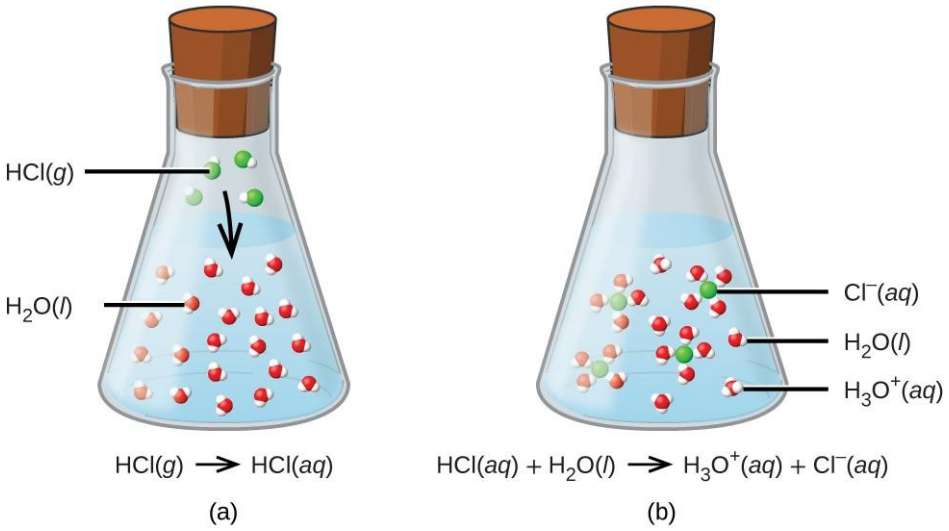
Sýru-basahvörf

Sýru-basahvarf er hvarf þar sem vetnisjón, H^+, flyst frá einni efnategund til annarrar. Slík hvörf skipta sköpum fyrir fjölmörg náttúruleg og tæknileg ferli. Þar má nefna efnabreytingar sem eiga sér stað í frumum, vötnum og höfum, sem og iðnaðarframleiðslu á áburði, lyfjum og öðrum efnum sem eru samfélaginu nauðsynleg. Sýru-basaefnafræði verðskuldar því ítarlega umfjöllun og er heill kafli helgaður þessu efni síðar í bókinni.

Í þessum stutta inngangi verður aðeins fjallað um algengustu tegundir sýru-basahvarfa sem eiga sér stað í vatnslausnum. Í þessu samhengi er sýra efni sem leysist upp í vatni og myndar oxóníumjónir, H_3O^+. Sem dæmi má skoða jöfnuna sem hér er sýnd:

$$HCl(aq) + H_2O(l) \rightarrow Cl^{-}(aq) + H_3O^{+}(aq)$$

Ferlið sem þessi jafna lýsir staðfestir að vetnisklóríð er sýra. Þegar það leysist upp í vatni myndast H_3O^+-jónir við efnahvarf þar sem H^+-jónir flytjast frá HCl-sameindum til H_2O-sameinda (mynd 4.5).



Mynd 4.5 Þegar vetnisklóríðgas leysist upp í vatni (a) hvarfast það sem sýra og flytur róteindir til vatnssameinda til að mynda (b) oxóníumjónir (og vatnsleystar klóríðjónir).

Hvarf HCl við vatn, eins og nýlega var lýst, gengur í raun nánast að fullu: Nánast hver einasta HCl-sameind sem leysist upp í vatni tekur þátt í þessu hvarfi. Sýrur sem hvarfast að fullu á þennan hátt kallast sterkar sýrur og HCl er eitt af fáum algengum sýrusamböndum sem flokkast sem sterk (tafla 4.2). Mun meiri fjöldi efnasambanda hegðar sér sem veikar sýrur og hvarfast aðeins að hluta til við vatn. Þá verður mikill meirihluti uppleystra sameinda eftir í upprunalegu formi og aðeins lítill hluti þeirra jónast.

$$CH_3CO_2H(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3CO_2^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

Þegar hún er leyst upp í vatni við hefðbundnar aðstæður eru aðeins um 1% ediksýrusameinda á jónuðu formi, $CH_3CO_2^-$ (mynd 4.6). (Notkun tvöfaldrar örvar í jöfnunni hér að ofan táknar að hvarfið gerist aðeins að hluta til, en það hugtak er tekið fyrir til fulls í köflunum um efnajafnvægi.)$CH_3CO_2^-$



(a) (b)

Mynd 4.6 (a) Ávextir eins og appelsínur, sítrónur og greipaldin innihalda veiku sýruna sítrónusýru. (b) Edik inniheldur veiku sýruna ediksýru. (mynd a: breytt verk eftir Scott Bauer; mynd b: breytt verk eftir Brücke-Osteuropa/Wikimedia Commons)

Algengar sterkar sýrur

Tafla 4.2

Formúla efnasambands	Heiti í vatnslausn
HBr	vetnisbrómsýra
HCl	saltsýra
HI	vetnisjoðsýra
HNO_3	saltpéturssýra
$HClO_4$	perklórsýra
H_2SO_4	brennisteinssýra

Basi er efni sem leysist upp í vatni og myndar hýdroxíðjónir, OH^-. Algengustu basarnir eru jónaefni sem samanstanda af katjónum alkalí- eða jarðalkalímálma (flokkar 1 og 2) ásamt hýdroxíðjóninni — til dæmis NaOH og $Ca(OH)_2$. Ólíkt sýrusamböndunum sem rædd voru áður, hvarfast þessi efni ekki efnafræðilega við vatn. Þess í stað leysast þau upp og klofna, og losa hýdroxíðjónir beint út í lausnina. Til dæmis leysast KOH og $Ba(OH)_2$ upp í vatni og klofna að fullu til að mynda katjónir (K^+ og Ba^{2+}, í sömu röð) og hýdroxíðjónir, OH^-. Þessir basar, ásamt öðrum hýdroxíðum sem klofna að fullu í vatni, teljast til sterkra basa.

Tökum sem dæmi upplausn vítissóda (natríumhýdroxíðs) í vatni:

$$NaOH(s) \rightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq)$$

Þessi jafna staðfestir að natríumhýdroxíð er basi. Þegar NaOH leysist upp í vatni klofnar það og myndar Na^+ og OH^--jónir. Þetta á einnig við um öll önnur jónaefni sem innihalda

hýdroxíðjónir. Þar sem klofnunarferlið er nánast fullkomið þegar jónaefni leysast upp í vatni við hefðbundnar aðstæður, flokkast NaOH og önnur jónísk hýdroxíð öll sem sterkir basar.

Ólíkt jónískum hýdroxíðum mynda sum efnasambönd hýdroxíðjónir þegar þau leysast upp með því að hvarfast efnafræðilega við vatnssameindir. Í öllum tilvikum hvarfast þessi efnasambönd aðeins að hluta og flokkast því sem veikir basar. Þessar tegundir efnasambanda eru einnig algengar í náttúrunni og mikilvægar vörur í ýmsum tæknigreinum. Til dæmis er heimsframleiðsla á veika basanum ammoníaki venjulega vel yfir 100 milljónum tonna árlega. Það er mikið notað sem áburður í landbúnaði, sem hráefni til efnafræðilegrar framleiðslu annarra efnasambanda og sem virkt efni í hreinsiefnum til heimilisnota (mynd 4.7). Þegar ammoníak leysist upp í vatni hvarfast það að hluta til og myndar hýdroxíðjónir, eins og sýnt er hér:

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

Þetta er samkvæmt skilgreiningu sýru-basahvarf, sem í þessu tilfelli felur í sér flutning á H^+-jónum frá vatnssameindum til ammoníaksameinda. Við hefðbundnar aðstæður er aðeins um 1% af uppleystu ammoníaki til staðar sem NH_4^+-jónir.NH_4^+



(a) (b)

Mynd 4.7 Ammóníak er veikur basi sem er notaður á margvíslegan hátt. (a) Hreint ammóníak er algengt sem áburður í landbúnaði. (b) Þynntar ammóníaklausnir eru áhrifarík heimilishreinsiefni. (mynd a: breytt verk eftir National Resources Conservation Service; mynd b: breytt verk eftir pat00139)

Hlutleysingarhvarf er ákveðin tegund sýru-basahvarfs þar sem hvarfefnin eru sýra og basi (en ekki vatn) og myndefnin eru oft salt og vatn.

$$\text{acid} + \text{base} \rightarrow \text{salt} + \text{water}$$

Til að lýsa hlutleysingarhvarfi skulum við skoða hvað gerist þegar dæmigert sýrubindandi lyf, eins og magnesíumjólk (vatnslaus sviflausn af föstu $Mg(OH)_2$), er tekið inn til að hlutleysa magasýru.

$$Mg(OH)_2(s) + 2HCl(aq) \rightarrow MgCl_2(aq) + 2H_2O(l).$$

Takið eftir að auk vatns myndar þetta hvarf salt, magnesíumklóríð.

DÆMI 4.4

Að rita jöfnur fyrir sýru-basahvörf

Skrifaðu stilltar efnajöfnur fyrir sýru-basahvörfin sem lýst er hér:

(a) veika sýran vetnishýpóklórít hvarfast við vatn

(b) lausn af baríumhýdroxíði er hlutleyst með lausn af saltpéturssýru

Lausn

(a) Hvarfefnin tvö eru gefin, HOCl og H_2O. Þar sem efnið er tilgreint sem sýra felur hvarf þess við vatn í sér flutning H^+ frá HOCl til H_2O og myndun oxóníumjóna, H_3O^+, og hýpóklórítjóna, OCl^-.

$$HOCl(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons OCl^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

Tvöföld ör á við í þessari jöfnu þar sem hún gefur til kynna að HOCl sé veik sýra sem hefur ekki hvarfast að fullu.

(b) Hvarfefnin tvö eru gefin, $Ba(OH)_2$ og HNO_3. Þar sem þetta er hlutleysingarhvarf verða myndefnin tvö vatn og salt sem samanstendur af katjón jóníska hýdroxíðsins (Ba^{2+}) og anjóninni sem myndast þegar sýran flytur vetnisjón sína (NO_3^-).$\left(NO_3^{\ -}\right)$.

$$Ba(OH)_2(aq) + 2\,HNO_3(aq) \rightarrow Ba\left(NO_3\right)_2(aq) + 2\,H_2O(l)$$

Prófaðu þig

Skrifaðu nettójónajöfnuna sem sýnir hlutleysingu hvaða sterku sýru sem er með jónísku hýdroxíði. (Ábending: Hugleiddu hvaða jónir myndast þegar sterk sýra er leyst upp í vatni.)

SVAR:

$$H_3O^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow 2\,H_2O(l)$$

EFNAFRÆÐI Í DAGLEGU LÍFI

Sýrubindandi lyf

Maginn í okkur inniheldur lausn sem er um það bil 0,03 M HCl og hjálpar okkur að melta matinn sem við borðum. Sviðinn sem fylgir brjóstsviða stafar af því að magasýra lekur upp í gegnum vöðvalokuna efst í maganum og ofan í neðsta hluta vélindans. Slímhúð vélindans nýtur ekki sömu verndar gegn ætandi áhrifum magasýrunnar og slímhúð magans, og afleiðingarnar geta verið mjög sársaukafullar. Þegar við fáum brjóstsviða líður okkur betur ef við drögum úr umframmagni sýru í vélindanu með því að taka sýrubindandi lyf. Eins og þú hefur ef til vill getið þér til um eru sýrubindandi lyf basar. Eitt algengasta sýrubindandi lyfið er kalsíumkarbónat, $CaCO_3$. Hvarfið,

$$CaCO_3(s) + 2\,HCl(aq) \rightleftharpoons CaCl_2(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

hlutleysir ekki aðeins magasýruna heldur myndar einnig CO_2 (g), sem getur leitt til ánægjulegs ropa.

Magnesíumjólk er sviflausn af torleysanlega basanum magnesíumhýdroxíði, Mg(OH) 2. Hún virkar samkvæmt eftirfarandi hvarfi:

$$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq)$$

Hýdroxíðjónirnar sem myndast í þessu jafnvægi hvarfast síðan við oxóníumjónirnar úr magasýrunni, þannig að:

$$H_3O^+ + OH^- \rightleftharpoons 2\,H_2O(l)$$

Þetta hvarf myndar ekki koldíoxíð, en sýrubindandi lyf sem innihalda magnesíum geta haft hægðalosandi áhrif. Mörg sýrubindandi lyf innihalda álhýdroxíð, $Al(OH)_3$, sem virkt efni. Álhýdroxíðið hefur tilhneigingu til að valda hægðatregðu og því nota sum sýrubindandi lyf álhýdroxíð ásamt magnesíumhýdroxíði til að vega upp á móti aukaverkunum efnanna tveggja.

EFNAFRÆÐI Í DAGLEGU LÍFI

Matreiðsluhlið efnafræðinnar

Dæmi um sýru-basaefnafræði eru algeng í matreiðsluheiminum. Eitt dæmi er notkun matarsóda, eða natríumbíkarbónats, við bakstur. $NaHCO_3$ er basi. Þegar hann hvarfast við sýru eins og sítrónusafa, áfir eða sýrðan rjóma í deigi, myndast loftbólur úr koldíoxíðgasi við niðurbrot kolsýrunnar sem verður til, og deigið „lyftir sér“. Lyftiduft er blanda af natríumbíkarbónati og einu eða fleiri sýrusöltum sem hvarfast þegar efnin tvö komast í snertingu við vatn í deiginu.

Mörgum þykir gott að setja sítrónusafa eða edik, sem bæði eru sýrur, á eldaðan fisk (mynd 4.8). Það vill svo til að fiskar hafa rokgjörn amín (basa) í líkama sínum, sem hlutleysast af sýrunum og mynda órokgjörn ammóníumsölt. Þetta dregur úr fisklyktinni og bætir einnig við „súru“ bragði sem okkur virðist líka vel.



$$CH_3COOH + NH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2 \longrightarrow CH_3COO^- + NH_3^+CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$$

Ediksýra + Pútreskín → asetatjón + pútreskíníumjón

Mynd 4.8 Hlutleysishvarf á sér stað milli sítrónusýru í sítrónum eða ediksýru í ediki og basanna í holdi fisksins.

Súrsun er aðferð sem notuð er til að varðveita grænmeti með því að nýta náttúrulega myndað súrt umhverfi. Grænmetið, til dæmis gúrka, er sett í lokaða krukku og sökkt í pækil. Pækillinn stuðlar að vexti gagnlegra baktería og bælir vöxt skaðlegra baktería. Gagnlegu bakteríurnar nærast á sterkju í gúrkunni og framleiða mjólkursýru sem úrgangsefni í ferli sem kallast gerjun. Mjólkursýran eykur að lokum sýrustig pækilsins upp í það mark að hún drepur allar skaðlegar bakteríur, sem krefjast basísks umhverfis. Án skaðlegu bakteríanna sem neyta gúrkanna geta þær geymst mun lengur en ef þær væru óvarðar. Aukaafurð súrsunarferlisins breytir bragði grænmetisins þar sem sýran gerir það súrt á bragði.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Skoðaðu hið smásæja svið sterkra og veikra sýra og basa.

Oxunar- og afoxunarhvörf

Lofthjúpur jarðar inniheldur um 20% sameindasúrefni, O_2, sem er hvarfgjarnt gas og gegnir lykilhlutverki í efnaskiptum loftháðra lífvera og í mörgum umhverfisferlum sem móta heiminn. Hugtakið oxun var upphaflega notað til að lýsa efnahvörfum sem fólu í sér O_2, en merking þess hefur þróast og vísar nú til breiðs og mikilvægs flokks efnahvarfa sem kallast oxunar-afoxunarhvörf. Nokkur dæmi um slík hvörf verða notuð til að draga upp skýra mynd af þessari flokkun.

Sum oxunar- og afoxunarhvörf fela í sér flutning rafeinda milli hvarfefna til að mynda jónaefni, eins og hvarfið milli natríums og klórs sem myndar natríumklóríð:

$$2\mathrm{Na}(s) + \mathrm{Cl}_2(g) \rightarrow 2\,\mathrm{NaCl}(s)$$

Gagnlegt er að skoða ferlið með tilliti til hvers hvarfefnis fyrir sig, það er að segja að sýna afdrif hvers hvarfefnis í formi jöfnu sem kallast hálfhvarf:

$$\mathrm{2Na}(s) \longrightarrow \mathrm{2Na^{+}}(s) + \mathrm{2e^{-}}$$
$$\mathrm{Cl_2}(g) + \mathrm{2e^{-}} \longrightarrow \mathrm{2Cl^{-}}(s)$$

Þessar jöfnur sýna að Na-frumeindir tapa rafeindum á meðan Cl-frumeindir (í Cl₂-sameindinni) bæta við sig rafeindum. Ástandsmerkið „(s)“ fyrir jónirnar sem myndast gefur til kynna að þær séu til staðar í föstu jónaefni. Fyrir oxunar- og afoxunarhvörf af þessu tagi skilgreina tap og viðtaka rafeinda þau samverkandi ferli sem eiga sér stað:

$$\textbf{oxidation} \;=\; \text{loss of electrons}$$
$$\textbf{reduction} \;=\; \text{gain of electrons}$$

Í þessu hvarfi oxast natríum og klór afoxast. Sé litið á þetta frá virkara sjónarhorni virkar natríum sem afoxari (afoxunarefni), þar sem það gefur klóri rafeindir (eða afoxar það). Á sama hátt virkar klór sem oxari (oxunarefni), þar sem það tekur rafeindir frá (oxar) natríum.

$$\textbf{reducing agent} \;=\; \text{species that is oxidized}$$
$$\textbf{oxidizing agent} \;=\; \text{species that is reduced}$$

Sum oxunar- og afoxunarferli fela þó ekki í sér flutning rafeinda. Lítum til dæmis á hvarf sem er svipað því sem myndar NaCl:

$$\mathrm{H_2}(g) + \mathrm{Cl_2}(g) \rightarrow \mathrm{2\,HCl}(g)$$

Myndefni þessa hvarfs er samgilt efnasamband, þannig að flutningur rafeinda í beinum skilningi á sér ekki stað. Til að skýra líkindin milli þessa hvarfs og þess fyrra, og gera kleift að skilgreina oxunar- og afoxunarhvörf á ótvíræðan hátt, hefur verið skilgreind stærð sem kallast oxunartala. Oxunartala (eða oxunarstig) frumefnis í efnasambandi er sú hleðsla sem frumeindir þess hefðu ef efnasambandið væri jónískt. Eftirfarandi viðmiðunarreglur eru notaðar til að ákvarða oxunartölu hvers frumefnis í efnasambandi.

1. Oxunartala frumeindar í hreinu frumefni er núll.
2. Oxunartala einatóma jónar er jöfn hleðslu jónarinnar.
3. Oxunartölur fyrir algenga málmleysingja eru venjulega ákvarðaðar sem hér segir:
   - Vetni: +1 þegar það tengist málmleysingjum, −1 þegar það tengist málmum
   - Súrefni: −2 í flestum efnasamböndum, stundum −1 í peroxíðum (O_2^{2-}), mjög sjaldan −1/2 í ofuroxíðum (O_2^{-}), og jákvæð gildi þegar það tengist flúor

$$\mathrm{O_2}^{2-}),$$

$$-\frac{1}{2}$$

$$\mathrm{O_2}^{-}),$$

- Halógenar: alltaf −1 fyrir F, −1 fyrir aðra halógena nema þegar þeir tengjast súrefni eða öðrum halógenum; í þeim tilfellum eru oxunartölurnar jákvæðar og gildin breytileg

4. Summa oxunartalna allra frumeinda í sameind eða fjölatóma jón er jöfn hleðslu sameindarinnar eða jónarinnar.

Athugið: Rétt venja við ritun hleðslu er að skrifa töluna fyrst og síðan formerkið (t.d. 2+), en oxunartala er skrifuð í öfugri röð, formerki á undan tölu (t.d. +2). Þessari venju er ætlað að leggja áherslu á muninn á þessum tveimur skyldum eiginleikum.

DÆMI 4.5

Ákvörðun oxunartalna

Fylgdu leiðbeiningunum í þessum hluta textans til að ákvarða oxunartölur allra frumefna í eftirfarandi efnategundum:

(a) H_2S

(b) SO_3^{2-}

(c) Na_2SO_4

Lausn

(a) Samkvæmt reglu 3 er oxunartala fyrir H^+ 1.

Með því að nota þessa oxunartölu og formúlu efnasambandsins má síðan nota reglu 4 til að reikna oxunartölu brennisteins:

$$\text{charge on } H_2S = 0 = (2 \times +1) + (1 \times x)$$
$$x = 0 - (2 \times +1) = -2$$

(b) Regla 3 gefur til kynna að oxunartala súrefnis sé −2.

Með því að nota þessa oxunartölu og formúlu jónarinnar má síðan nota reglu 4 til að reikna oxunartölu brennisteins:

$$\text{charge on } SO_3^{2-} = -2 = (3 \times -2) + (1 \times x)$$
$$x = -2 - (3 \times -2) = +4$$

(c) Fyrir jónaefni er þægilegt að ákvarða oxunartölur fyrir katjónina og anjónina í sitthvoru lagi.

Samkvæmt reglu 2 er oxunartala natríums +1.

Ef gert er ráð fyrir venjulegri oxunartölu súrefnis (−2 samkvæmt reglu 3) er oxunartala brennisteins reiknuð eins og mælt er fyrir um í reglu 4:

$$\text{charge on } {SO_4}^{2-} = -2 = (4 \times -2) + (1 \times x)$$
$$x = -2 - (4 \times -2) = +6$$

Prófaðu þig

Ákvarðaðu oxunarástand þeirra frumefna þar sem frumeindirnar eru undirstrikaðar í hverju af eftirfarandi efnasamböndum eða jónum:

(a) $K\underline{N}O_3$

(b) $\underline{Al}H_3$

(c) $\underline{N}{H_4}^+$

(d) $H_2\underline{P}{O_4}^-$

SVAR:

(a) N, +5; (b) Al, +3; (c) N, −3; (d) P, +5

Með því að nota hugtakið oxunartölu hefur verið sett fram yfirgripsmikil skilgreining á oxunar- og afoxunarhvörfum. Oxunar- og afoxunarhvörf eru þau hvörf þar sem eitt eða fleiri frumefni taka breytingum á oxunartölu. Þótt langflest slík hvörf feli í sér breytingar á oxunartölu tveggja eða fleiri frumefna eru til nokkrar áhugaverðar undantekningar frá þessari reglu (sjá dæmi 4.6). Skilgreiningar á samverkandi ferlum þessa flokks efnahvarfa eru því endurskoðaðar, eins og hér er sýnt:

$$\textbf{oxidation} = \text{increase in oxidation number}$$
$$\textbf{reduction} = \text{decrease in oxidation number}$$

Ef við snúum aftur að efnahvörfunum sem notuð voru til að kynna þetta efni, má nú bera kennsl á þau bæði sem oxunar- og afoxunarferli. Í efnahvarfinu milli natríums og klórs sem myndar natríumklóríð oxast natríum (oxunartala þess hækkar úr 0 í Na í +1 í NaCl) og klór afoxast (oxunartala þess lækkar úr 0 í Cl_2 í −1 í NaCl). Í efnahvarfinu milli vetnis og klórs sem myndar vetnisklóríð oxast vetni og klór afoxast.

Nokkrir undirflokkar oxunar- og afoxunarhvarfa eru þekktir, þar á meðal brunahvörf þar sem afoxarinn (einnig kallaður eldsneyti) og oxarinn (oft, en þó ekki endilega, súrefnissameindir) hvarfast af krafti og mynda umtalsvert magn af varma, og oft ljós, í formi loga. Hvörf í föstu eldflaugaeldsneyti, eins og það sem sýnt er á mynd 4.1, eru brunaferli. Dæmigert drifefnishvarf þar sem fast ál oxast af ammóníumperklórati er táknað með þessari jöfnu:

$$10\,Al(s) + 6\,NH_4ClO_4(s) \rightarrow 4\,Al_2O_3(s) + 2\,AlCl_3(s) + 12\,H_2O(g) + 3\,N_2(g)$$

TENGILL Á NÁMSEFNI

Horfðu á stutt myndband sem sýnir tilraunaskot á lítilli frumgerð af tvinneldflaugahreyfli sem ætlaður er til notkunar í nýja geimskotkerfinu sem NASA er að þróa. Fyrstu hreyflarnir

sem ræstir eru við 3 s (grær logi) nota fljótandi eldsneyti/oxara blöndu, og seinni, öflugri hreyflarnir sem ræstir eru við 4 s (gulur logi) nota fasta blöndu.

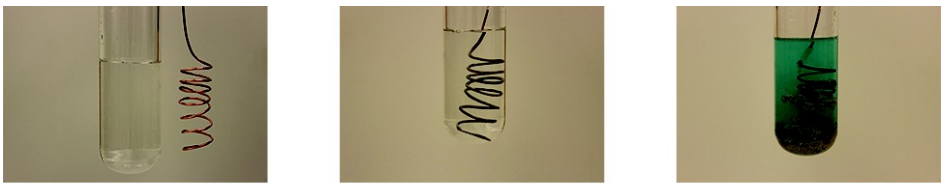
Einföld skiptihvörf eru oxunar- og afoxunarhvörf þar sem jón í lausn er hrakin úr lausn eða skipt út þegar málmfrumefni oxast. Eitt algengt dæmi um þessa tegund efnahvarfa er sýruoxun ákveðinna málma:

$$\mathrm{Zn}(s) + 2\,\mathrm{HCl}(aq) \rightarrow \mathrm{ZnCl_2}(aq) + \mathrm{H_2}(g)$$

Málmfrumefni geta einnig oxast af lausnum annarra málmsalta; til dæmis:

$$\mathrm{Cu}(s) + 2\,\mathrm{AgNO_3}(aq) \rightarrow \mathrm{Cu(NO_3)_2}(aq) + 2\,\mathrm{Ag}(s)$$

Þetta efnahvarf má sjá með því að setja koparvír í lausn sem inniheldur uppleyst silfursalt. Silfurjónir í lausninni afoxast í hreint silfur á yfirborði koparvírsins, og Cu^{2+}-jónirnar sem myndast leysast upp í lausninni og gefa henni einkennandi bláan lit (mynd 4.9).



Mynd 4.9 (a) Koparvír er sýndur við hlið lausnar sem inniheldur silfur(I) jónir. (b) Útskipting uppleystra silfurjóna fyrir koparjónir leiðir til (c) uppsöfnunar á gráum silfurmálmi á vírnum og myndunar á bláum lit í lausninni, vegna uppleystra koparjóna. (innsending: breytt verk eftir Mark Ott)

DÆMI 4.6

Að lýsa oxunar-afoxunarhvörfum

Greindu hvaða jöfnur sýna oxunar-afoxunarhvörf og gefðu hvörfunum nafn ef við á. Fyrir þau hvörf sem eru oxunar-afoxunarhvörf skal nefna oxarann og afoxarann.

(a) $\mathrm{ZnCO_3}(s) \rightarrow \mathrm{ZnO}(s) + \mathrm{CO_2}(g)$

(b) $2\,\mathrm{Ga}(l) + 3\,\mathrm{Br_2}(l) \rightarrow 2\,\mathrm{GaBr_3}(s)$

(c) $2\,\mathrm{H_2O_2}(aq) \rightarrow 2\,\mathrm{H_2O}(l) + \mathrm{O_2}(g)$

(d)

$$\mathrm{BaCl_2}(aq) + \mathrm{K_2SO_4}(aq) \rightarrow \mathrm{BaSO_4}(s) + 2\,\mathrm{KCl}(aq)$$

(e) $\mathrm{C_2H_4}(g) + 3\,\mathrm{O_2}(g) \rightarrow 2\,\mathrm{CO_2}(g) + 2\,\mathrm{H_2O}(l)$

Lausn

Oxunar-afoxunarhvörf eru samkvæmt skilgreiningu þau hvörf þar sem eitt eða fleiri frumefni taka breytingum á oxunartölu.

(a) Þetta er ekki oxunar-afoxunarhvarf þar sem oxunartölur haldast óbreyttar fyrir öll frumefni.

(b) Þetta er oxunar-afoxunarhvarf. Gallín oxast og oxunartala þess hækkar úr 0 í Ga(l) í +3 í $GaBr_3$(s). Afoxarinn er Ga(l). Bróm afoxast og oxunartala þess lækkar úr 0 í Br_2(l) í −1 í $GaBr_3$(s). Oxarinn er Br_2(l).

(c) Þetta er oxunar-afoxunarhvarf. Það er sérstaklega áhugavert ferli þar sem sama frumefnið, súrefni, bæði oxast og afoxast (svokallað mishlutfallshvarf). Súrefni oxast og oxunartala þess hækkar úr −1 í H_2O_2(aq) í 0 í O_2(g). Súrefni afoxast einnig og oxunartala þess lækkar úr −1 í H_2O_2(aq) í −2 í H_2O(l). H_2O_2 er bæði oxari og afoxari.

(d) Þetta er ekki oxunar-afoxunarhvarf þar sem oxunartölur haldast óbreyttar fyrir öll frumefni.

(e) Þetta er oxunar-afoxunarhvarf (bruni). Kolefni oxast og oxunartala þess hækkar úr −2 í C_2H_4(g) í +4 í CO_2(g). Afoxarinn (eldsneytið) er C_2H_4(g). Súrefni afoxast og oxunartala þess lækkar úr 0 í O_2(g) í −2 í H_2O(l). Oxarinn er O_2(g).

Prófaðu þig

Þessi jafna lýsir framleiðslu á tin(II)klóríði:

$$\mathrm{Sn}(s) + 2\,\mathrm{HCl}(g) \rightarrow \mathrm{SnCl_2}(s) + \mathrm{H_2}(g)$$

Er þetta oxunar-afoxunarhvarf? Ef svo er, gefðu upp nákvæmara heiti á hvarfinu ef við á, og tilgreindu oxarann og afoxarann.

SVAR:

Já, einfalt skiptihvarf. Sn(s) er afoxarinn, HCl(g) er oxarinn.

Að stilla oxunar-afoxunarhvörf með hálfhvarfaaðferðinni

Oxunar-afoxunarhvörf sem eiga sér stað í vatnslausnum fela oft í sér vatn, oxóníumjónir og hýdroxíðjónir sem hvarfefni eða myndefni. Þótt þessar efnategundir oxist hvorki né afoxist, taka þær þátt í efnabreytingum á annan hátt (t.d. með því að leggja til frumefnin sem þarf til að mynda oxóanjónir). Stundum er mjög erfitt að stilla jöfnur sem lýsa þessum hvörfum með ágiskun, svo kerfisbundnar aðferðir hafa verið þróaðar til að auðvelda ferlið. Ein mjög gagnleg nálgun er að nota hálfhvarfaaðferðina, sem felur í sér eftirfarandi skref:

1. Skrifaðu hálfhvörfin tvö sem lýsa oxunar-afoxunarferlinu.
2. Stilltu öll frumefni nema súrefni og vetni.
3. Stilltu súrefnisfrumeindir með því að bæta við H_2O-sameindum.
4. Stilltu vetnisfrumeindir með því að bæta við H^+-jónum.
5. Stilltu hleðslu með því að bæta við rafeindum.
6. Ef nauðsyn krefur, margfaldaðu stuðla hvors hálfhvarfs fyrir sig með minnstu mögulegu heiltölum til að fá jafnmargar rafeindir í báðum.
7. Leggðu stilltu hálfhvörfin saman og einfaldaðu með því að fjarlægja efnategundir sem koma fyrir báðum megin við jöfnuna.

8. Fyrir efnahvörf sem eiga sér stað í basískum lausnum (umframmagn hýdroxíðjóna) skal framkvæma þessi viðbótarskref:

a. Bættu OH^--jónum við báðar hliðar jöfnunnar í sama fjölda og fjöldi H^+-jóna.
b. Á þeirri hlið jöfnunnar sem inniheldur bæði H^+ og OH^--jónir skal sameina þessar jónir til að mynda vatnssameindir.
c. Einfaldaðu jöfnuna með því að fjarlægja allar umfram vatnssameindir.

9. Að lokum skal athuga hvort bæði fjöldi frumeinda og heildarhleðslur 1 séu jöfn.

1

Krafan um „hleðslujafnvægi“ er einfaldlega sérstök gerð „massajafnvægis“ þar sem efnategundirnar sem um ræðir eru rafeindir. Jafna verður að sýna jafnmargar rafeindir hvarfefnamegin og myndefnamegin, þannig að bæði frumeindir og hleðslur þurfa að vera í jafnvægi.

DÆMI 4.7

Stilling oxunar-afoxunarhvarfa í súrri lausn

Skrifaðu stillta jöfnu fyrir hvarf tvíkrómatjónar og járn(II)-jóna sem myndar járn(III)-jónir og króm(III)-jónir í súrri lausn.

$$Cr_2O_7^{2-} + Fe^{2+} \rightarrow Cr^{3+} + Fe^{3+}$$

Lausn

1. Skref 1.
Skrifaðu hálfhvörfin tvö.
Hvert hálfhvarf inniheldur eitt hvarfefni og eitt myndefni sem eiga eitt frumefni sameiginlegt.
$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$
$Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr^{3+}$

2. Skref 2.
Stilltu öll frumefni nema súrefni og vetni. Járnhálfhvarfið er þegar stillt, en krómhálfhvarfið sýnir tvær Cr-frumeindir vinstra megin og eina Cr-frumeind hægra megin. Með því að breyta stuðlinum hægra megin í jöfnunni í 2 næst jafnvægi hvað varðar Cr-frumeindir.
$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$
$Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 2\,Cr^{3+}$

3. Skref 3.
Jafnaðu súrefnisfrumeindir með því að bæta við H_2O-sameindum. Járnhálfhvarfið inniheldur engar O-frumeindir. Í krómhálfhvarfinu eru sjö O-frumeindir vinstra megin en engar hægra megin. Því er sjö vatnssameindum bætt við hægra megin.

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$$

$$Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

4. Skref 4.
   Jafnaðu vetnisfrumeindir með því að bæta við H^+-jónum. Járnhálfhvarfið inniheldur engar H-frumeindir. Í krómhálfhvarfinu eru 14 H-frumeindir hægra megin en engar vinstra megin. Því er 14 vetnisjónum bætt við vinstra megin.
   $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$
   $Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$
5. Skref 5.
   Jafnaðu hleðslu með því að bæta við rafeindum. Í járnhálfhvarfinu er heildarhleðslan 2+ vinstra megin (1 Fe^{2+}-jón) og 3+ hægra megin (1 Fe^{3+}-jón). Með því að bæta einni rafeind hægra megin verður heildarhleðslan þeim megin (3+) + (1−) = 2+ og hleðslan er þar með jöfnuð.
   Í krómhálfhvarfinu er heildarhleðslan (1 × 2−) + (14 × 1+) = 12+ vinstra megin (1 $Cr_2O_7^{2-}$-jón og 14 H^+-jónir). Heildarhleðslan hægra megin er (2 × 3+) = 6 + (2 Cr^{3+}-jónir). Með því að bæta sex rafeindum vinstra megin verður heildarhleðslan þeim megin (12+ + 6−) = 6+ og hleðslan er þar með jöfnuð.

   ×

   ×

   $(1\,Cr_2O_7^{2-}$

   ×

   $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$
   $Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,e^- \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$
6. Skref 6.
   Margfaldaðu hálfhvörfin tvö þannig að fjöldi rafeinda í öðru hvarfinu verði jafn fjölda rafeinda í hinu. Til að samræmast massavarðveislu og þeirri hugmynd að oxunar-afoxunarhvörf feli í sér flutning (en ekki myndun eða eyðingu) rafeinda, verður að margfalda stuðul járnhálfhvarfsins með 6.
   $6Fe^{2+} \rightarrow 6\,Fe^{3+} + 6\,e^-$
   $Cr_2O_7^{2-} + 6\,e^- + 14\,H^+ \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$
7. Skref 7.
   Leggðu saman stilltu hálfhvörfin og styttu út þær efnategundir sem koma fyrir báðum megin í jöfnunni.
   $6\,Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 6\,e^- + 14\,H^+ \rightarrow 6\,Fe^{3+} + 6\,e^- + 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$
   Aðeins rafeindirnar sex eru umfram. Ef þær eru fjarlægðar hvoru megin úr jöfnunni fæst þessi einfaldaða og stillta jafna:
   $6\,Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ \rightarrow 6\,Fe^{3+} + 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$

Lokaathugun á jafnvægi frumeinda og hleðslu staðfestir að jafnan er stillt.

	Hvarfefni	Myndefni
Fe	6	6
Cr	2	2
O	7	7
H	14	14
hleðsla	24+	24+

Prófaðu þig

Í basískri lausn hvarfast sameindaklór, Cl_2, við hýdroxíðjónir, OH^-, og myndar klóríðjónir, Cl^-, og klóratjónir, ClO_3^-. Vísbending: Þetta er sundrunarhvarf þar sem frumefnið klór er bæði oxað og afoxað. Skrifaðu stillta jöfnu fyrir þetta efnahvarf.

SVAR:

$$3\,Cl_2(aq) + 6\,OH^-(aq) \rightarrow 5\,Cl^-(aq) + ClO_3^-(aq) + 3\,H_2O(l)$$

4.3 Efnamagnfræði efnahvarfa

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- útskýrt hugtakið efnamagnfræði í tengslum við efnahvörf
- notað stilltar efnajöfnur til að leiða út efnamagnfræðilega stuðla sem tengja saman magn hvarfefna og myndefna
- framkvæmt efnamagnfræðilega útreikninga sem fela í sér massa, mól og mólstyrk lausna

Stillt efnajafna veitir miklar upplýsingar á mjög hnitmiðaðan hátt. Efnaformúlur sýna hvaða hvarfefni og myndefni taka þátt í efnabreytingunni, sem gerir kleift að flokka efnahvarfið. Stuðlar gefa upp hlutfallslegan fjölda þessara efna. Þannig má meta magnbundið samband milli þess magns efna sem eyðist og myndast í hvarfinu. Þessi magnbundnu tengsl kallast efnamagnfræði efnahvarfsins. Hugtakið er dregið af grísku orðunum stoicheion (sem þýðir „frumefni“) og metron (sem þýðir „mál“ eða „mæling“). Í þessum kafla er fjallað um hvernig stilltar efnajöfnur eru notaðar í margvíslegum efnamagnfræðilegum notkunum.

Almenn nálgun við notkun efnamagnfræðilegra tengsla svipar mjög til þess hvernig fólk ber sig að við margar hversdagslegar athafnir. Matargerð er til dæmis ágætis samanburður. Uppskrift að átta pönnukökum krefst 1 bolla af pönnukökudeigi, 3/4 bolla af mjólk og eins eggs. „Jafnan“ sem lýsir pönnukökubakstri samkvæmt þessari uppskrift er:$\frac{3}{4}$

$$1\,\text{cup mix} + \frac{3}{4}\,\text{cup milk} + 1\,\text{egg} \rightarrow 8\,\text{pancakes}$$

Ef þörf er á tveimur tylftum af pönnukökum fyrir stóran fjölskyldumorgunverð þarf að auka magn innihaldsefna í réttu hlutfalli við það magn sem gefið er upp í uppskriftinni. Til dæmis er fjöldi eggja sem þarf til að baka 24 pönnukökur

$$24\,\text{pancakes} \times \frac{1\,\text{egg}}{8\,\text{pancakes}} = 3\,\text{eggs}$$

Stilltar efnajöfnur eru notaðar á svipaðan hátt til að ákvarða magn eins hvarfefnis sem þarf til að hvarfast við tiltekið magn annars hvarfefnis, eða til að mynda tiltekið magn myndefnis, og svo framvegis. Stuðlarnir í stilltu jöfnunni eru notaðir til að leiða út efnamagnfræðilega stuðla sem gera kleift að reikna út æskilegt magn. Til að skýra þessa hugmynd skulum við skoða framleiðslu á ammoníaki við hvarf vetnis og köfnunarefnis:

$$\text{N}_2(g) + 3\,\text{H}_2(g) \rightarrow 2\,\text{NH}_3(g)$$

Þessi jafna sýnir að ammoníaksameindir myndast úr vetnissameindum í hlutföllunum 2:3. Hægt er að leiða út efnamagnfræðilega stuðla með því að nota hvaða mælieiningu magns (fjölda) sem er:

$$\frac{2\,\text{NH}_3\,\text{molecules}}{3\,\text{H}_2\,\text{molecules}} \text{ or } \frac{2\,\text{doz NH}_3\,\text{molecules}}{3\,\text{doz H}_2\,\text{molecules}} \text{ or } \frac{2\,\text{mol NH}_3\,\text{molecules}}{3\,\text{mol H}_2\,\text{molecules}}$$

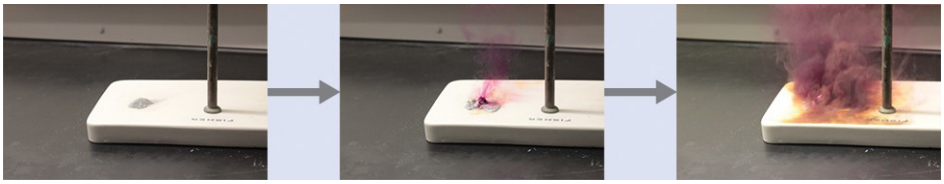
Þessa efnamagnfræðilegu stuðla er hægt að nota til að reikna út fjölda ammoníaksameinda sem myndast úr tilteknum fjölda vetnissameinda, eða fjölda vetnissameinda sem þarf til að mynda tiltekinn fjölda ammoníaksameinda. Hægt er að leiða út svipaða stuðla fyrir hvaða par efna sem er í hvaða efnajöfnu sem er.

DÆMI 4.8

Mól hvarfefnis sem þarf í efnahvarfi

Hversu mörg mól af I2 þarf til að hvarfast við 0,429 mól af Al samkvæmt eftirfarandi jöfnu (sjá mynd 4.10)?

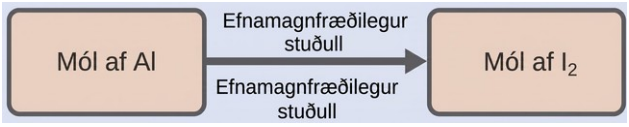
$$2\,\text{Al} + 3\,\text{I}_2 \rightarrow 2\,\text{AlI}_3$$



Mynd 4.10 Ál og joð hvarfast og mynda áljoðíð. Hiti efnahvarfsins gufar upp hluta af fasta joðinu sem fjólublárri gufu. (heimild: breytt verk eftir Mark Ott)

Lausn

Með hliðsjón af stilltu efnajöfnunni er efnamagnfræðilegi stuðullinn sem tengir efnin tvö sem um ræðir 3 mól I_2 / 2 mól Al. Mólfjöldi joðs fæst með því að margfalda gefinn mólfjölda áls með þessum stuðli: $\frac{3\ \text{mol}\ I_2}{2\ \text{mol Al}}$.



$$\begin{aligned}\text{mol } I_2 &= 0.429\ \cancel{\text{mol Al}} \times \frac{3\ \text{mol } I_2}{2\ \cancel{\text{mol Al}}} \\ &= 0.644\ \text{mol } I_2\end{aligned}$$

Prófaðu þig

Hversu mörg mól af $Ca(OH)_2$ þarf til að hvarfast við 1,36 mól af H_3PO_4 og mynda $Ca_3(PO_4)_2$ samkvæmt jöfnunni $3\ Ca(OH)_2 + 2\ H_3PO_4 \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 6\ H_2O$?
$3\,Ca(OH)_2 + 2\,H_3PO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 6\,H_2O$?

SVAR:

2,04 mól

DÆMI 4.9

Fjöldi myndefnasameinda sem myndast í efnahvarfi

Hversu margar koldíoxíðsameindir myndast þegar 0,75 mól af própani brenna samkvæmt þessari jöfnu?

$$C_3H_8 + 5\,O_2 \rightarrow 3\,CO_2 + 4\,H_2O$$

Lausn

Aðferðin hér er sú sama og í dæmi 4.8, þótt beðið sé um heildarfjölda sameinda en ekki fjölda móla af sameindum. Þetta krefst þess einfaldlega að notaður sé umreiknistuðull úr mólum í fjölda, það er tala Avogadros.

Stillta jafnan sýnir að koldíoxíð myndast úr própani í hlutföllunum 3:1:

$$\frac{3\ \text{mol}\ CO_2}{1\ \text{mol}\ C_3H_8}$$

Með því að nota þennan efnamagnfræðilega stuðul, uppgefinn mólfjölda própans og tölu Avogadros,



$$0.75\,\text{mol}\,C_3H_8 \times \frac{3\,\text{mol}\,CO_2}{1\,\text{mol}\,C_3H_8} \times \frac{6.022 \times 10^{23}\,CO_2\,\text{molecules}}{\text{mol}\,CO_2} = 1.4 \times 10^{24}\,CO_2\,\text{molecules}$$

Prófaðu þig

Hversu margar NH_3-sameindir myndast við hvarf 4,0 mól af $Ca(OH)_2$ samkvæmt eftirfarandi jöfnu:

$$(NH_4)_2SO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2\,NH_3 + CaSO_4 + 2\,H_2O$$

SVAR:

$4.8 \times 10^{24}\ NH_3$ molecules

Þessi dæmi sýna hversu auðvelt er að tengja saman magn þeirra efna sem taka þátt í efnahvarfi þegar efnahlutföll eru þekkt. Það er hins vegar ekki auðvelt að mæla fjölda frumeinda og sameinda beint. Því krefst hagnýt notkun efnamagnfræði þess að við notum massa, sem auðveldara er að mæla.

DÆMI 4.10

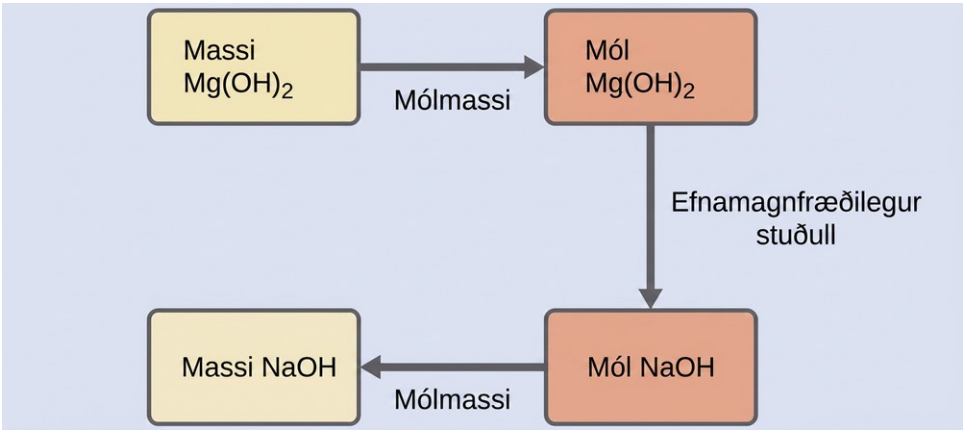
Tengsl massa hvarfefna og myndefna

Hvaða massa af natríumhýdroxíði, NaOH, þarf til að framleiða 16 g af sýrubindandi lyfinu magnesíumjólk [magnesíumhýdroxíð, $Mg(OH)_2$] samkvæmt eftirfarandi efnahvarfi?

$$MgCl_2(aq) + 2\,NaOH(aq) \rightarrow Mg(OH)_2(s) + 2\,NaCl(aq)$$

Lausn

Sú nálgun sem áður var notuð í dæmum 4.8 og 4.9 er sömuleiðis notuð hér. Það þýðir að við verðum að leiða út viðeigandi efnamagnfræðilegan stuðul úr stilltu efnajöfnunni og nota hann til að tengja saman magn efnanna tveggja sem um ræðir. Í þessu síðasta skrefi er einnig notaður mólmassi NaOH til að breyta mólum NaOH í grömm.



$$16\,\text{g Mg(OH)}_2 \times \frac{1\,\text{mol Mg(OH)}_2}{58.3\,\text{g Mg(OH)}_2} \times \frac{2\,\text{mol NaOH}}{1\,\text{mol Mg(OH)}_2} \times \frac{40.0\,\text{g NaOH}}{\text{mol NaOH}} = 22\,\text{g NaOH}$$

Prófaðu þig

Hvaða massa af gallíumoxíði, Ga_2O_3, er hægt að framleiða úr 29,0 g af gallíummálmi? Jafnan fyrir hvarfið er $4\,Ga + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,Ga_2O_3$.$4\,Ga + 3\,O_2 \rightarrow 2\,Ga_2O_3$.

SVAR:

39.0 g

DÆMI 4.11

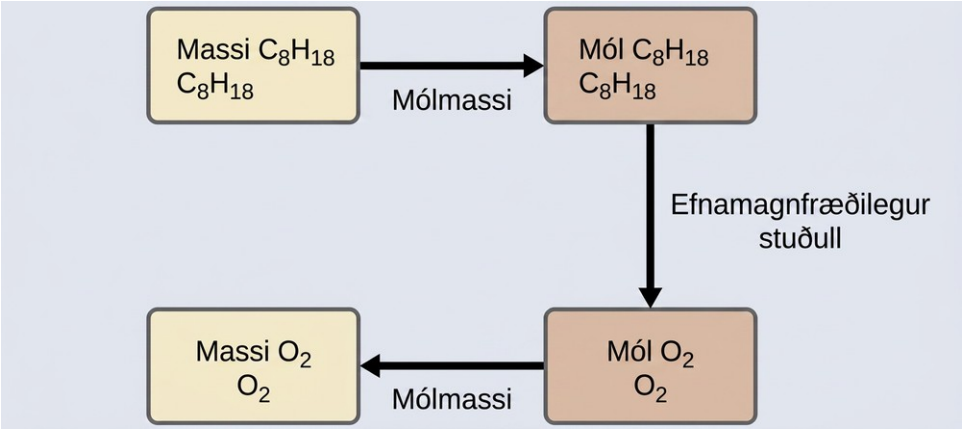
Tengsl massa hvarfefna

Hvaða massi súrefnisgass, O_2, úr andrúmsloftinu eyðist við bruna á 702 g af oktani, C_8H_{18}, sem er eitt helsta innihaldsefni bensíns?

$$2\,C_8H_{18} + 25\,O_2 \rightarrow 16\,CO_2 + 18\,H_2O$$

Lausn

Aðferðin sem hér þarf að beita er sú sama og í dæmi 4.10. Eini munurinn er sá að bæði uppgefni massinn og massinn sem beðið er um eiga við um hvarfefni.



$$702\,\text{g}\,C_8H_{18} \times \frac{1\,\text{mol}\,C_8H_{18}}{114.23\,\text{g}\,C_8H_{18}} \times \frac{25\,\text{mol}\,O_2}{2\,\text{mol}\,C_8H_{18}} \times \frac{32.00\,\text{g}\,O_2}{\text{mol}\,O_2} = 2.46 \times 10^3\,\text{g}\,O_2$$

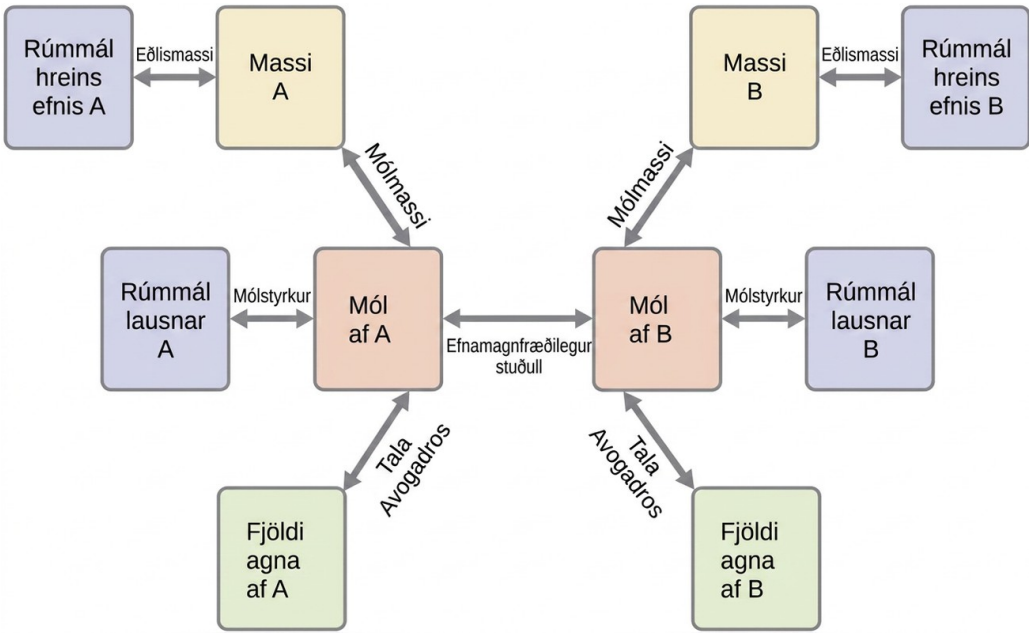
Prófaðu þig

Hvaða massa af CO þarf til að hvarfast við 25,13 g af Fe_2O_3 samkvæmt efnajöfnunni Fe_2O_3 + 3 CO ⟶ 2 Fe + 3 CO_2?$Fe_2O_3 + 3\,CO \rightarrow 2\,Fe + 3\,CO_2$?

SVAR:

13.22 g

Þessi dæmi sýna aðeins fáein tilvik um útreikninga í efnamagnfræði efnahvarfa. Fjölmörg tilbrigði við upphafs- og lokaskref útreikninganna eru möguleg, allt eftir því hvaða stærðir eru gefnar og hverra er leitað (rúmmál, styrkur lausna og svo framvegis). Óháð smáatriðum eiga allir þessir útreikningar einn sameiginlegan lykilþátt: notkun efnamagnfræðilegra stuðla sem leiddir eru út frá stilltum efnajöfnum. Mynd 4.11 sýnir almennt yfirlit yfir hin ýmsu reikniskref sem tengjast mörgum útreikningum í efnamagnfræði efnahvarfa.



Mynd 4.11 Flæðiritið sýnir hin ýmsu reikniskref sem felast í flestum útreikningum í efnamagnfræði efnahvarfa.

EFNAFRÆÐI Í DAGLEGU LÍFI

Loftpúðar

Loftpúðar (mynd 4.12) hafa verið öryggisbúnaður í flestum bílum frá tíunda áratug síðustu aldar. Til að loftpúði virki þarf hann að blásast hratt upp með hæfilegu magni (rúmmáli) af gasi þegar bíll lendir í árekstri. Í mörgum loftpúðakerfum í bílum er þetta leyst með hraðri sundrun natríumazíðs, NaN_3.

$$2\,NaN_3(s) \rightarrow 3\,N_2(g) + 2\,Na(s)$$

Þetta efnahvarf er mjög hratt og myndar köfnunarefnisgas sem getur opnað og blásið upp dæmigerðan loftpúða á broti úr sekúndu (~0,03–0,1 s). Meðal margra tæknilegra atriða sem þarf að hafa í huga er að magn natríumazíðs sem notað er verður að vera hæfilegt til að mynda nægilegt köfnunarefnisgas til að blása loftpúðann að fullu upp og tryggja rétta virkni hans. Til dæmis mun lítill massi (~100 g) af NaN_3 mynda um það bil 50 L af N_2.



Mynd 4.12 Loftpúðar blásast upp við árekstur til að lágmarka alvarleg meiðsl farþega. (mynd: Jon Seidman)

4.4 Heimtur efnahvarfa

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- útskýrt hugtökin fræðileg heimt og takmarkandi hvarfefni.
- leitt út fræðileg heimt efnahvarfs við tilteknar aðstæður.
- reiknað út prósentuheimtu efnahvarfs.

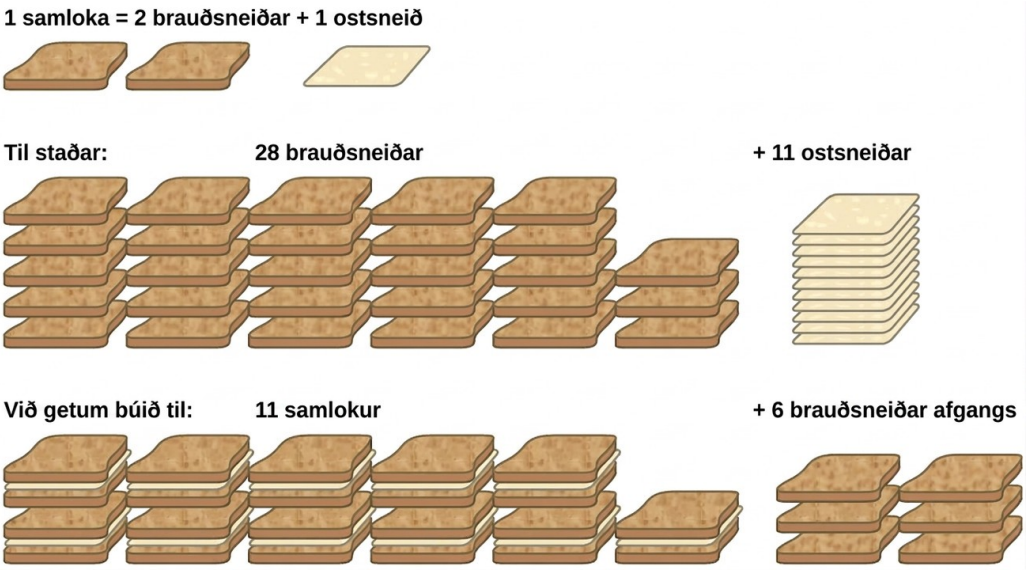
Hlutfallslegt magn hvarfefna og myndefna í stilltri efnajöfnu kallast oft efnajöfnumagn. Öll dæmin í fyrri kafla byggðust á efnajöfnumagni hvarfefna. Þegar til dæmis var reiknað út magn myndefnis sem myndaðist úr tilteknu magni hvarfefnis var gert ráð fyrir að öll önnur nauðsynleg hvarfefni væru til staðar í efnajöfnumagni eða umframmagni. Í þessum kafla eru skoðaðar raunhæfari aðstæður þar sem hvarfefni eru ekki til staðar í efnajöfnumagni.

Takmarkandi hvarfefni

Skoðum aðra samlíkingu úr matargerð, það að gera grillaðar ostasamlokur (mynd 4.13):

$$1 \text{ slice of cheese} + 2 \text{ slices of bread} \rightarrow 1 \text{ sandwich}$$

Efnajöfnumagn samlokuhráefna fyrir þessa uppskrift er brauð- og ostsneiðar í hlutfallinu 2:1. Ef við höfum 28 brauðsneiðar og 11 ostsneiðar getum við útbúið 11 samlokur samkvæmt uppskriftinni. Þá er allur osturinn notaður en sex brauðsneiðar verða afgangs. Í þessu dæmi takmarkast fjöldi samloka af fjölda ostsneiða, en brauðsneiðarnar eru í umframmagni.



Mynd 4.13 Samlokugerð getur lýst hugtökunum um takmarkandi hvarfefni og umframhvarfefni.

Skoðum þetta hugtak nú með tilliti til efnaferlis, þar sem vetni hvarfast við klór og myndar vetnisklóríð:

$$H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g)$$

Stillta efnajafnan sýnir að vetni og klór hvarfast í hlutföllunum 1:1. Ef þessi hvarfefni eru til staðar í öðrum hlutföllum mun annað þeirra næstum alltaf eyðast að fullu og þannig takmarka magn myndefnis sem getur myndast. Þetta efni er takmarkandi hvarfefnið, en hitt efnið er umframhvarfefnið. Til að finna takmarkandi hvarfefni og umframhvarfefni í tilteknum aðstæðum þarf að reikna mólfjölda hvers hvarfefnis og bera hann saman við hlutföllin í stilltu efnajöfnunni. Ímyndum okkur til dæmis að 3 mól af H_2 og 2 mól af Cl_2 séu blönduð saman. Þetta þýðir að hlutfall vetnis og klórs í hvarfinu er 3:2 (eða 1,5:1), sem er hærra en hlutfallið 1:1 samkvæmt efnajöfnunni. Vetni er því í umframmagni og klór er takmarkandi hvarfefnið. Þegar allt klórið (2 mól) hefur hvarfast munu 2 mól af þeim 3 mólum af vetni sem til staðar voru hafa eyðst, og 1 mól af vetni verður óhvarfað.

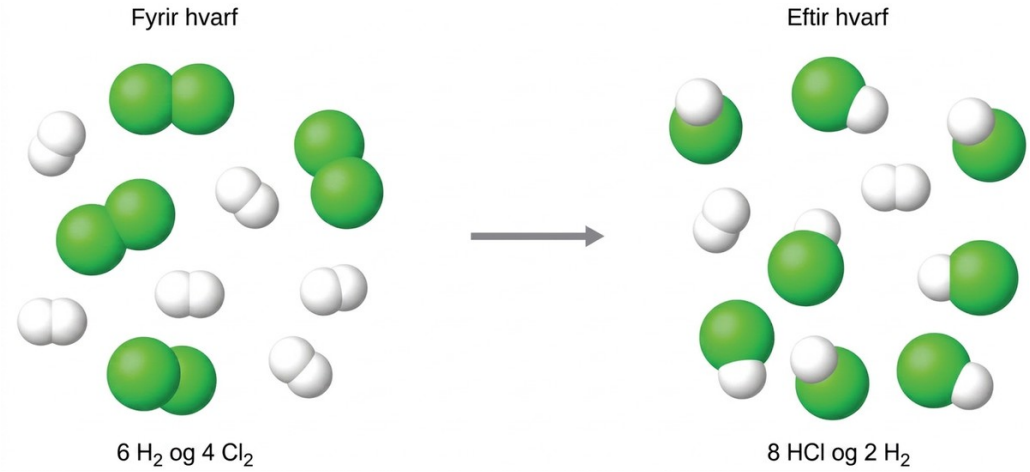
Önnur aðferð til að finna takmarkandi hvarfefnið felst í því að bera saman magn myndefnis sem búist er við ef hvort hvarfefni um sig hvarfast að fullu. Magn hvers hvarfefnis er notað til að reikna út í sitthvoru lagi hversu mikið myndefni myndi myndast samkvæmt hlutföllum efnajöfnunnar. Það hvarfefni sem gefur minna magn af myndefni er takmarkandi hvarfefnið. Í dæminu í fyrri málsgrein myndi fullkomið hvarf vetnisins gefa af sér

$$\text{mol HCl produced} = 3\ \text{mol}\ H_2 \times \frac{2\ \text{mol HCl}}{1\ \text{mol}\ H_2} = 6\ \text{mol HCl}$$

Fullkomið hvarf klórsins sem til staðar er myndi mynda

$$\text{mol HCl produced} = 2\ \text{mol}\ Cl_2 \times \frac{2\ \text{mol HCl}}{1\ \text{mol}\ Cl_2} = 4\ \text{mol HCl}$$

Klórið mun eyðast að fullu þegar 4 mól af HCl hafa myndast. Þar sem nóg vetni var til staðar til að mynda 6 mól af HCl mun óhvarfað vetni verða eftir þegar hvarfinu er lokið. Klór er því takmarkandi hvarfefnið og vetni er umframhvarfefnið (mynd 4.14).



Þegar H2 og Cl2 er blandað saman í öðrum hlutföllum en efnajafnan segir til um takmarkar annað hvarfefnið magn HCl sem getur myndast. Þessi mynd sýnir hvarf þar sem vetni er í umframmagni og klór er takmarkandi hvarfefnið.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Skoðaðu þessa gagnvirku hermun sem sýnir hugtökin um takmarkandi hvarfefni og umframhvarfefni.

DÆMI 4.12

Að finna takmarkandi hvarfefnið

Kísilnítríð er mjög hart og hitaþolið keramikefni sem notað er í hverflablöð þotuhreyfla. Það er framleitt samkvæmt eftirfarandi jöfnu:

$$3\mathrm{Si}(s) + 2\,\mathrm{N_2}(g) \rightarrow \mathrm{Si_3N_4}(s)$$

Hvort er takmarkandi hvarfefnið þegar 2,00 g af Si og 1,50 g af N2 hvarfast?

Lausn

Reiknaðu mólfjölda hvarfefnanna sem gefinn er upp og berðu hann síðan saman við stilltu efnajöfnuna til að finna takmarkandi hvarfefnið.

$$\text{mol Si} = 2.00\,\text{g Si} \times \frac{1\,\text{mol Si}}{28.09\,\text{g Si}} = 0.0712\,\text{mol Si}$$

$$\text{mol N}_2 = 1.50\,\text{g N}_2 \times \frac{1\,\text{mol N}_2}{28.02\,\text{g N}_2} = 0.0535\,\text{mol N}_2$$

Uppgefið mólhlutfall Si:N2 er:

$$\frac{0.0712 \text{ mol Si}}{0.0535 \text{ mol N}_2} = \frac{1.33 \text{ mol Si}}{1 \text{ mol N}_2}$$

The stoichiometric Si:N_2 ratio is:

$$\frac{3 \text{ mol Si}}{2 \text{ mol N}_2} = \frac{1.5 \text{ mol Si}}{1 \text{ mol N}_2}$$

Samanburður á þessum hlutföllum sýnir að Si er til staðar í minna magni en efnajafnan krefst, og er því takmarkandi hvarfefnið.

Að öðrum kosti er hægt að reikna út það magn myndefnis sem búast má við ef hvort hvarfefni um sig hvarfast að fullu. Þessi 0,0712 mól af kísli myndu gefa af sér

$$\text{mol Si}_3\text{N}_4 \text{ produced} = 0.0712 \text{ mol Si} \times \frac{1 \text{ mol Si}_3\text{N}_4}{3 \text{ mol Si}} = 0.0237 \text{ mol Si}_3\text{N}_4$$

en 0,0535 mól af köfnunarefni myndu mynda

$$\text{mol Si}_3\text{N}_4 \text{ produced} = 0.0535 \text{ mol N}_2 \times \frac{1 \text{ mol Si}_3\text{N}_4}{2 \text{ mol N}_2} = 0.0268 \text{ mol Si}_3\text{N}_4$$

Þar sem kísill gefur af sér minna magn af myndefni er hann takmarkandi hvarfefnið.

Prófaðu þig

Hvort er takmarkandi hvarfefnið þegar 5,00 g af H2 og 10,0 g af O2 hvarfast og mynda vatn?

SVAR:

O_2

Prósentuheimt

Það magn myndefnis sem getur myndast í efnahvarfi við tiltekin skilyrði, reiknað út frá efnamagni í stilltri efnajöfnu, kallast fræðileg heimt efnahvarfsins. Í reynd kallast það magn myndefnis sem fæst raunheimt. Raunheimt er oft minni en fræðileg heimt af ýmsum ástæðum. Sum efnahvörf ganga ekki að fullu, önnur mynda hliðarmyndefni, og stundum tapast efni við einangrun eða hreinsun myndefnisins.

$$\text{percent yield} = \frac{\text{actual yield}}{\text{theoretical yield}} \times 100\,\%$$

Raunheimt og fræðileg heimt geta verið gefnar upp sem massi eða mólfjöldi (eða önnur viðeigandi stærð, til dæmis rúmmál ef myndefnið er gas). Svo lengi sem bæði heimtargildi eru gefin upp í sömu mælieiningum styttast einingarnar út þegar prósentuheimtin er reiknuð.

DÆMI 4.13

Útreikningur á prósentuheimt

Við efnahvarf 1,274 g af koparsúlfati við umframmagn af sinkmálmi fengust 0,392 g af koparmálmi samkvæmt jöfnunni:

$$\mathrm{CuSO_4}(aq) + \mathrm{Zn}(s) \rightarrow \mathrm{Cu}(s) + \mathrm{ZnSO_4}(aq)$$

Hver er prósentuheimtin?

Lausn

Gefnar upplýsingar sýna að koparsúlfat er takmarkandi hvarfefnið. Því er fræðileg heimt fundin með þeirri aðferð sem sýnd var í fyrri hluta, eins og hér sést:

$$1.274\,\mathrm{g\,CuSO_4} \times \frac{1\,\mathrm{mol\,CuSO_4}}{159.62\,\mathrm{g\,CuSO_4}} \times \frac{1\,\mathrm{mol\,Cu}}{1\,\mathrm{mol\,CuSO_4}} \times \frac{63.55\,\mathrm{g\,Cu}}{1\,\mathrm{mol\,Cu}} = 0.5072\ \mathrm{g\ Cu}$$

Með því að nota þessa fræðilegu heimt og uppgefið gildi fyrir raunheimt er prósentuheimtin reiknuð þannig:

$$\text{percent yield} = \left(\frac{\text{actual yield}}{\text{theoretical yield}}\right) \times 100$$

$$\begin{aligned}\text{percent yield} &= \left(\frac{0.392\ \mathrm{g\ Cu}}{0.5072\ \mathrm{g\ Cu}}\right) \times 100 \\ &= 77.3\,\%\end{aligned}$$

Prófaðu þig

Hver er prósentuheimt hvarfs sem framleiðir 12,5 g af gasinu freoni, CF_2Cl_2, úr 32,9 g af CCl_4 og umframmagni af HF?

$$\mathrm{CCl_4} + 2\,\mathrm{HF} \rightarrow \mathrm{CF_2Cl_2} + 2\,\mathrm{HCl}$$

SVAR:

48.3%

TENGSL VÍSINDAGREINA

Græn efnafræði og frumeindahagkvæmni

Markviss hönnun efnavara og ferla sem lágmarka notkun umhverfisspillandi efna og myndun úrgangs kallast græn efnafræði. Græn efnafræði er hugmyndafræðileg nálgun sem nú er beitt á mörgum sviðum vísinda og tækni. Framkvæmd hennar er tekin saman í viðmiðunarreglum sem kallast „Tólf lögmál grænnar efnafræði“ (sjá nánar á þessari vefsíðu). Eitt af þessum tólf lögmálum miðar sérstaklega að því að hámarka skilvirkni ferla við framleiðslu efnavara.

Frumeindahagkvæmni ferlis er mælikvarði á þessa skilvirkni og skilgreinist sem massaprósenta lokamyndefnis í efnasmíð miðað við massa allra hvarfefna sem notuð eru:

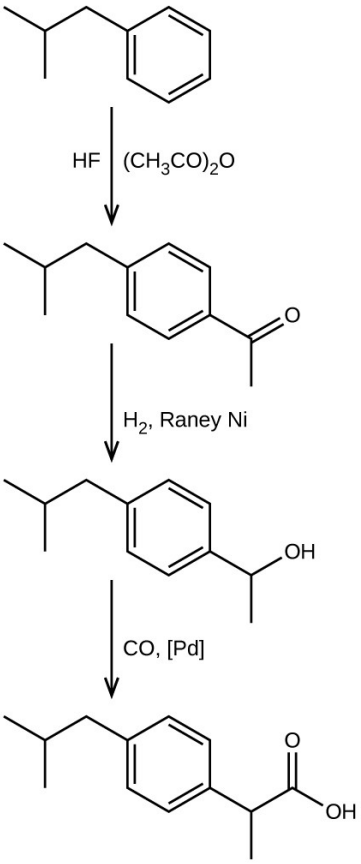
$$\text{atom economy} = \frac{\text{mass of product}}{\text{mass of reactants}} \times 100\,\%$$

Þótt skilgreiningin á frumeindahagkvæmni virðist við fyrstu sýn mjög lík skilgreiningunni á prósentuheimt skal hafa í huga að þessi eiginleiki lýsir fræðilegri skilvirkni mismunandi efnaferla. Prósentuheimt tekur aftur á móti til þess hve vel tiltekið hvarf tekst í reynd.

Efnasmíð á hinu algenga verkjalyfi íbúprófeni, sem fæst án lyfseðils, sýnir vel árangur grænnar efnafræði (mynd 4.15). Þegar íbúprófen kom fyrst á markað snemma á sjöunda áratugnum var það framleitt með sex þrepa efnasmíð sem þurfti 514 g af hvarfefnum til að mynda hvert mól (206 g) af íbúprófeni, sem samsvarar 40% frumeindahagkvæmni. Á tíunda áratugnum þróaði BHC Company (nú BASF Corporation) annað ferli sem þarf aðeins þrjú skref og hefur um 80% frumeindahagkvæmni, næstum tvöfalt meiri en upphaflega ferlið. BHC-ferlið myndar mun minni efnaúrgang, notar hættuminni og endurvinnanleg efni og skilar framleiðandanum (og síðar neytandanum) verulegum kostnaðarsparnaði. Vegna jákvæðra umhverfisáhrifa BHC-ferlisins hlaut fyrirtækið Greener Synthetic Pathways-verðlaun Umhverfisverndarstofnunar Bandaríkjanna árið 1997.



(a)



(b)

Mynd 4.15 (a) Íbúprófen er vinsælt verkjalyf sem fæst án lyfseðils og er almennt selt í 200 mg töflum. (b) BHC-ferlið til að framleiða íbúprófen krefst aðeins þriggja skrefa og sýnir fram á glæsilega frumeindahagkvæmni. (mynd a: breytt verk eftir Derrick Coetzee)

4.5 Megindleg efnagreining

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- lýst grundvallarþáttum títrunar og þyngdargreiningar.
- framkvæmt efnamagnsreikninga með því að nota dæmigerð gögn úr títrun og þyngdargreiningu.

Á 18. öld var styrkur edikssýna (í raun styrkur uppleysta efnisins) ákvarðaður með því að fylgjast með hve miklu kalíumkarbónati, K_2CO_3, þurfti að bæta smám saman við áður en freyðing hætti. Því meiri massi kalíumkarbónats sem þurfti til að stöðva freyðinguna, því sterkari var edikið.

Við vitum nú að freyðingin sem átti sér stað í þessu ferli stafaði af hvarfi við ediksýru, CH_3CO_2H, sem er það efnasamband sem ber mesta ábyrgð á lykt og bragði ediks. Ediksýra hvarfast við kalíumkarbónat samkvæmt eftirfarandi jöfnu:

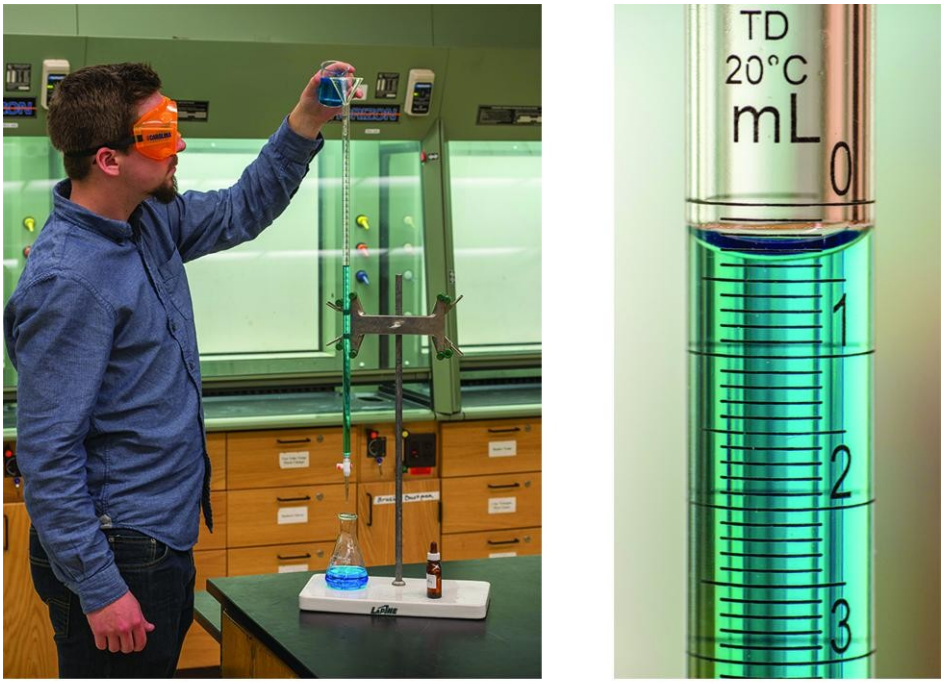
$$2\,CH_3CO_2H(aq) + K_2CO_3(s) \rightarrow 2\,CH_3CO_2K(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

Bólumyndunin stafaði af myndun CO_2.

Prófun á ediki með kalíumkarbónati er ein tegund megindlegrar efnagreiningar, það er ákvörðun á magni eða styrk efnis í sýni. Við greiningu á ediki var styrkur uppleysta efnisins (ediksýru) ákvarðaður út frá magni hvarfefnis sem gekk til hvarfs við ediksýruna.

Títrun

Aðferðin sem lýst var til að mæla styrk ediks var snemmbúin útgáfa af greiningaraðferð sem kallast títrunargreining. Dæmigerð títrunargreining felur í sér notkun búrettu (mynd 4.16) til að bæta smám saman lausn með þekktum styrk efnis (títrandi) út í sýnislausn sem inniheldur efnið sem á að mæla styrkinn á (greinandi). Títrandinn og greinandinn hvarfast samkvæmt þekktri efnamagnfræði. Með því að mæla rúmmál títrandans sem þarf til að hvarfast að fullu við greinandann (jafngildispunktur títrunarinnar) er hægt að reikna út styrk greinandans. Hægt er að greina jafngildispunkt títrunar sjónrænt ef greinileg breyting verður á útliti sýnislausnarinnar þegar efnahvarfinu lýkur. Stöðvun bólumyndunar í sígildri ediksgreiningu er eitt slíkt dæmi. Algengara er þó að sérstökum litarefnum, sem kallast litvísar, sé bætt út í sýnislausnina til að kalla fram litabreytingu við eða mjög nálægt jafngildispunkti títrunarinnar. Einnig er hægt að greina jafngildispunkta með því að mæla einhvern eiginleika lausnarinnar sem breytist á fyrirsjáanlegan hátt meðan á títrun stendur. Óháð því hvaða aðferð er notuð til að greina jafngildispunkt títrunar kallast það rúmmál títrandans sem raunverulega er mælt lokapunktur. Vel hannaðar títrunaraðferðir tryggja yfirleitt að munurinn á jafngildis- og lokapunkti sé hverfandi. Þótt hvaða efnahvarf sem er geti verið grundvöllur títrunargreiningar eru þau þrjú sem lýst er í þessum kafla (botnfallamyndun, sýru-basa og oxunar-afoxunar) algengust. Frekari upplýsingar um títrunargreiningu eru að finna í kaflanum um sýru-basa jafnvægi.



(a) (b)

Mynd 4.16 (a) Nemandi fyllir búrettu til undirbúnings fyrir títrunargreiningu. (b) Dæmigerð búretta gerir kleift að mæla rúmmál með nákvæmni upp á 0,01 mL. (mynd a: breytt verk eftir Mark Blaser og Matt Evans; mynd b: breytt verk eftir Mark Blaser og Matt Evans)

DÆMI 4.14

Títrunargreining

Lokapunkti í títrun á 50,00 mL sýni af HCl-vatnslausn var náð með því að bæta við 35,23 mL af 0,250 M NaOH-títrunarlausn. Efnahvarf títrunarinnar er:

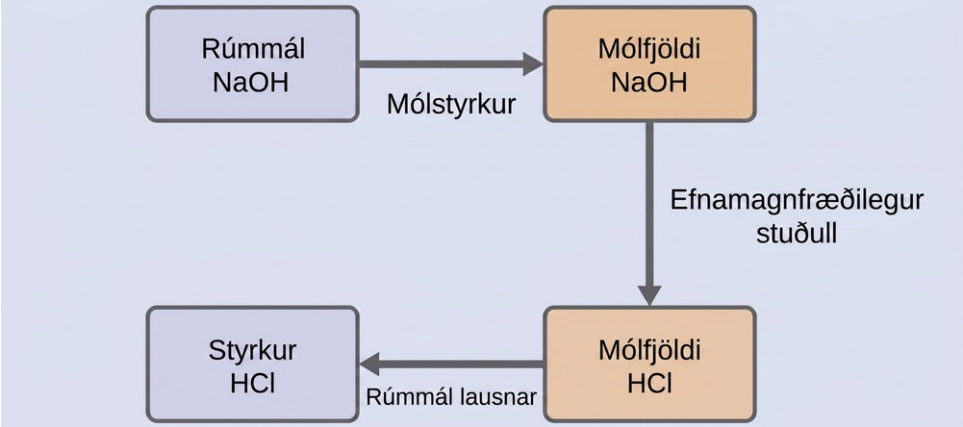
$$\mathrm{HCl}(aq) + \mathrm{NaOH}(aq) \rightarrow \mathrm{NaCl}(aq) + \mathrm{H_2O}(l)$$

Hver er mólstyrkur HCl?

Lausn

Eins og í öllum útreikningum í efnamagnfræði efnahvarfa er lykilatriðið sambandið milli mólfjölda þeirra efna sem um ræðir, eins og sýnt er í stilltu efnajöfnunni. Fylgt er þeirri nálgun sem lýst var í fyrri hlutum þessa kafla.

Í þessu dæmi munu útreikningarnir fylgja eftirfarandi skrefum:



Mólfjöldi HCl reiknast sem:

$$35.23\,\text{mL NaOH} \times \frac{1\,\text{L}}{1000\,\text{mL}} \times \frac{0.250\,\text{mol NaOH}}{1\,\text{L}} \times \frac{1\,\text{mol HCl}}{1\,\text{mol NaOH}} = 8.81 \times 10^{-3}\,\text{mol HCl}$$

Með því að nota uppgefið rúmmál HCl-lausnarinnar og skilgreiningu á mólstyrk er styrkur HCl:

$$M = \frac{\text{mol HCl}}{\text{L solution}}$$
$$M = \frac{8.81 \times 10^{-3}\,\text{mol HCl}}{50.00\,\text{mL} \times \frac{1\,\text{L}}{1000\,\text{mL}}}$$
$$M = 0.176\,M$$

Athugið: Við þessa tegund títrunarútreikninga er gagnlegt að átta sig á því að mólstyrkur lausnar jafngildir einnig fjölda millimóla af leystu efni á hvern millilítra lausnar:

$$M = \frac{\text{mol solute}}{\text{L solution}} \times \frac{\frac{10^3\,\text{mmol}}{\text{mol}}}{\frac{10^3\,\text{mL}}{\text{L}}} = \frac{\text{mmol solute}}{\text{mL solution}}$$

Með því að nota þessa útgáfu af mólstyrkseiningunni má stytta útreikninginn þar sem tveir umreikningsþættir falla brott:

$$\frac{35.23\,\text{mL NaOH} \times \frac{0.250\,\text{mmol NaOH}}{\text{mL NaOH}} \times \frac{1\,\text{mmol HCl}}{1\,\text{mmol NaOH}}}{50.00\,\text{mL solution}} = 0.176\,M\,\text{HCl}$$

Prófaðu þig

20,00 mL sýni af oxalsýruvatnslausn, $H_2C_2O_4$, var títrað með 0,09113 M kalíumpermanganatlausn, $KMnO_4$ (sjá nettójónajöfnu hér að neðan).

$$2MnO_4^-(aq) + 5H_2C_2O_4(aq) + 6H^+(aq) \rightarrow 10CO_2(g) + 2Mn^{2+}(aq) + 8H_2O(l)$$

Það þurfti 23,24 mL til að ná lokapunkti. Hver er mólstyrkur oxalsýrunnar?

SVAR:

0.2648 M

Þyngdargreining

Í þyngdargreiningu er sýni undirorpið meðferð sem veldur breytingu á eðlisástandi greinandans. Þannig má aðskilja það frá öðrum hlutum sýnisins. Með því að mæla massa sýnisins, einangraða greinandans eða annars hluta greiningarkerfisins má reikna út styrk greinandans. Við það er stuðst við þekkta efnamagnfræði þeirra efnasambanda sem eiga í hlut. Þyngdargreiningaraðferðir voru fyrstu tæknilegu aðferðirnar sem notaðar voru við magnbundna efnagreiningu. Þær eru enn mikilvæg verkfæri á nútíma efnafræðirannsóknastofum.

Nauðsynlegri ástandsbreytingu í þyngdargreiningu má ná fram með ýmsum eðlis- og efnafræðilegum ferlum. Til dæmis er rakainnihald (vatn) sýnis reglulega ákvarðað með því að mæla massa þess fyrir og eftir stýrða hitun sem lætur vatnið gufa upp. Einnig eru algengar þyngdargreiningaraðferðir þar sem greinandinn tekur þátt í botnfallshvarfi af því tagi sem lýst var fyrr í þessum kafla. Botnfallið er yfirleitt einangrað úr hvarfblöndunni með síun, þurrkað vandlega og síðan vegið (mynd 4.17). Massa botnfallsins má síðan nota, ásamt viðeigandi efnamagnfræðilegum venslum, til að reikna út styrk greinandans.



Mynd 4.17 Botnfall má fjarlægja úr hvarfblöndu með síun.

DÆMI 4.15

Þyngdargreining

0,4550 g föst blanda sem inniheldur $MgSO_4$ er leyst upp í vatni og meðhöndluð með umframmagni af $Ba(NO_3)_2$. Við það falla út 0,6168 g af $BaSO_4$.

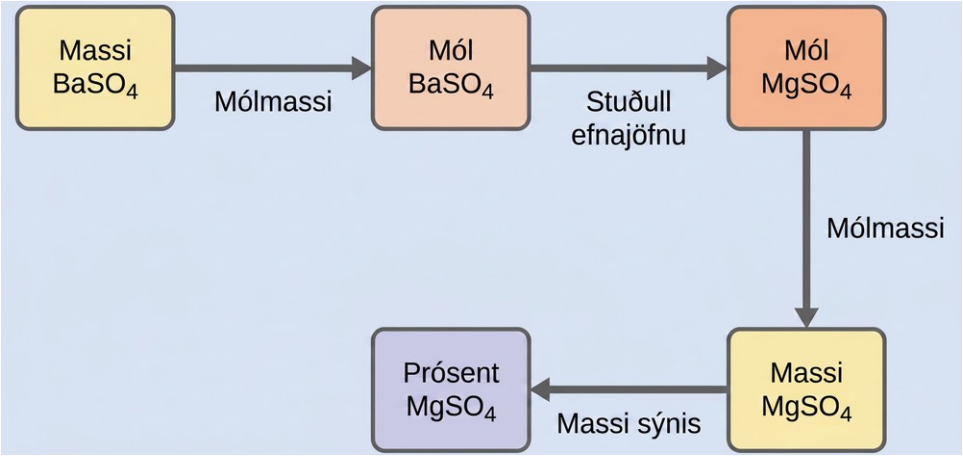
$$MgSO_4(aq) + Ba(NO_3)_2(aq) \rightarrow BaSO_4(s) + Mg(NO_3)_2(aq)$$

Hver er styrkur $MgSO_4$ í blöndunni, gefinn sem massaprósenta?

Lausn

Áætlunin fyrir þennan útreikning er svipuð og í öðrum efnamagnsútreikningum. Lykilskrefið er að tengja mólfjölda $BaSO_4$ og $MgSO_4$ með efnamagnfræðilega stuðlinum úr efnajöfnunni. Þegar massi $MgSO_4$ hefur verið reiknaður má nota hann ásamt massa sýnablöndunnar til að

reikna massaprósentuna.



Massi $MgSO_4$ sem myndi gefa uppgefinn massa botnfalls er

$$0.6168\,\text{g BaSO}_4 \times \frac{1\,\text{mol BaSO}_4}{233.43\,\text{g BaSO}_4} \times \frac{1\,\text{mol MgSO}_4}{1\,\text{mol BaSO}_4} \times \frac{120.37\,\text{g MgSO}_4}{1\,\text{mol MgSO}_4} = 0.3181\,\text{g MgSO}_4$$

Styrkur $MgSO_4$ í sýnablöndunni reiknast þá sem

$$\text{percent MgSO}_4 = \frac{\text{mass MgSO}_4}{\text{mass sample}} \times 100\,\%$$

$$\frac{0.3181\text{ g}}{0.4550\text{ g}} \times 100\,\% = 69.91\,\%$$

Prófaðu þig

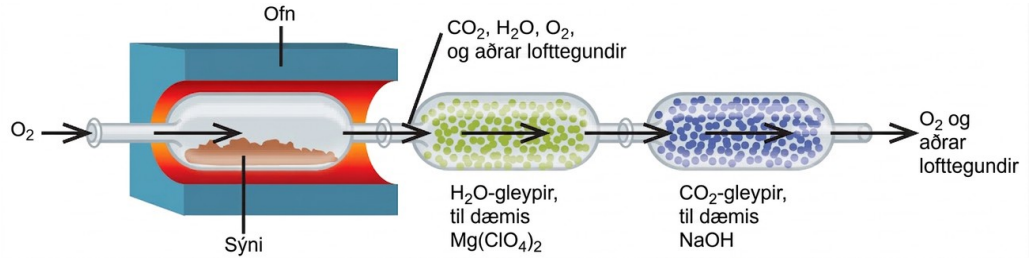
Hver er massaprósenta klóríðjóna í sýni ef 1,1324 g af sýninu gefa 1,0881 g af AgCl þegar sýnið er meðhöndlað með umframmagni af Ag^+?

$$\text{Ag}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq) \rightarrow \text{AgCl}(s)$$

SVAR:

23.76%

Hægt er að ákvarða frumefnasamsetningu vetniskolefna og skyldra efnasambanda með þyngdargreiningaraðferð sem kallast brunagreining. Við brunagreiningu er vigtað sýni af efnasambandinu hitað upp í hátt hitastig í straumi af súrefnisgasi. Þetta leiðir til fullkomins bruna þess og myndunar loftkenndra myndefna sem vitað er hver eru. Fullkominn bruni vetniskolefna gefur til dæmis eingöngu koldíoxíð og vatn sem myndefni. Loftkenndu brunamyndefnin eru leidd í gegnum aðskilin, forvigtuð söfnunartæki sem innihalda efni er draga í sig hvert myndefni fyrir sig (mynd 4.18). Massaaukning hvers tækis samsvarar massa þess myndefnis sem það dró í sig. Þennan massa má síðan nota í viðeigandi efnamagnsreikningum til að leiða út massa viðkomandi frumefnis.



Mynd 4.18 Þessi skýringarmynd sýnir helstu hluta brunagreiningartækis sem notað er til að ákvarða kolefnis- og vetnisinnihald sýnis.

DÆMI 4.16

Brunagreining

Pólýetýlen er vetniskolefnisfjölliða sem notuð er til að framleiða matvælapoka og marga aðra sveigjanlega plasthluti. Brunagreining á 0,00126 g sýni af pólýetýleni gefur 0,00394 g af CO_2 og 0,00161 g af H_2O. Hver er reynsluformúla pólýetýlens?

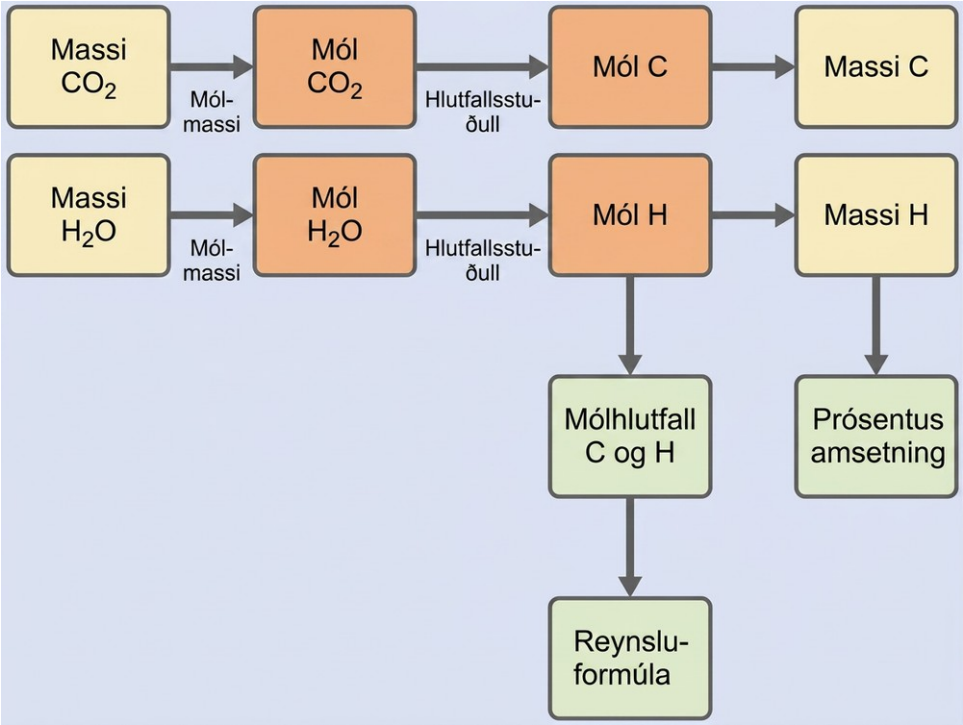
Lausn

0,00215 g sýni af pólýstýreni, sem er fjölliða úr kolefni og vetni, myndaði 0,00726 g af CO_2 og 0,00148 g af H_2O við brunagreiningu. Hver er reynsluformúla pólýstýrens?

$$C_x H_y(s) + \text{excess } O_2(g) \rightarrow x\,CO_2(g) + \frac{y}{2} H_2O(g)$$

Athugið að stillt efnajafna er ekki nauðsynleg fyrir þetta verkefni. Til að leiða út reynsluformúlu efnasambandsins þarf aðeins lágvísana x og y.

Fyrst skal reikna mólfjölda kolefnis og vetnis í sýninu með því að nota uppgefna massa koldíoxíðs og vatns. Með þessum mólfjölda má skrifa reynsluformúlu efnasambandsins eins og lýst er í fyrri kafla þessarar bókar. Yfirlit yfir þessa aðferð er sýnt í eftirfarandi flæðiriti:



$$\text{mol C} = 0.00394\ \text{g CO}_2 \times \frac{1\ \text{mol CO}_2}{44.01\ \text{g}} \times \frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol CO}_2} = 8.95 \times 10^{-5}\ \text{mol C}$$

$$\text{mol H} = 0.00161\ \text{g H}_2\text{O} \times \frac{1\ \text{mol H}_2\text{O}}{18.02\ \text{g}} \times \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol H}_2\text{O}} = 1.79 \times 10^{-4}\ \text{mol H}$$

Reynsluformúla efnasambandsins er síðan leidd út með því að finna minnstu heiltölumargfeldi fyrir þennan mólfjölda. Mólhlutfall H og C er

$$\frac{\text{mol H}}{\text{mol C}} = \frac{1.79 \times 10^{-4}\ \text{mol H}}{8.95 \times 10^{-5}\ \text{mol C}} = \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol C}}$$

og reynsluformúla pólýetýlens er CH_2.

Prófaðu þig

0,00215 g sýni af pólýstýreni, sem er fjölliða úr kolefni og vetni, myndaði 0,00726 g af CO_2 og 0,00148 g af H_2O við brunagreiningu. Hver er reynsluformúla pólýstýrens?

SVAR:

CH

Lykilhugtök

sýra
: efni sem myndar H_3O^+ þegar það leysist upp í vatni

sýru-basahvarf
: efnahvarf sem felur í sér flutning vetnisjónar milli hvarfefna

raunheimt
magn myndefnis sem myndast í efnahvarfi í reynd

greiniefni
efnategund sem til skoðunar er

stillt efnajafna
efnajafna með jafnmörgum frumeindum hvers frumefnis í hvarfefnum og myndefnum

basi
efni sem myndar OH^- þegar það leysist upp í vatni

búretta
tæki notað til nákvæmrar skömmtunar á breytilegu rúmmáli vökva, til dæmis við títrun

efnajafna
táknræn framsetning efnahvarfs

stuðull
tala sem sett er fyrir framan tákn eða formúlur í efnajöfnu til að sýna hlutfallslegt magn þeirra

brunagreining
þyngdargreiningaraðferð notuð til að ákvarða frumefnasamsetningu efnasambands með því að safna og vigta loftkennd brunamyndefni þess

brunahvarf
öflugt oxunar-afoxunarhvarf sem losar umtalsvert magn orku í formi varma og stundum ljóss

heildarjónajafna
efnajafna þar sem öll uppleyst jónuð hvarfefni og myndefni, þar með taldar áhorfandajónir, eru greinilega táknuð með formúlum fyrir sundraðar jónir þeirra

lokapunktur
mælt rúmmál títrunarlausnar sem veldur þeirri breytingu á útliti sýnislausnar eða öðrum eiginleika sem vænst er við efnamagnfræðilegt jafngildi (sjá jafngildispunktur)

jafngildispunktur
rúmmál títrunarlausnar sem þarf til að hvarfast að fullu við greiniefnið í títrunargreiningu; gefur efnamagnfræðilegt magn títrunarlausnar fyrir greiniefni sýnisins samkvæmt títrunarhvarfinu

umframhvarfefni
hvarfefni sem er til staðar í meira magni en krafist er samkvæmt efnamagnfræði efnahvarfsins

þyngdargreining
megindleg efnagreiningaraðferð sem felur í sér aðskilnað greiniefnis úr sýni með eðlis- eða efnafræðilegu ferli og síðari massamælingar á greiniefninu, myndefninu og/eða sýninu

hálfhvarf
jafna sem sýnir hvort hvert hvarfefni tapar eða tekur til sín rafeindir í efnahvarfi.

litvísir
efni sem bætt er í sýni við títrun til að gera kleift að greina lokapunkt sjónrænt

óleysanlegt
með tiltölulega litla leysni; leysist aðeins upp að litlu leyti

takmarkandi hvarfefni
hvarfefni sem er til staðar í minna magni en krafist er samkvæmt efnamagnfræði hvarfsins og takmarkar þannig magn myndefnis sem myndast

sameindajafna
efnajafna þar sem öll hvarfefni og myndefni eru sett fram sem hlutlaus efni

nettójónajafna
efnajafna þar sem aðeins þau uppleystu jónahvarfefni og myndefni sem taka efna- eða eðlisfræðilegum breytingum eru sýnd (undanskilur áhorfandajónir)

hlutleysingarhvarf
efnahvarf milli sýru og basa sem myndar salt og vatn

oxun
ferli þar sem oxunartala frumefnis hækkar við tap á rafeindum

oxunartala
(einnig oxunarástand) sú hleðsla sem hver frumeind frumefnis hefði í efnasambandi ef efnasambandið væri jóníska

oxunar-afoxunarhvarf
efnahvarf sem felur í sér breytingu á oxunartölu eins eða fleiri hvarfefna

oxari
(einnig oxunarefni) efni sem veldur oxun annars efnis og afoxast sjálft í ferlinu

prósentuheimt
mælikvarði á skilvirkni efnahvarfs, gefinn upp sem prósenta af fræðilegri heimt

botnfall
óleysanlegt myndefni sem myndast við efnahvarf leysanlegra hvarfefna

botnfallshvarf
efnahvarf sem myndar eitt eða fleiri óleysanleg myndefni; þegar hvarfefnin eru jónaefni kallast það stundum tvískiptihvarf eða víxlhvarf

myndefni
efni sem verður til við efna- eða eðlisfræðilega breytingu; sýnt hægra megin við örina í efnajöfnu

megindleg efnagreining
ákvörðun á magni eða styrk efnis í sýni

hvarfefni
efni sem verður fyrir efna- eða eðlisfræðilegri breytingu; sýnt vinstra megin við örina í efnajöfnu

afoxari
(einnig afoxunarefni) efni sem veldur afoxun annars efnis og oxast sjálft í ferlinu

afoxun
ferli þar sem oxunartala frumefnis lækkar við viðtöku rafeinda

salt
jónaefni sem getur myndast við hvarf sýru og basa og inniheldur katjón og aðra anjón en hýdroxíð eða oxíð

einfalt skiptihvarf
oxunar-afoxunarhvarf sem felur í sér oxun frumefnis af völdum jónar

leysni
hversu mikið af efni getur leysts upp í vatni eða öðrum leysi

leysanlegt
með tiltölulega mikla leysni; leysist upp að tiltölulega miklu leyti

áhorfandajón
jón sem tekur ekki efna- eða eðlisfræðilegum breytingum í efnahvarfi, en tilvist hennar er nauðsynleg til að viðhalda hleðslujafnvægi

efnamagnfræðilegur stuðull
hlutfall stuðla í stilltri efnajöfnu, notað í útreikningum sem tengja saman magn hvarfefna og myndefna

efnamagnfræði
tengsl milli magns hvarfefna og myndefna í efnahvarfi

sterk sýra
sýra sem hvarfast að fullu þegar hún leysist upp í vatni og myndar oxóníumjónir

sterkur basi
basi sem hvarfast að fullu þegar hann leysist upp í vatni og myndar hýdroxíðjónir

fræðileg heimt
magn myndefnis sem hægt er að framleiða úr tilteknu magni hvarfefna samkvæmt efnamagnfræði hvarfsins

títrunarlausn
lausn með þekktum styrk efnis sem hvarfast við greiniefnið í títrunargreiningu

títrunargreining
megindleg efnagreiningaraðferð sem felst í því að mæla það rúmmál hvarfefnislausnar sem þarf til að hvarfast að fullu við greiniefnið í sýni

veik sýra
sýra sem hvarfast aðeins að litlu leyti þegar hún leysist upp í vatni og myndar oxóníumjónir

veikur basi
basi sem hvarfast aðeins að litlu leyti þegar hann leysist upp í vatni og myndar hýdroxíðjónir

Lykiljöfnur

$$\text{percent yield} = \left(\frac{\text{actual yield}}{\text{theoretical yield}} \right) \times 100$$

Samantekt

4.1 Ritun og stilling efnajafna

Efnajöfnur eru táknrænar framsetningar á efna- og eðlisfræðilegum breytingum. Formúlur fyrir efnin sem gangast undir breytingar (hvarfefni) og efnin sem myndast við breytinguna (myndefni) eru aðskildar með ör og á undan þeim standa heiltölustuðlar sem gefa til kynna hlutfallslegan fjölda þeirra. Stilltar jöfnur eru þær þar sem stuðlarnir leiða til jafns fjölda frumeinda fyrir hvert frumefni í hvarfefnum og myndefnum. Efnahvörf í vatnslausn sem fela í sér jónuð hvarfefni eða myndefni má setja fram á raunsærri hátt með heildarjónajöfnum og, á hnitmiðaðri hátt, með nettójónajöfnum.

4.2 Flokkun efnahvarfa

Efnahvörf flokkast eftir svipuðu hegðunarmynstri. Mikill fjöldi mikilvægra hvarfa fellur í þrjá flokka: botnfallshvörf, sýru-basahvörf og oxunar-afoxunarhvörf (redox). Botnfallshvörf fela í sér myndun eins eða fleiri óleysanlegra myndefna. Sýru-basahvörf fela í sér flutning vetnisjóna milli hvarfefna. Oxunar-afoxunarhvörf fela í sér breytingu á oxunartölu fyrir eitt eða fleiri frumefni í hvarfefnum. Ritun stilltra jafna fyrir sum oxunar-afoxunarhvörf sem eiga sér stað í vatnslausnum er einfölduð með því að nota kerfisbundna nálgun sem kallast hálfhvarfaaðferðin.

4.3 Efnamagnfræði efnahvarfa

Nota má stillta efnajöfnu til að lýsa efnamagnfræði hvarfs, það er tengslunum milli magns hvarfefna og myndefna. Stuðlar úr jöfnunni eru notaðir til að leiða út efnamagnfræðilega stuðla sem síðan má nota í útreikningum sem tengja saman massa hvarfefna og myndefna, mólfjölda og aðra megindlega eiginleika.

4.4 Heimtur efnahvarfa

Þegar efnahvörf eru framkvæmd með minna en efnamagnfræðilegu magni hvarfefna ræðst magn myndefnis sem myndast af takmarkandi hvarfefni. Magn myndefnis sem myndast við efnahvarf er raunheimt þess. Raunheimt er oft minni en það magn myndefnis sem efnamagnfræði stilltu efnajöfnunnar segir fyrir um, það er fræðileg heimt. Hversu nálægt hvarfið kemst fræðilegri heimt er gefið upp sem prósentuheimt.

4.5 Megindleg efnagreining

Efnamagnfræði efnahvarfa getur þjónað sem grunnur að aðferðum í megindlegri efnagreiningu. Títranir fela í sér að mæla rúmmál títrunarlausnar sem þarf til að hvarfast að fullu við sýnislausn. Þetta rúmmál er síðan notað til að reikna styrk greiniefnis í sýninu með efnamagnfræði títrunarhvarfsins. Þyngdargreining felur í sér að aðskilja greiniefnið frá sýninu með eðlis- eða efnafræðilegu ferli, ákvarða massa þess og reikna síðan styrk þess í sýninu á grundvelli efnamagnfræði viðkomandi ferlis. Brunagreining er þyngdargreiningaraðferð sem notuð er til að ákvarða frumefnasamsetningu efnasambands með því að safna og vigta loftkennd brunamyndefni þess.

Æfingar

4.1 Ritun og stilling efnajafna

1. Hvað þýðir það að efnajafna sé stillt? Hvers vegna er mikilvægt að efnajafna sé stillt?

2. Lítum á sameindajöfnur, heildarjónajöfnur og nettójónajöfnur.

(a) Hver er munurinn á þessum tegundum jafna?

(b) Við hvaða aðstæður væru heildarjónajafna og nettójónajafna efnahvarfs nákvæmlega eins?

3. Stilltu eftirfarandi jöfnur:

(a) $\mathrm{PCl_5}(s) + \mathrm{H_2O}(l) \rightarrow \mathrm{POCl_3}(l) + \mathrm{HCl}(aq)$

(b) $\mathrm{Cu}(s)+\mathrm{HNO_3}(aq)\rightarrow \mathrm{Cu(NO_3)_2}(aq)+\mathrm{H_2O}(l)+\mathrm{NO}(g)$

(c) $\mathrm{H_2}(g)+\mathrm{I_2}(s)\rightarrow \mathrm{HI}(s)$

(d) $\mathrm{Fe}(s)+\mathrm{O_2}(g)\rightarrow \mathrm{Fe_2O_3}(s)$

(e) $\mathrm{Na}(s)+\mathrm{H_2O}(l)\rightarrow \mathrm{NaOH}(aq)+\mathrm{H_2}(g)$

(f) $\mathrm{(NH_4)_2Cr_2O_7}(s)\rightarrow \mathrm{Cr_2O_3}(s)+\mathrm{N_2}(g)+\mathrm{H_2O}(g)$

(g) $\mathrm{P_4}(s)+\mathrm{Cl_2}(g)\rightarrow \mathrm{PCl_3}(l)$

(h) $\mathrm{PtCl_4}(s)\rightarrow \mathrm{Pt}(s)+\mathrm{Cl_2}(g)$

4. Stilltu eftirfarandi jöfnur:

(a) $\mathrm{Ag}(s)+\mathrm{H_2S}(g)+\mathrm{O_2}(g)\rightarrow \mathrm{Ag_2S}(s)+\mathrm{H_2O}(l)$

(b) $\mathrm{P_4}(s)+\mathrm{O_2}(g)\rightarrow \mathrm{P_4O_{10}}(s)$

(c) $\mathrm{Pb}(s)+\mathrm{H_2O}(l)+\mathrm{O_2}(g)\rightarrow \mathrm{Pb(OH)_2}(s)$

(d) $\mathrm{Fe}(s)+\mathrm{H_2O}(l)\rightarrow \mathrm{Fe_3O_4}(s)+\mathrm{H_2}(g)$

(e) $\mathrm{Sc_2O_3}(s)+\mathrm{SO_3}(l)\rightarrow \mathrm{Sc_2(SO_4)_3}(s)$

(f)

$$\mathrm{Ca_3(PO_4)_2}(aq)+\mathrm{H_3PO_4}(aq)\rightarrow \mathrm{Ca(H_2PO_4)_2}(aq)$$

(g) $\mathrm{Al}(s)+\mathrm{H_2SO_4}(aq)\rightarrow \mathrm{Al_2(SO_4)_3}(s)+\mathrm{H_2}(g)$

(h) $\mathrm{TiCl_4}(s)+\mathrm{H_2O}(g)\rightarrow \mathrm{TiO_2}(s)+\mathrm{HCl}(g)$

5. Skrifaðu stillta sameindajöfnu sem lýsir hverju af eftirfarandi efnahvörfum.

(a) Fast kalsíumkarbónat er hitað og brotnar niður í fast kalsíumoxíð og koldíoxíðgas.

(b) Bútan á gasformi, $\mathrm{C_4H_{10}}$, hvarfast við tvíatóma súrefnisgas og myndar koldíoxíðgas og vatnsgufu.

(c) Vatnslausnir af magnesíumklóríði og natríumhýdroxíði hvarfast og mynda fast magnesíumhýdroxíð og vatnslausn af natríumklóríði.

(d) Vatnsgufa hvarfast við natríummálm og myndar fast natríumhýdroxíð og vetnisgas.

6. Skrifaðu stillta efnajöfnu sem lýsir hverju af eftirfarandi efnahvörfum.

(a) Fast kalíumklórat, $\mathrm{KClO_3}$, sundrast og myndar fast kalíumklóríð og tvíatóma súrefnisgas.

(b) Fastur álmálmur hvarfast við fast tvíatóma joð og myndar fast $\mathrm{Al_2I_6}$.

(c) Þegar föstu natríumklóríði er bætt út í vatnslausn af brennisteinssýru myndast vetnisklóríðgas og vatnslausn af natríumsúlfati.

(d) Vatnslausnir af fosfórsýru og kalíumhýdroxíði hvarfast og mynda vatnslausn af kalíumtvívetnisfosfati og fljótandi vatn.

7. Litríkir flugeldar fela oft í sér sundrun baríumnítrats og kalíumklórats og efnahvarf málmanna magnesíums, áls og járns við súrefni.

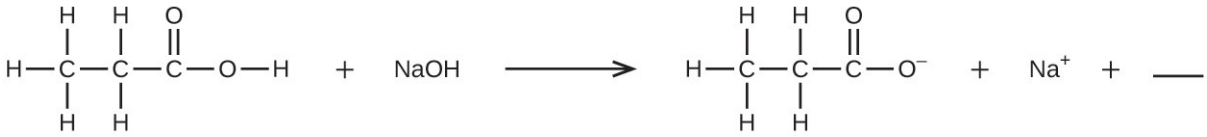
(a) Skrifaðu efnaformúlur baríumnítrats og kalíumklórats.

(b) Sundrun fasts kalíumklórats leiðir til myndunar fasts kalíumklóríðs og tvíatóma súrefnisgass. Skrifaðu efnajöfnu fyrir hvarfið.

(c) Sundrun fasts baríumnítrats leiðir til myndunar fasts baríumoxíðs, tvíatóma köfnunarefnisgass og tvíatóma súrefnisgass. Skrifaðu efnajöfnu fyrir hvarfið.

(d) Skrifaðu aðskildar efnajöfnur fyrir efnahvörf föstu málmanna magnesíums, áls og járns við tvíatóma súrefnisgas til að mynda samsvarandi málmoxíð. (Gerðu ráð fyrir að járnoxíðið innihaldi Fe^{3+} jónir.)

8. Fylltu í eyðuna með einni efnaformúlu fyrir samgilt efnasamband sem stillir jöfnuna:



9. Vatnslausn vetnisflúoríðs (flúorsýra) er notuð til að æta gler og til að greina kísilinnihald steinda. Vetnisflúoríð hvarfast einnig við sand (kísildíoxíð).

(a) Skrifaðu jöfnu fyrir efnahvarf fasts kísildíoxíðs við flúorsýru sem myndar kísiltetraflúoríð á gasformi og fljótandi vatn.

(b) Steindin flúorít (kalsíumflúoríð) finnst í miklum mæli í Illinois. Einnig er hægt að framleiða fast kalsíumflúoríð með efnahvarfi vatnslausna af kalsíumklóríði og natríumflúoríði, þar sem vatnslausn af natríumklóríði er hitt myndefnið. Skrifaðu heildarjónajöfnu og nettójónajöfnu fyrir þetta efnahvarf.

10. Nýstárlegt ferli til að vinna magnesíum úr sjó felur í sér nokkur efnahvörf. Skrifaðu stillta efnajöfnu fyrir hvert skref ferlisins.

(a) Fyrsta skrefið er sundrun fasts kalsíumkarbónats úr skeljum til að mynda fast kalsíumoxíð og koldíoxíð á gasformi.

(b) Annað skrefið er myndun fasts kalsíumhýdroxíðs sem eina myndefnisins úr efnahvarfi fasts kalsíumoxíðs við fljótandi vatn.

(c) Föstu kalsíumhýdroxíði er síðan bætt út í sjóinn, þar sem það hvarfast við uppleyst magnesíumklóríð og myndar fast magnesíumhýdroxíð og vatnslausn af kalsíumklóríði.

(d) Föstu magnesíumhýdroxíði er bætt út í saltsýrulausn, sem myndar uppleyst magnesíumklóríð og fljótandi vatn.

(e) Að lokum er magnesíumklóríðið brætt og rafgreint til að mynda fljótandi magnesíummálm og tvíatóma klórgas.

11. Út frá stilltu sameindajöfnunum, skrifaðu heildarjónajöfnu og nettójónajöfnu fyrir eftirfarandi:

(a)

$$K_2C_2O_4(aq) + Ba(OH)_2(aq) \rightarrow 2\,KOH(aq) + BaC_2O_4(s)$$

(b)

$$Pb(NO_3)_2(aq) + H_2SO_4(aq) \rightarrow PbSO_4(s) + 2\,HNO_3(aq)$$

(c)

$$CaCO_3(s) + H_2SO_4(aq) \rightarrow CaSO_4(s) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

4.2 Flokkun efnahvarfa

12. Notaðu eftirfarandi jöfnur til að svara næstu fjórum spurningum:

i. $H_2O(s) \rightarrow H_2O(l)$

ii.

$$Na^+(aq) + Cl^-(aq) + Ag^+(aq) + NO_3^-(aq) \rightarrow AgCl(s) + Na^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

iii. $CH_3OH(g) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(g)$

iv. $2\,H_2O(l) \rightarrow 2\,H_2(g) + O_2(g)$

v. $H^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow H_2O(l)$

(a) Hvaða jafna lýsir eðlisbreytingu?

(b) Hvaða jafna sýnir hvarfefni og myndefni brunahvarfs?

(c) Hvaða jafna er ekki stillt?

(d) Hver er nettójónajafna?

13. Tilgreindu hvaða tegund eða tegundir efnahvarfa hvert af eftirfarandi sýnir:

(a) $Ca(s) + Br_2(l) \rightarrow CaBr_2(s)$

(b)

$$Ca(OH)_2(aq) + 2\,HBr(aq) \rightarrow CaBr_2(aq) + 2\,H_2O(l)$$

(c) $C_6H_{12}(l) + 9\,O_2(g) \rightarrow 6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(g)$

14. Tilgreindu hvaða tegund eða tegundir efnahvarfa hvert af eftirfarandi sýnir:

(a) $H_2O(g) + C(s) \rightarrow CO(g) + H_2(g)$

(b) $2KClO_3(s) \rightarrow 2\,KCl(s) + 3\,O_2(g)$

(c)

$$Al(OH)_3(aq) + 3\,HCl(aq) \rightarrow AlCl_3(aq) + 3\,H_2O(l)$$

(d)

$$Pb(NO_3)_2(aq) + H_2SO_4(aq) \rightarrow PbSO_4(s) + 2\,HNO_3(aq)$$

15. Hægt er að aðskilja silfur frá gulli vegna þess að silfur leysist upp í saltpéturssýru en gull gerir það ekki. Er upplausn silfurs í saltpéturssýru sýru-basahvarf eða oxunar-afoxunarhvarf? Rökstyddu svarið.

16. Ákvarðaðu oxunarstig frumefnanna í eftirfarandi efnasamböndum:

(a) NaI

(b) $GdCl_3$
(c) $LiNO_3$
(d) H_2Se
(e) Mg_2Si
(f) RbO_2, rubidium superoxide
(g) HF

17. Ákvarðaðu oxunarstig frumefnanna í eftirfarandi efnasamböndum. Engin af þeim efnasamböndum sem innihalda súrefni eru peroxíð eða súperoxíð.

(a) H_3PO_4
(b) $Al(OH)_3$
(c) SeO_2
(d) KNO_2
(e) In_2S_3
(f) P_4O_6

18. Ákvarðaðu oxunarstig frumefnanna í eftirfarandi efnasamböndum. Engin af þeim efnasamböndum sem innihalda súrefni eru peroxíð eða súperoxíð.

(a) H_2SO_4
(b) $Ca(OH)_2$
(c) BrOH
(d) $ClNO_2$
(e) $TiCl_4$
(f) NaH

19. Flokkaðu eftirfarandi sem sýru-basahvörf eða oxunar-afoxunarhvörf:

(a) $Na_2S(aq) + 2\,HCl(aq) \rightarrow 2\,NaCl(aq) + H_2S(g)$
(b) $2\,Na(s) + 2\,HCl(aq) \rightarrow 2\,NaCl(aq) + H_2(g)$
(c) $Mg(s) + Cl_2(g) \rightarrow MgCl_2(s)$
(d) $MgO(s) + 2\,HCl(aq) \rightarrow MgCl_2(aq) + H_2O(l)$
(e) $K_3P(s) + 2\,O_2(g) \rightarrow K_3PO_4(s)$
(f) $3\,KOH(aq) + H_3PO_4(aq) \rightarrow K_3PO_4(aq) + 3\,H_2O(l)$

20. Tilgreindu þær frumeindir sem oxast og afoxast, breytingu á oxunarstigi þeirra, og oxara og afoxara í hverri af eftirfarandi jöfnum:

(a) $Mg(s) + NiCl_2(aq) \rightarrow MgCl_2(aq) + Ni(s)$
(b) $PCl_3(l) + Cl_2(g) \rightarrow PCl_5(s)$
(c) $C_2H_4(g) + 3\,O_2(g) \rightarrow 2\,CO_2(g) + 2\,H_2O(g)$
(d) $Zn(s) + H_2SO_4(aq) \rightarrow ZnSO_4(aq) + H_2(g)$
(e) $2\,K_2S_2O_3(s) + I_2(s) \rightarrow K_2S_4O_6(s) + 2\,KI(s)$

(f)

$$3\,Cu(s) + 8\,HNO_3(aq) \rightarrow 3\,Cu(NO_3)_2(aq) + 2\,NO(g) + 4\,H_2O(l)$$

21. Ljúktu við og stilltu eftirfarandi sýru-basajöfnur:

(a) HCl á gasformi hvarfast við fast Ca(OH)2 (s).
(b) Lausn af Sr(OH)2 er bætt út í lausn af HNO3.

22. Ljúktu við og stilltu eftirfarandi sýru-basajöfnur:

(a) Lausn af HClO4 er bætt út í lausn af LiOH.
(b) Vatnslausn af H2SO4 hvarfast við NaOH.
(c) Ba(OH)2 hvarfast við HF á gasformi.

23. Ljúktu við og stilltu eftirfarandi oxunar-afoxunarhvörf, sem gefa hæsta mögulega oxunarstig fyrir oxuðu frumeindirnar.

(a) $Al(s) + F_2(g) \rightarrow$
(b) $Al(s) + CuBr_2(aq) \rightarrow$ (single displacement)
(c) $P_4(s) + O_2(g) \rightarrow$
(d) Ca (s) + H2O (l) ⟶ (myndefnin eru sterkur basi og tvíatóma gas)$Ca(s) + H_2O(l) \rightarrow$

24. Ljúktu við og stilltu eftirfarandi oxunar-afoxunarhvörf, sem gefa hæsta mögulega oxunarstig fyrir oxuðu frumeindirnar.

(a) $K(s) + H_2O(l) \rightarrow$
(b) $Ba(s) + HBr(aq) \rightarrow$
(c) $Sn(s) + I_2(s) \rightarrow$

25. Ljúktu við og stilltu jöfnurnar fyrir eftirfarandi sýru-basa hlutleysingarhvörf. Ef vatn er notað sem leysir skal skrifa hvarfefnin og myndefnin sem vatnsleystar jónir. Í sumum tilfellum getur verið meira en eitt rétt svar, allt eftir því hversu mikið af hvarfefnum er notað.

(a) $Mg(OH)_2(s) + HClO_4(aq) \rightarrow$
(b)

$$SO_3(g) + H_2O(l) \rightarrow$$ (assume an excess of water and that the product dissolves)

(c) $SrO(s) + H_2SO_4(l) \rightarrow$

26. Þegar demantar, sem eru hreint kolefni, eru hitaðir upp í 700–800 °C oxast þeir af súrefni andrúmsloftsins. (Þeir brenna!) Skrifaðu stillta jöfnu fyrir þetta efnahvarf.

27. Herinn hefur gert tilraunir með leysirum sem framleiða mjög skært ljós þegar flúor sameinast vetni með sprengikrafti. Hver er stillta jöfnan fyrir þetta efnahvarf?

28. Skrifaðu sameindajöfnur, heildarjónajöfnur og nettójónajöfnur fyrir eftirfarandi efnahvörf:

(a) $Ca(OH)_2(aq) + HC_2H_3O_2(aq) \rightarrow$

(b) $H_3PO_4(aq) + CaCl_2(aq) \rightarrow$

29. Fyrirtækið Great Lakes Chemical Company framleiðir bróm, Br_2, úr brómíðsöltum á borð við NaBr, í pækli frá Arkansas með því að meðhöndla pækilinn með klórgas. Skrifaðu stillta jöfnu fyrir efnahvarf NaBr við Cl_2.

30. Í algengri tilraun í almennri efnafræðistofu er magnesíummálmur hitaður í lofti til að framleiða MgO. MgO er hvítt fast efni, en í þessum tilraunum lítur það oft út fyrir að vera grátt vegna lítils magns af Mg_3N_2, efnasambandi sem myndast þegar hluti magnesíumsins hvarfast við köfnunarefni. Skrifaðu stillta jöfnu fyrir hvort þessara efnahvarfa.

31. Litíumhýdroxíð má nota til að gleypa koldíoxíð í lokuðu rými, svo sem í mönnuðum geimförum og kafbátum. Skrifaðu jöfnu fyrir efnahvarfið sem felur í sér 2 mól af LiOH á hver 1 mól af CO_2. (Vísbending: Vatn er eitt af myndefnunum.)

32. Kalsíumprópíónati er stundum bætt í brauð til að seinka skemmdum. Þetta efnasamband er hægt að útbúa með efnahvarfi kalsíumkarbónats, $CaCO_3$, við própíónsýru, $C_2H_5CO_2H$, sem hefur svipaða eiginleika og ediksýra. Skrifaðu stillta jöfnu fyrir myndun kalsíumprópíónats.

33. Ljúktu við og stilltu jöfnurnar fyrir eftirfarandi efnahvörf, sem hvert um sig gæti verið notað til að fjarlægja brennisteinsvetni úr jarðgasi:

(a) $Ca(OH)_2(s) + H_2S(g) \rightarrow$

(b) $Na_2CO_3(aq) + H_2S(g) \rightarrow$

34. Kopar(II)súlfíð oxast af sameindasúrefni og myndar brennisteinsþríoxíð á gasformi og fast kopar(II)oxíð. Myndefnið á gasformi hvarfast síðan við fljótandi vatn og myndar fljótandi tvívetnissúlfat sem eina myndefnið. Skrifaðu jöfnurnar tvær sem lýsa þessum efnahvörfum.

35. Skrifaðu stilltar efnajöfnur fyrir efnahvörfin sem notuð eru til að útbúa hvert af eftirfarandi efnasamböndum úr uppgefnum upphafsefnum. Í sumum tilfellum gæti þurft viðbótarhvarfefni.

(a) fast ammóníumnítrat úr gaskenndu sameindaköfnunarefni í tveimur skrefum (fyrst er köfnunarefnið afoxað í ammóníak og síðan er ammóníakið hlutleyst með viðeigandi sýru)

(b) gaskennt vetnisbrómíð úr fljótandi sameindabrómi með oxunar-afoxunarhvarfi í einu skrefi

(c) gaskennt H_2S úr föstu Zn og S í tveimur skrefum (fyrst oxunar-afoxunarhvarf milli upphafsefnanna og síðan hvarf myndefnisins við sterka sýru)

36. Kalsíumsýklamat $Ca(C_6H_{11}NHSO_3)_2$ er gervisætuefni sem notað er í mörgum löndum um allan heim en er bannað í Bandaríkjunum. Hægt er að hreinsa það í iðnaði með því að breyta því í baríumsalt með hvarfi sýrunnar $C_6H_{11}NHSO_3H$ við baríumkarbónat, meðhöndlun með brennisteinssýru (baríumsúlfat er mjög torleyst) og loks hlutleysingu með kalsíumhýdroxíði. Skrifaðu stilltar jöfnur fyrir þessi hvörf.

37. Ljúktu við og stilltu hvert af eftirfarandi hálfhvörfum (skref 2–5 í hálfhvarfsaðferðinni):

(a) $\mathrm{Sn}^{4+}(aq) \rightarrow \mathrm{Sn}^{2+}(aq)$

(b) $\left[\mathrm{Ag}\left(\mathrm{NH}_3\right)_2\right]^{+}(aq) \rightarrow \mathrm{Ag}(s) + \mathrm{NH}_3(aq)$

(c) $\mathrm{Hg}_2\mathrm{Cl}_2(s) \rightarrow \mathrm{Hg}(l) + \mathrm{Cl}^{-}(aq)$

(d) $\mathrm{H}_2\mathrm{O}(l) \rightarrow \mathrm{O}_2(g)$ (in acidic solution)

(e) $\mathrm{IO}_3{}^{-}(aq) \rightarrow \mathrm{I}_2(s)$ (in basic solution)

(f) $\mathrm{SO}_3{}^{2-}(aq) \rightarrow \mathrm{SO}_4{}^{2-}(aq)$ (in acidic solution)

(g) $\mathrm{MnO}_4{}^{-}(aq) \rightarrow \mathrm{Mn}^{2+}(aq)$ (in acidic solution)

(h) $\mathrm{Cl}^{-}(aq) \rightarrow \mathrm{ClO}_3{}^{-}(aq)$ (in basic solution)

38. Ljúktu við og stilltu hvert af eftirfarandi hálfhvörfum (skref 2–5 í hálfhvarfsaðferðinni):

(a) $\mathrm{Cr}^{2+}(aq) \rightarrow \mathrm{Cr}^{3+}(aq)$

(b) $\mathrm{Hg}(l) + \mathrm{Br}^{-}(aq) \rightarrow \mathrm{HgBr}_4{}^{2-}(aq)$

(c) $\mathrm{ZnS}(s) \rightarrow \mathrm{Zn}(s) + \mathrm{S}^{2-}(aq)$

(d) $\mathrm{H}_2(g) \rightarrow \mathrm{H}_2\mathrm{O}(l)$ (in basic solution)

(e) $\mathrm{H}_2(g) \rightarrow \mathrm{H}_3\mathrm{O}^{+}(aq)$ (in acidic solution)

(f) $\mathrm{NO}_3{}^{-}(aq) \rightarrow \mathrm{HNO}_2(aq)$ (in acidic solution)

(g) $\mathrm{MnO}_2(s) \rightarrow \mathrm{MnO}_4{}^{-}(aq)$ (in basic solution)

(h) $\mathrm{Cl}^{-}(aq) \rightarrow \mathrm{ClO}_3{}^{-}(aq)$ (in acidic solution)

39. Stilltu eftirfarandi efnajöfnur samkvæmt hálfhvarfsaðferðinni:

(a) $\mathrm{Sn}^{2+}(aq) + \mathrm{Cu}^{2+}(aq) \rightarrow \mathrm{Sn}^{4+}(aq) + \mathrm{Cu}^{+}(aq)$

(b)

$$\mathrm{H}_2\mathrm{S}(g) + \mathrm{Hg}_2{}^{2+}(aq) \rightarrow \mathrm{H}g(l) + \mathrm{S}(s) \text{(in acid)}$$

(c)

$$\mathrm{CN}^{-}(aq) + \mathrm{ClO}_2(aq) \rightarrow \mathrm{CNO}^{-}(aq) + \mathrm{Cl}^{-}(aq) \text{(in acid)}$$

(d) $\mathrm{Fe}^{2+}(aq) + \mathrm{Ce}^{4+}(aq) \rightarrow \mathrm{Fe}^{3+}(aq) + \mathrm{Ce}^{3+}(aq)$

(e) $\mathrm{HBrO}(aq) \rightarrow \mathrm{Br}^{-}(aq) + \mathrm{O}_2(g)$ (in acid)

40. Stilltu eftirfarandi efnajöfnur samkvæmt hálfhvarfsaðferðinni:

(a)

$$\mathrm{Zn}(s) + \mathrm{NO}_3{}^{-}(aq) \rightarrow \mathrm{Zn}^{2+}(aq) + \mathrm{N}_2(g) \text{(in acid)}$$

(b)

$$\mathrm{Zn}(s) + \mathrm{NO}_3{}^{-}(aq) \rightarrow \mathrm{Zn}^{2+}(aq) + \mathrm{NH}_3(aq) \text{(in base)}$$

(c)

$$\mathrm{CuS}(s) + \mathrm{NO_3}^-(aq) \rightarrow \mathrm{Cu}^{2+}(aq) + \mathrm{S}(s) + \mathrm{NO}(g) \text{(in acid)}$$

(d) $\mathrm{NH_3}(aq) + \mathrm{O_2}(g) \rightarrow \mathrm{NO_2}(g)$(gas phase)

(e)

$$\mathrm{H_2O_2}(aq) + \mathrm{MnO_4}^-(aq) \rightarrow \mathrm{Mn}^{2+}(aq) + \mathrm{O_2}(g) \text{(in acid)}$$

(f)

$$\mathrm{NO_2}(g) \rightarrow \mathrm{NO_3}^-(aq) + \mathrm{NO_2}^-(aq) \text{(in base)}$$

(g) $\mathrm{Fe}^{3+}(aq) + \mathrm{I}^-(aq) \rightarrow \mathrm{Fe}^{2+}(aq) + \mathrm{I_2}(aq)$

41. Stilltu eftirfarandi efnajöfnur samkvæmt hálfhvarfsaðferðinni:

(a)

$$\mathrm{MnO_4}^-(aq) + \mathrm{NO_2}^-(aq) \rightarrow \mathrm{MnO_2}(s) + \mathrm{NO_3}^-(aq) \text{(in base)}$$

(b)

$$\mathrm{MnO_4}^{2-}(aq) \rightarrow \mathrm{MnO_4}^-(aq) + \mathrm{MnO_2}(s) \text{(in base)}$$

(c)

$$\mathrm{Br_2}(l) + \mathrm{SO_2}(g) \rightarrow \mathrm{Br}^-(aq) + \mathrm{SO_4}^{2-}(aq) \text{(in acid)}$$

4.3 Hlutfallafræði efnahvarfa

42. Skrifaðu stillta efnajöfnu og lýstu síðan skrefunum sem þarf til að ákvarða þær upplýsingar sem beðið er um í hverjum af eftirfarandi liðum:

(a) Fjöldi móla og massi klórs, Cl_2, sem þarf til að hvarfast við 10,0 g af natríummálmi, Na, til að mynda natríumklóríð, NaCl.

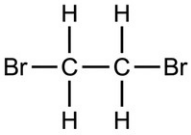
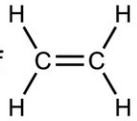
(b) Fjöldi móla og massi súrefnis sem myndast við sundrun 1,252 g af kvikasilfur(II)oxíði.

(c) Fjöldi móla og massi natríumnítrats, $NaNO_3$, sem þarf til að mynda 128 g af súrefni. ($NaNO_2$ er hitt myndefnið.)

(d) Fjöldi móla og massi koldíoxíðs sem myndast við bruna á 20,0 kg af kolefni í umframmagni af súrefni.

(e) Fjöldi móla og massi kopar(II)karbónats sem þarf til að framleiða 1,500 kg af kopar(II)oxíði. (CO_2 er hitt myndefnið.)

(f)

Fjöldi móla og massi  sem myndast við hvarf 12,85 g af 

með umframmagni af Br_2:

43. Ákvarðaðu fjölda móla og þann massa sem beðið er um fyrir hvert hvarf í dæmi 4,42.

44. Skrifaðu stillta efnajöfnu og lýstu síðan skrefunum sem þarf til að ákvarða þær upplýsingar sem beðið er um í hverjum af eftirfarandi liðum:

(a) Fjöldi móla og massi Mg sem þarf til að hvarfast við 5,00 g af HCl og framleiða $MgCl_2$ og H_2.

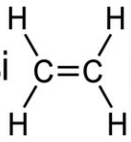
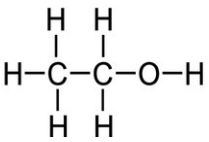
(b) Fjöldi móla og massi súrefnis sem myndast við sundrun á 1,252 g af silfur(I)oxíði.

(c) Fjöldi móla og massi magnesíumkarbónats, $MgCO_3$, sem þarf til að framleiða 283 g af koldíoxíði. (MgO er hitt myndefnið.)

(d) Fjöldi móla og massi vatns sem myndast við bruna á 20,0 kg af asetýleni, C_2H_2, í umframmagni af súrefni.

(e) Fjöldi móla og massi baríumperoxíðs, BaO_2, sem þarf til að framleiða 2,500 kg af baríumoxíði, BaO (O_2 er hitt myndefnið.)

(f)

Fjöldi móla og massi  sem þarf til að hvarfast við H_2O og mynda 9,55 g af 

45. Ákvarðaðu fjölda móla og þann massa sem beðið er um fyrir hvert hvarf í dæmi 4,44.

46. H_2 er framleitt með hvarfi 118,5 mL af 0,8775 M lausn af H_3PO_4 samkvæmt eftirfarandi efnajöfnu: $2\ Cr + 2\ H_3PO_4 \longrightarrow 3\ H_2 + 2\ CrPO_4$. $2\,Cr + 2\,H_3PO_4 \rightarrow 3\,H_2 + 2\,CrPO_4$.

(a) Lýstu þeim skrefum sem nauðsynleg eru til að ákvarða fjölda móla og massa H_2.

(b) Framkvæmdu útreikningana sem lýst er.

47. Gallínklóríð myndast við hvarf 2,6 L af 1,44 M lausn af HCl samkvæmt eftirfarandi jöfnu: $2\ Ga + 6\ HCl \longrightarrow 2\ GaCl_3 + 3\ H_2$. $2\,Ga + 6\,HCl \rightarrow 2\,GaCl_3 + 3\,H_2$.

(a) Lýstu skrefunum sem þarf til að ákvarða mólfjölda og massa gallínklóríðs.

(b) Framkvæmdu útreikningana sem lýst er.

48. I_2 myndast við hvarf 0,4235 mól af $CuCl_2$ samkvæmt eftirfarandi jöfnu: $2\ CuCl_2 + 4\ KI \longrightarrow 2\ CuI + 4\ KCl + I_2$. $2\,CuCl_2 + 4\,KI \rightarrow 2\,CuI + 4\,KCl + I_2$.

(a) Hversu margar sameindir af I_2 myndast?

(b) Hvaða massi af I_2 myndast?

49. Silfur er oft unnið úr málmgrýti eins og K[Ag(CN)2] og síðan endurheimt með hvarfinu 2 K[Ag(CN)2] (aq) + Zn (s) ⟶ 2Ag (s) + Zn(CN)2 (aq) + 2 KCN (aq)

$$2\,\mathrm{K}\left[\mathrm{Ag}\left(\mathrm{CN}\right)_2\right]\left(aq\right)+\mathrm{Zn}\left(s\right)\rightarrow 2\mathrm{Ag}\left(s\right)+\mathrm{Zn}\left(\mathrm{CN}\right)_2\left(aq\right)+2\,\mathrm{KCN}\left(aq\right)$$

(a) Hversu margar sameindir af Zn(CN)2 myndast við hvarf 35,27 g af K[Ag(CN)2]?
(b) Hvaða massi af Zn(CN)2 myndast?

50. Hvaða massa af silfuroxíði, Ag2O, þarf til að framleiða 25,0 g af silfursúlfadíazíni, AgC10H9N4SO2, við hvarf silfuroxíðs og súlfadíazíns? 2 C10H10N4SO2 + Ag2O ⟶ 2 AgC10H9N4SO2 + H2O

$$2\,\mathrm{C_{10}H_{10}N_4SO_2}+\mathrm{Ag_2O}\rightarrow 2\,\mathrm{AgC_{10}H_9N_4SO_2}+\mathrm{H_2O}$$

51. Karborundum er kísilkarbíð, SiC, mjög hart efni sem notað er sem svarfefni á sandpappír og í öðrum tilgangi. Það er framleitt með hvarfi hreins sands, SiO2, við kolefni við háan hita. Kolmónoxíð, CO, er hitt myndefnið í þessu hvarfi. Skrifaðu stillta jöfnu fyrir hvarfið og reiknaðu hversu mikið af SiO2 þarf til að framleiða 3,00 kg af SiC.

52. Loftpúðar í bílum blásast upp þegar sýni af natríumazíði, NaN3, brotnar mjög hratt niður. 2 NaN3 (s) ⟶ 2 Na (s) + 3 N2 (g) Hvaða massa af natríumazíði þarf til að framleiða 2,6 ft 3 (73,6 L) af köfnunarefnisgasi með eðlismassann 1,25 g/L?
$2\,\mathrm{NaN_3}\left(s\right)\rightarrow 2\,\mathrm{Na}\left(s\right)+3\,\mathrm{N_2}\left(g\right)$

53. Þvagefni, CO(NH2)2, er framleitt í miklu magni til notkunar við framleiðslu á þvagefnis-formaldehýðplasti og sem áburður. Hver er mesti massi þvagefnis sem hægt er að framleiða úr því CO2 sem myndast við bruna á 1,00 × 10³ kg af kolefni og efnahvarfinu sem fylgir í kjölfarið? CO2 (g) + 2 NH3 (g) ⟶ CO(NH2)2 (s) + H2O (l)

$$1.00\times 10^{3}\,\mathrm{kg}$$

$$\mathrm{CO_2}\left(g\right)+2\,\mathrm{NH_3}\left(g\right)\rightarrow \mathrm{CO}\left(\mathrm{NH_2}\right)_2\left(s\right)+\mathrm{H_2O}\left(l\right)$$

54. Í slysi helltist niður lausn sem innihélt 2,5 kg af saltpéturssýru. Tveimur kílógrömmum af Na2CO3 var fljótt dreift yfir svæðið og CO2 losnaði við efnahvarfið. Var nægilegt magn af Na2CO3 notað til að hlutleysa alla sýruna?

55. Smábíll kemst 37,5 mílur á galloninu í þjóðvegaakstri. Ef bensín inniheldur 84,2% kolefni miðað við massa og hefur eðlismassann 0,8205 g/mL, ákvarðaðu þá massa koldíoxíðs sem myndast í 500 mílna ferð (3,785 lítrar á gallon).

56. Hvaða rúmmál af 0,750 M saltsýrulausn er hægt að útbúa úr því HCl sem myndast við efnahvarf 25,0 g af NaCl við umframmagn af brennisteinssýru? NaCl (s) + H2SO4 (l) ⟶ HCl (g) + NaHSO4 (s)
$\mathrm{NaCl}\left(s\right)+\mathrm{H_2SO_4}\left(l\right)\rightarrow \mathrm{HCl}\left(g\right)+\mathrm{NaHSO_4}\left(s\right)$

57. Hvaða rúmmál af 0,2089 M KI-lausn inniheldur nægilegt KI til að hvarfast nákvæmlega við það $Cu(NO_3)_2$ sem er í 43,88 mL af 0,3842 M lausn af $Cu(NO_3)_2$? $2\ Cu(NO_3)_2 + 4\ KI \longrightarrow 2\ CuI + I_2 + 4\ KNO_3$

$$2\,Cu\left(NO_3\right)_2 + 4\,KI \rightarrow 2\,CuI + I_2 + 4\,KNO_3$$

58. Bæsi er efni sem sameinast litarefni til að mynda stöðugan og fastan lit í lituðu efni. Kalsíumasetat er notað sem bæsi. Það er framleitt með efnahvarfi ediksýru við kalsíumhýdroxíð. $2\ CH_3CO_2H^+\ Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca\ (\ CH_3CO_2\ )_2 + 2\ H_2O$

$$2\,CH_3CO_2H + Ca\,(OH)_2 \rightarrow Ca\left(CH_3CO_2\right)_2 + 2\,H_2O$$

Hvaða massa af $Ca(OH)_2$ þarf til að hvarfast við ediksýruna í 25,0 mL af lausn sem hefur eðlismassann 1,065 g/mL og inniheldur 58,0% ediksýru miðað við massa?

59. Eitraða litarefnið blýhvíta, $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$, hefur verið leyst af hólmi í hvítri málningu með rútíli, TiO_2. Hversu mikið rútíl (g) er hægt að framleiða úr 379 g af málmgrýti sem inniheldur 88,3% ilmenít ($FeTiO_3$) miðað við massa? $2\ FeTiO_3 + 4\ HCl + Cl_2 \longrightarrow 2\ FeCl_3 + 2\ TiO_2 + 2\ H_2O$

$$2\,FeTiO_3 + 4\,HCl + Cl_2 \rightarrow 2\,FeCl_3 + 2\,TiO_2 + 2\,H_2O$$

4.4 Heimtur efnahvarfa

60. Eftirfarandi magni er komið fyrir í íláti: $1{,}5 \times 10^{24}$ frumeindir af vetni, 1,0 mól af brennisteini og 88,0 g af tvíatóma súrefni.×

(a) Hver er heildarmassi allra þriggja frumefnanna í grömmum?

(b) Hver er heildarfjöldi móla af frumeindum fyrir frumefnin þrjú?

(c) Ef blanda frumefnanna þriggja myndaði efnasamband með sameindum sem innihalda tvær vetnisfrumeindir, eina brennisteinsfrumeind og fjórar súrefnisfrumeindir, hvaða efni eyðist þá fyrst?

(d) Hversu margar frumeindir hvers eftirstandandi frumefnis myndu ekki hvarfast í þeirri breytingu sem lýst er í (c)?

61. Hvert er takmarkandi hvarfefnið í efnahvarfi sem framleiðir natríumklóríð úr 8 g af natríum og 8 g af tvíatóma klóri?

62. Hver af forsendum frumeindakenningar Daltons útskýrir hvers vegna hægt er að reikna út fræðilega heimt fyrir efnahvarf?

63. Nemandi einangraði 25 g af efnasambandi með aðferð sem ætti fræðilega að gefa af sér 81 g. Hver var prósentuheimt hans?

64. Sýni af 0,53 g af koldíoxíði fékkst með því að hita upp 1,31 g af kalsíumkarbónati. Hver er prósentuheimtin fyrir þetta efnahvarf?

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(s)$$

65. Freon-12, CCl_2F_2, er framleitt úr CCl_4 með hvarfi við HF. Hitt myndefni þessa efnahvarfs er HCl. Lýstu skrefunum sem þarf til að ákvarða prósentuheimt efnahvarfs sem framleiðir 12,5 g af CCl_2F_2 úr 32,9 g af CCl_4. Freon-12 hefur verið bannað og er ekki lengur notað sem kælimiðill vegna þess að það hvatar niðurbrot ósons og hefur mjög langan líftíma í andrúmsloftinu. Ákvarðaðu prósentuheimtina.

66. Sítrónusýra, $C_6H_8O_7$, sem er innihaldsefni í sultum, hlaupi og ávaxtagosdrykkjum, er framleidd í iðnaði með gerjun súkrósa með myglusveppnum Aspergillus niger. Jafnan sem sýnir þetta efnahvarf er $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O + 3\ O_2 \longrightarrow 2\ C_6H_8O_7 + 4\ H_2O$

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O + 3\,O_2 \rightarrow 2\,C_6H_8O_7 + 4\,H_2O$$

Hvaða massi af sítrónusýru er framleiddur úr nákvæmlega 1 metrísku tonni ($1{,}000 \times 10^3$ kg) af súkrósa ef heimtin er 92,30%?×

67. Tólúen, $C_6H_5CH_3$, er oxað með lofti við vandlega stýrðar aðstæður í bensósýru, $C_6H_5CO_2H$, sem er notuð til að framleiða rotvarnarefnið natríumbensóat, $C_6H_5CO_2Na$. Hver er prósentuheimt efnahvarfs sem breytir 1,000 kg af tólúeni í 1,21 kg af bensósýru?

$$2\,C_6H_5CH_3 + 3\,O_2 \rightarrow 2\,C_6H_5CO_2H + 2\,H_2O$$

68. Í tilraun á rannsóknarstofu myndaði efnahvarf 3,0 móla af H_2 við 2,0 mól af I_2 alls 1,0 mól af HI. Ákvarðaðu fræðilega heimt í grömmum og prósentuheimt fyrir þetta efnahvarf.

69. Gerðu grein fyrir skrefunum sem þarf til að leysa eftirfarandi dæmi og framkvæmdu síðan útreikningana. Eter, $(C_2H_5)_2O$, sem upphaflega var notaður sem svæfingarlyf en hefur verið skipt út fyrir öruggari og virkari lyf, er framleiddur með hvarfi etanóls við brennisteinssýru.

$2C_2H_5OH + H_2SO_4 \longrightarrow (C_2H_5)_2O + H_2SO_4 \cdot H_2O$

Hver er prósentuheimt eters ef 1,17 L (d = 0,7134 g/mL) eru einangraðir úr hvarfi 1,500 L af C_2H_5OH (d = 0,7894 g/mL)?

70. Gerðu grein fyrir skrefunum sem þarf til að ákvarða takmarkandi hvarfefni þegar 30,0 g af própani, C_3H_8, eru brennd með 75,0 g af súrefni.

Ákvarðaðu takmarkandi hvarfefni.

71. Gerðu grein fyrir skrefunum sem þarf til að ákvarða takmarkandi hvarfefni þegar 0,50 mól af Cr og 0,75 mól af H_3PO_4 hvarfast samkvæmt eftirfarandi efnajöfnu. $2\ Cr + 2\ H_3PO_4 \longrightarrow 2\ CrPO_4 + 3\ H_2$

$2\,Cr + 2\,H_3PO_4 \rightarrow 2\,CrPO_4 + 3\,H_2$

Ákvarðaðu takmarkandi hvarfefni.

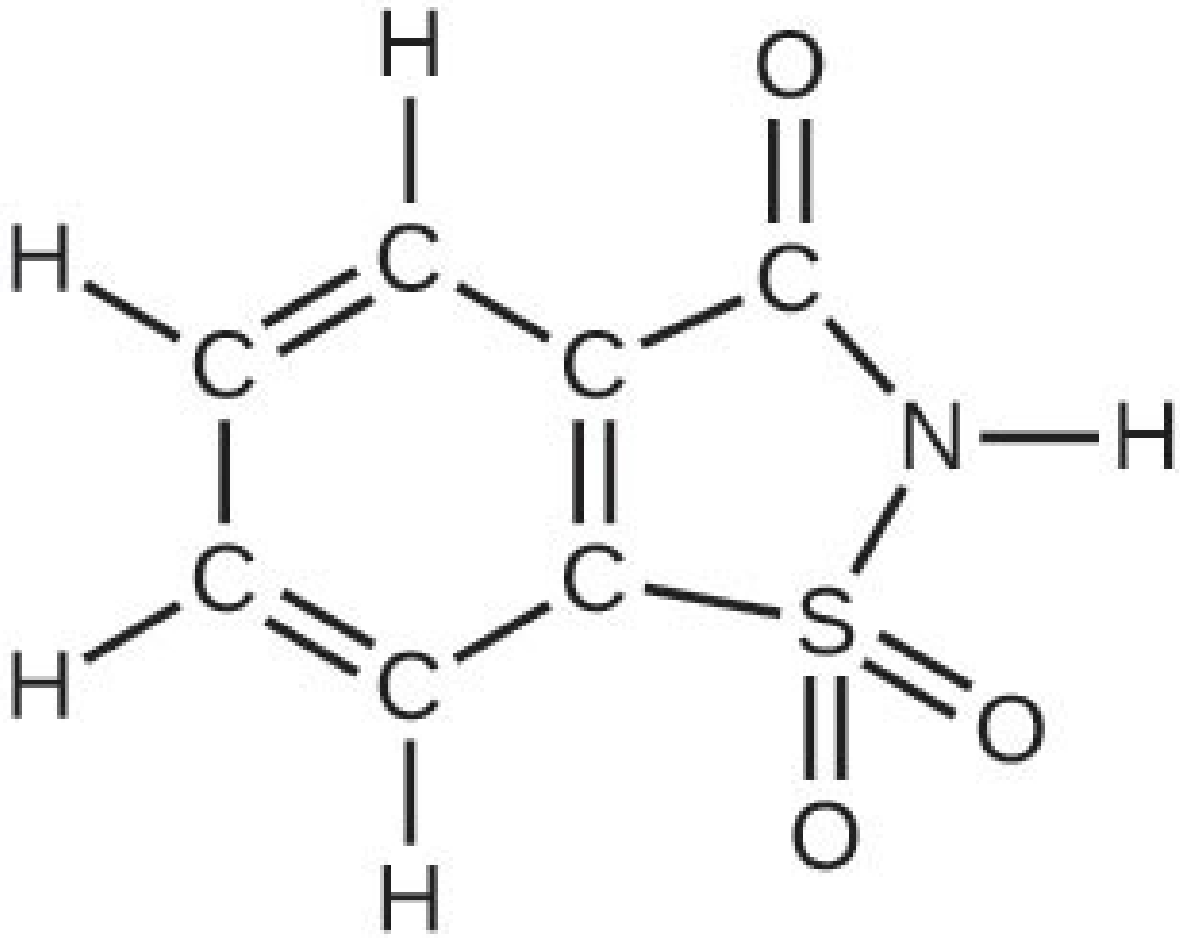
72. Hvert er takmarkandi hvarfefnið þegar 1,50 g af litíumi og 1,50 g af köfnunarefni sameinast og mynda litíumnítríð, sem er hluti af þróuðum rafhlöðum, samkvæmt eftirfarandi óstilltri jöfnu? $Li + N_2 \longrightarrow Li_3N$
$Li + N_2 \rightarrow Li_3N$

73. Úran má einangra úr málmgrýti með því að leysa það upp sem $UO_2(NO_3)_2$ og síðan skilja það frá sem fast $UO_2(C_2O_4)\cdot 3H_2O$. Þegar 0,4031 g af natríumoxalati, $Na_2C_2O_4$, er bætt í lausn sem inniheldur 1,481 g af úranýlnítrati, $UO_2(NO_3)_2$, fást 1,073 g af föstu $UO_2(C_2O_4)\cdot 3H_2O$.

$Na_2C_2O_4 + UO_2(NO_3)_2 + 3H_2O \longrightarrow UO_2(C_2O_4)\cdot 3H_2O + 2NaNO_3$
Ákvarðaðu takmarkandi hvarfefni og prósentuheimt þessa hvarfs.

74. Hversu margar sameindir af $C_2H_4Cl_2$ er hægt að framleiða úr 15 sameindum af C_2H_4 og 8 sameindum af Cl_2?

75. Hversu margar sameindir af sætuefninu sakkaríni er hægt að framleiða úr 30 C-frumeindum, 25 H-frumeindum, 12 O-frumeindum, 8 S-frumeindum og 14 N-frumeindum?



76. Fosfórpentoxíðið, sem notað er til að framleiða fosfórsýru fyrir kóladrykki, er framleitt með því að brenna fosfór í súrefni.

(a) Hvert er takmarkandi hvarfefnið þegar 0,200 mól af P_4 og 0,200 mól af O_2 hvarfast samkvæmt $P_4 + 5\ O_2 \longrightarrow P_4O_{10}$ $P_4 + 5\,O_2 \rightarrow P_4O_{10}$

(b) Reiknaðu prósentuheimt ef 10,0 g af P_4O_{10} er einangrað úr efnahvarfinu.

77. Myndir þú samþykkja að kaupa 1 billjón (1.000.000.000.000) gullfrumeindir fyrir $5? Útskýrðu hvers vegna eða hvers vegna ekki. Finndu núverandi verð á gulli á http://money.cnn.com/data/commodities/ (1 troy ounce = 31,1 g) $(1\text{ troy ounce} = 31.1\text{ g})$

4.5 Megindleg efnagreining

78. Hvaða rúmmál af 0,0105 M HBr-lausn þarf til að títra 125 mL af 0,0100 M $Ca(OH)_2$ -lausn? $Ca(OH)_2$ (aq) + 2 HBr (aq) $\longrightarrow$ $CaBr_2$ (aq) + 2 H_2O (l)
$Ca(OH)_2(aq) + 2\,HBr(aq) \rightarrow CaBr_2(aq) + 2\,H_2O(l)$

79. Títrun á 20,0 mL sýni af súru regni krafðist 1,7 mL af 0,0811 M NaOH til að ná lokapunkti. Ef við gerum ráð fyrir að sýrustig regnsins stafi af brennisteinssýru, hver var þá styrkur brennisteinssýru í þessu regnsýni?

80. Hver er styrkur NaCl í lausn ef títrun á 15,00 mL af lausninni með 0,2503 M $AgNO_3$ krefst 20,22 mL af $AgNO_3$ -lausninni til að ná lokapunkti? $AgNO_3$ (aq) + NaCl (aq) ⟶ AgCl (s) + $NaNO_3$ (aq)

$$AgNO_3(aq) + NaCl(aq) \rightarrow AgCl(s) + NaNO_3(aq)$$

81. Við algenga ákvörðun á styrk frjálsra klóríðjóna í blóðsermi á rannsóknarstofu er sermissýni títrað með $Hg(NO_3)_2$ -lausn. 2 Cl^- (aq) + $Hg(NO_3)_2$ (aq) ⟶ 2 NO_3^- (aq) + $HgCl_2$ (s)

$$2\,Cl^-(aq) + Hg(NO_3)_2(aq) \rightarrow 2\,NO_3^-(aq) + HgCl_2(s)$$

Hver er styrkur Cl^- í 0,25 mL sýni af venjulegu blóðsermi sem krefst 1,46 mL af $8,25 \times 10^{-4}$ M $Hg(NO_3)_2$ (aq) til að ná lokapunkti?×

82. Hægt er að flysja kartöflur í iðnaði með því að leggja þær í bleyti í 3 M til 6 M lausn af natríumhýdroxíði og fjarlægja síðan lausa hýðið með því að úða þær með vatni. Er styrkur natríumhýdroxíðlausnar hæfilegur ef títrun á 12,00 mL af lausninni krefst 30,6 mL af 1,65 M HCl til að ná lokapunkti?

83. Sýni af gallíumbrómíði, $GaBr_3$, sem vó 0,165 g var leyst upp í vatni og meðhöndlað með silfurnítrati, $AgNO_3$, sem leiddi til botnfalls á 0,299 g af AgBr. Notaðu þessi gögn til að reikna út %Ga (miðað við massa) $GaBr_3$.

84. Aðalefnið í mölkúlum er naftalen, efnasamband með sameindamassa um það bil 130 amu, sem inniheldur aðeins kolefni og vetni. Sýni af naftaleni sem vegur 3,000 mg brennur og gefur af sér 10,3 mg af CO_2. Ákvarðaðu reynsluformúlu þess og sameindaformúlu.

85. Sýni sem vegur 0,025 g af efnasambandi úr bór og vetni, með sameindamassa um það bil ~28 amu, brennur sjálfkrafa þegar það kemst í snertingu við loft og myndar 0,063 g af B_2O_3. Hver er reynsluformúla og sameindaformúla efnasambandsins?

86. Hægt er að hreinsa natríumbíkarbónat (matarsóda), $NaHCO_3$, með því að leysa það upp í heitu vatni (60 °C) og sía til að fjarlægja óleysanleg óhreinindi. Síðan er lausnin kæld niður í 0 °C til að fella út fast $NaHCO_3$ og síað aftur til að fjarlægja fasta efnið, þannig að leysanleg óhreinindi verða eftir í lausninni. Það $NaHCO_3$ sem verður eftir í lausninni endurheimtist ekki. Leysni $NaHCO_3$ í heitu vatni við 60 °C er 164 g/L. Leysni þess í köldu vatni við 0 °C er 69 g/L. Hver er prósentuheimtin þegar $NaHCO_3$ er hreinsað með þessari aðferð?

87. Hvaða rúmmál af 0,600 M HCl þarf til að hvarfast að fullu við 2,50 g af natríumvetniskarbónati? $NaHCO_3$ (aq) + HCl (aq) ⟶ NaCl (aq) + CO_2 (g) + H_2O (l)

$$NaHCO_3(aq) + HCl(aq) \rightarrow NaCl(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

88. Hvaða rúmmál af 0,08892 M HNO_3 þarf til að hvarfast að fullu við 0,2352 g af kalíumvetnisfosfati? 2 HNO_3 (aq) + K_2HPO_4 (aq) ⟶ H_3PO_4 (aq) + 2 KNO_3 (aq)

$$2\,HNO_3(aq) + K_2HPO_4(aq) \rightarrow H_3PO_4(aq) + 2\,KNO_3(aq)$$

89. Hvaða rúmmál af 0,3300 M lausn af natríumhýdroxíði þyrfti til að títra 15,00 mL af 0,1500 M oxalsýru? $C_2O_4H_2$ (aq) + 2 NaOH (aq) ⟶ $Na_2C_2O_4$ (aq) + 2 H_2O (l)

$$C_2O_4H_2(aq) + 2\,NaOH(aq) \rightarrow Na_2C_2O_4(aq) + 2\,H_2O(l)$$

90. Hvaða rúmmál af 0,00945 M lausn af kalíumhýdroxíði þyrfti til að títra 50,00 mL sýni af súru regni með H_2SO_4 styrkinn $1{,}23 \times 10^{-4}$ M? H_2SO_4 (aq) + 2 KOH (aq) ⟶ K_2SO_4 (aq) + 2 H_2O (l)

×

$$H_2SO_4(aq) + 2\,KOH(aq) \rightarrow K_2SO_4(aq) + 2\,H_2O(l)$$

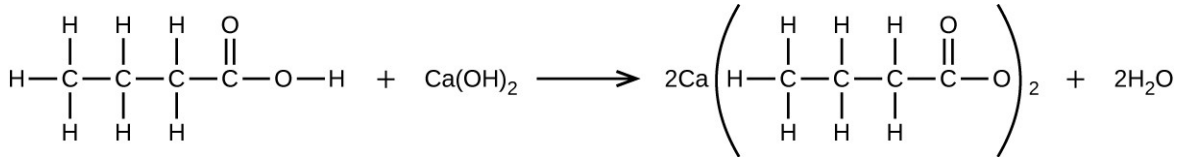
91. Sýni af föstu kalsíumhýdroxíði, $Ca(OH)_2$, er látið standa í vatni þar til mettuð lausn myndast. Títrun á 75,00 mL af þessari lausn með $5{,}00 \times 10^{-2}$ M HCl krefst 36,6 mL af sýrunni til að ná endapunkti. $Ca(OH)_2$ (aq) + 2 HCl (aq) ⟶ $CaCl_2$ (aq) + 2 H_2O (l)

×

$$Ca(OH)_2(aq) + 2\,HCl(aq) \rightarrow CaCl_2(aq) + 2\,H_2O(l)$$

Hver er mólstyrkurinn?

92. Hvaða massi af $Ca(OH)_2$ mun hvarfast við 25,0 g af smjörsýru til að mynda rotvarnarefnið kalsíumbútanóat samkvæmt jöfnunni?



93. Hversu marga millilítra af 0,1500 M lausn af KOH þarf til að títra 40,00 mL af 0,0656 M lausn af H_3PO_4? H_3PO_4 (aq) + 2 KOH (aq) ⟶ K_2HPO_4 (aq) + 2 H_2O (l)

$$H_3PO_4(aq) + 2\,KOH(aq) \rightarrow K_2HPO_4(aq) + 2\,H_2O(l)$$

94. Kalíumvetnisþalat, $KHC_8H_4O_4$, eða KHP, er notað á mörgum rannsóknastofum, þar á meðal í almennri efnafræði, til að staðla basalausnir. KHP er ein af fáum stöðugum föstum sýrum sem hægt er að þurrka með hitun og vigta. Sýni af $KHC_8H_4O_4$ sem vegur 0,3420 g hvarfast við 35,73 mL af NaOH-lausn í títrun. Hver er mólstyrkur NaOH?
$KHC_8H_4O_4\,(aq) + NaOH\,(aq) \longrightarrow KNaC_8H_4O_4\,(aq) + H_2O\,(l)$

$$KHC_8H_4O_4(aq) + NaOH(aq) \rightarrow KNaC_8H_4O_4(aq) + H_2O(aq)$$

95. Hvarf WCl_6 við Al við ~400 °C gefur svarta kristalla af efnasambandi sem inniheldur aðeins volfram og klór. Þegar sýni af þessu efnasambandi er afoxað með vetni gefur það 0,2232 g af volframmálmi og vetnisklóríð, sem er leyst upp í vatni. Títrun á saltsýrunni sem þannig myndast krefst 46,2 mL af 0,1051 M NaOH til að ná endapunkti. Hver er reynsluformúla svarta volframklóríðsins?

5. KAFLI

Varmaefnafræði



Mynd 5.1 Þegar eldspýtuhaus er strokið við hrjúft yfirborð hefst brunahvarf sem framleiðir orku í formi varma og ljóss. (heimild: breytt verk eftir Laszlo Ilyes)

Yfirlit kaflans

- 5.1 Grunnatriði orku
- 5.2 Varmamælingar
- 5.3 Vermi

Inngangur

Efnahvörf, líkt og þau sem eiga sér stað þegar kveikt er á eldspýtu, fela í sér breytingar á orku jafnt sem efni. Samfélög á öllum þróunarstigum gætu ekki starfað án þeirrar orku sem losnar við efnahvörf. Árið 2012 komu um 85% af orkunotkun Bandaríkjanna frá brennslu olíuvara, kola, viðar og sorps. Við notum þessa orku til að framleiða rafmagn (38%); til að flytja matvæli, hráefni, iðnaðarvörur og fólk (27%); til iðnaðarframleiðslu (21%); og til að hita og knýja heimili okkar og fyrirtæki (10%). 1 Þótt þessi brunahvörf hjálpi okkur að mæta

nauðsynlegri orkuþörf okkar telur meirihluti vísindasamfélagsins að þau eigi stóran þátt í hnattrænum loftslagsbreytingum.

1

US Energy Information Administration, *Primary Energy Consumption by Source and Sector, 2012*, http://www.eia.gov/totalenergy/data/monthly/pdf/flow/css_2012_energy.pdf. Data derived from US Energy Information Administration, *Monthly Energy Review* (January 2014).

Nýtanleg orka fæst einnig úr ýmsum öðrum efnahvörfum en bruna. Til dæmis stafar orkan sem rafhlöður í farsímum, bílum og vasaljósum veita af efnahvörfum. Þessi kafli kynnir margar þær grunnhugmyndir sem nauðsynlegar eru til að kanna tengsl efnabreytinga og orku, með áherslu á varmaorku.

5.1 Grunnatriði orku

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- skilgreint orku, greint á milli tegunda orku og lýst eðli þeirra orkubreytinga sem fylgja efna- og eðlisbreytingum
- greint á milli skyldra eiginleika varma, varmaorku og hitastigs
- skilgreint og greint á milli eðlisvarma og varmarýmdar, og lýst eðlisfræðilegri þýðingu hvors tveggja
- framkvæmt útreikninga sem tengjast varma, eðlisvarma og hitastigsbreytingum

Efnabreytingar og þær orkubreytingar sem þeim fylgja eru mikilvægur hluti af daglegu lífi okkar (mynd 5.2). Orkuefnin í fæðu (prótein, fita og kolvetni) ganga í gegnum efnaskiptahvörf sem veita þá orku sem heldur líkamanum gangandi. Við brennum ýmiss konar eldsneyti (bensíni, jarðgasi, kolum) til að framleiða orku fyrir samgöngur, húshitun og raforkuframleiðslu. Í iðnaði þurfa efnahvörf gríðarmikla orku til að vinna úr hráefnum (svo sem járni og áli). Orkan er síðan nýtt til að breyta þessum hráefnum í gagnlegar vörur eins og bíla, skýjakljúfa og brýr.



(a) (b) (c)

Mynd 5.2 Orkan sem fylgir efnabreytingum er mikilvæg í daglegu lífi okkar: (a) ostborgari í hádegismat veitir þá orku sem þarf til að ljúka deginum; (b) bruni bensíns veitir orkuna sem knýr bílinn þinn (og þig) milli heimilis, vinnu og skóla; og (c) koks, sem unnið er úr kolum, veitir þá orku sem þarf til að umbreyta járngrýti í járn, en það er nauðsynlegt til að framleiða margar af þeim vörum sem við notum daglega. (mynd a: breytt verk eftir „Pink Sherbet Photography"/Flickr; mynd b: breytt verk eftir Jeffery Turner)

Yfir 90% af þeirri orku sem við notum á uppruna sinn í sólinni. Á hverjum degi veitir sólin jörðinni næstum 10.000 sinnum meiri orku en þarf til að mæta allri orkuþörf heimsins þann sólarhringinn. Áskorun okkar felst í því að finna leiðir til að umbreyta og geyma sólarorkuna þannig að nýta megi hana í efnahvörfum eða efnaferlum sem eru bæði hentug og mengunarlaus. Plöntur og fjölmargar bakteríur fanga sólarorku með ljóstillífun. Við leysum úr læðingi orkuna sem geymd er í plöntum þegar við brennum viði eða plöntuafurðum á borð við etanól. Við nýtum þessa orku einnig til að knýja líkama okkar með því að borða fæðu sem kemur beint úr plöntum eða úr dýrum sem fengu orku sína með því að éta plöntur. Bruni kola og jarðolíu leysir einnig geymda sólarorku úr læðingi, enda er það eldsneyti steingerðar leifar plantna og dýra.

Í þessum kafla verða kynntar grunnhugmyndir mikilvægs vísindasviðs sem fjallar um það varmamagn sem tekið er upp eða losnar við efna- og eðlisbreytingar — svið sem kallast varmaefnafræði. Hugtökin sem kynnt eru í þessum kafla eru mikið notuð á nær öllum sviðum vísinda og tækni. Matvælafræðingar nýta þau til að ákvarða orkuinnihald matvæla. Líffræðingar rannsaka orkubúskap lífvera, til dæmis hvernig sykur er brotinn niður í koldíoxíð og vatn í efnaskiptum. Olíu-, gas- og samgönguiðnaðurinn, framleiðendur endurnýjanlegrar orku og margir fleiri leita stöðugt nýrra leiða til að framleiða orku fyrir atvinnulíf og einstaklinga. Verkfræðingar keppast við að bæta orkunýtni, finna betri leiðir til að hita og kæla húsnæði, kæla mat og drykki, og mæta orku- og kæliþörf tölva og rafeindatækja, svo fátt eitt sé nefnt. Skilningur á lögmálum varmaefnafræðinnar er nauðsynlegur efnafræðingum, eðlisfræðingum, líffræðingum, jarðfræðingum, verkfræðingum af öllu tagi og nánast hverjum þeim sem stundar eða lærir einhverja grein vísinda.

Orka

Orka er skilgreind sem geta til að veita varma eða inna af hendi vinnu. Ein tegund vinnu (w) er það ferli að láta efni hreyfast gegn mótverkandi krafti. Til dæmis innum við af hendi vinnu þegar við pumpum í reiðhjólsdekk — við færum efni (loftið í pumpunni) gegn mótverkandi krafti loftsins sem þegar er í dekkinu.

Líkt og efni birtist orka í ýmsum myndum. Ein leið til að flokka hana skiptir orku í tvenns konar: stöðuorku, sem er sú orka sem hlutur hefur vegna afstæðrar stöðu sinnar,

samsetningar eða ástands, og hreyfiorku, sem er sú orka sem hlutur býr yfir vegna hreyfingar sinnar. Vatn á brún foss eða stíflu hefur stöðuorku vegna stöðu sinnar; þegar það fellur niður í gegnum rafala öðlast það hreyfiorku sem nýta má til að inna af hendi vinnu og framleiða rafmagn í vatnsaflsvirkjun (mynd 5.3). Rafhlaða hefur stöðuorku vegna þess að efnin í henni geta framleitt rafmagn sem getur innt af hendi vinnu.



Mynd 5.3 (a) Vatn í meiri hæð, til dæmis á brún Viktoríufossa, hefur meiri stöðuorku en vatn í lægri hæð. Þegar vatnið fellur breytist hluti stöðuorku þess í hreyfiorku. (b) Renni vatnið í gegnum rafala við botn stíflu, eins og Hoover-stíflunnar sem hér er sýnd, breytist hreyfiorka þess í raforku. (mynd a: breytt verk eftir Steve Jurvetson; mynd b: breytt verk eftir „curimedia"/Wikimedia commons)

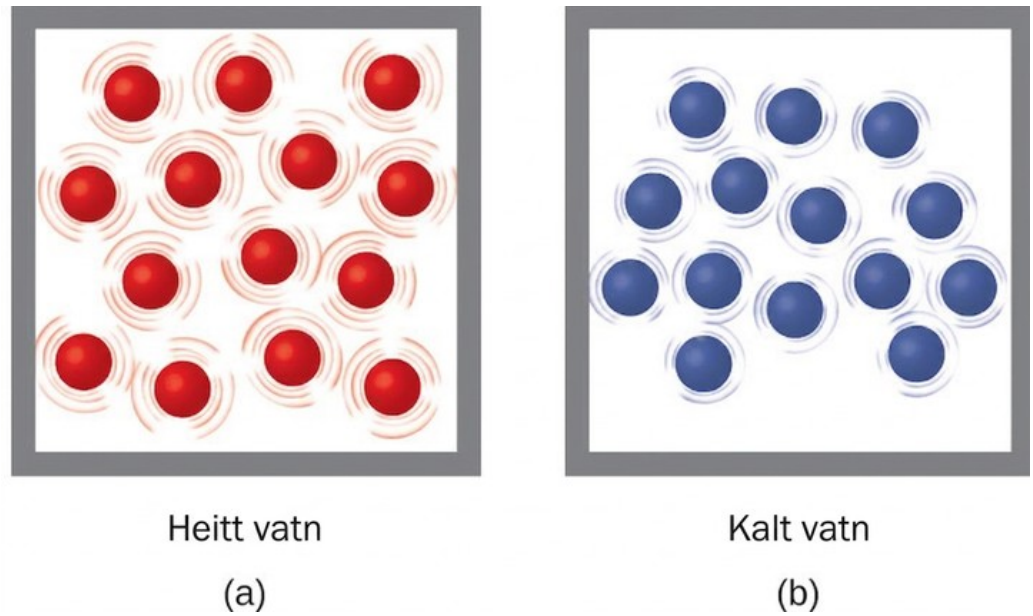
Hægt er að umbreyta orku úr einu formi í annað, en öll sú orka sem var til staðar áður en breyting átti sér stað er alltaf til í einhverju formi eftir að breytingunni lýkur. Þessi athugun er orðuð í lögmálinu um varðveislu orkunnar: við efna- eða eðlisbreytingu verður orka hvorki til né eyðist, þótt hún geti breytt um form. (Þetta er jafnframt ein útgáfa af fyrsta lögmáli varmafræðinnar, eins og þú munt læra síðar.)

Þegar einu efni er breytt í annað fylgir því ávallt umbreyting á einu formi orku í annað. Yfirleitt losnar eða binst varmi, en stundum felur umbreytingin í sér ljós, raforku eða eitthvert annað form orku. Til dæmis er efnaorka (eitt form stöðuorku) geymd í þeim sameindum sem mynda bensín. Þegar bensín brennur inni í strokkum bílvélar framleiða ört þenjandi gasafurðir efnahvarfsins vélræna orku (eitt form hreyfiorku) með því að hreyfa stimpla strokkanna.

Samkvæmt lögmálinu um varðveislu efnis (sem fjallað var um í fyrri kafla) verður engin mælanleg breyting á heildarmagni efnis við efnabreytingu. Þegar efnahvörf eiga sér stað eru orkubreytingarnar tiltölulega litlar og massabreytingarnar svo smáar að ekki er unnt að mæla þær; lögmálin um varðveislu efnis og orku gilda því vel. Í kjarnahvörfum eru orkubreytingarnar á hinn bóginn mun meiri (um það bil milljón sinnum stærri), massabreytingarnar mælanlegar og umbreyting milli efnis og orku veruleg. Nánar verður fjallað um þetta í síðari kafla um kjarnaefnafræði.

Varmaorka, hitastig og varmi

Varmaorka er hreyfiorka sem tengist tilviljunarkenndri hreyfingu frumeinda og sameinda. Hitastig er megindlegur mælikvarði á það hversu „heitt“ eða „kalt“ eitthvað er. Þegar frumeindir og sameindir í hlut hreyfast eða titra hratt hafa þær meiri meðalhreyfiorku og þá segjum við að hluturinn sé „heitur“. Þegar frumeindirnar og sameindirnar hreyfast hægt er meðalhreyfiorka þeirra minni og þá segjum við að hluturinn sé „kaldur“ (mynd 5.4). Að því gefnu að hvorki efnahvarf né fasabreyting (svo sem bráðnun eða uppgufun) eigi sér stað hefur aukin varmaorka í efnissýni í för með sér að hitastig þess hækkar. Á sama hátt, ef hvorki efnahvarf né fasabreyting (svo sem þétting eða frysting) á sér stað, leiðir minnkuð varmaorka í efnissýni til þess að hitastig þess lækkar.

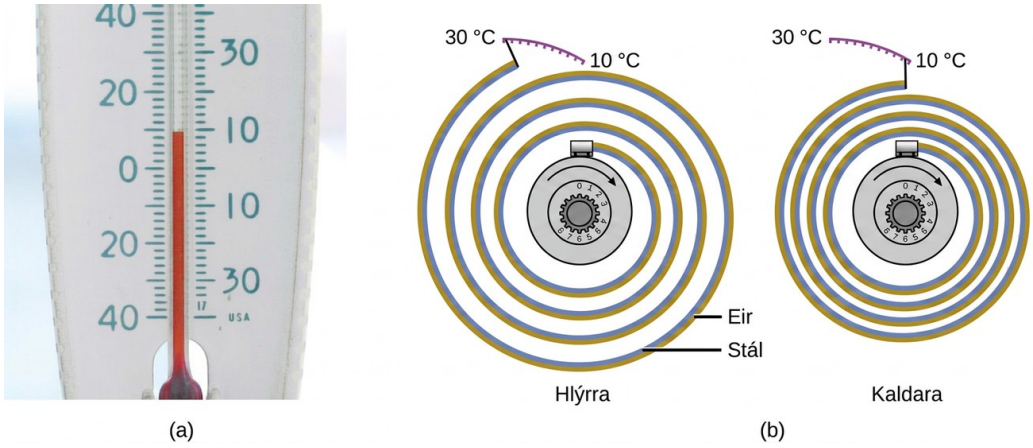


Mynd 5.4 (a) Sameindirnar í sýni af heitu vatni hreyfast hraðar en (b) sameindirnar í sýni af köldu vatni.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Smelltu á þessa gagnvirku hermun til að sjá áhrif hitastigs á hreyfingu sameinda.

Flest efni þenjast út þegar hitastig þeirra hækkar og dragast saman þegar það lækkar. Þennan eiginleika má nýta til að mæla hitastigsbreytingar, eins og sýnt er á mynd 5.5. Virkni margra hitamæla byggist á útþenslu og samdrætti efna sem svar við hitastigsbreytingum.

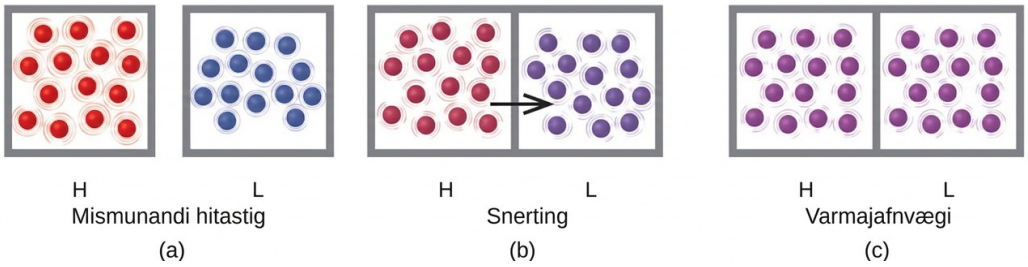


Mynd 5.5 (a) Í alkóhól- eða kvikasilfurshitamæli þenst vökvinn (sem er litaður rauður svo hann sjáist betur) út við hitun og dregst saman við kælingu, mun meira en glerpípan sem geymir hann. (b) Í tvímálmshitamæli mynda tveir ólíkir málmar (svo sem eir og stál) tvílaga ræmu. Við hitun eða kælingu þenst eða dregst annar málmurinn (eir) meira saman en hinn (stál), sem veldur því að ræman vefst upp eða raknar úr henni. Báðar gerðir hitamæla eru með kvarða sem sýnir hitastigið. (mynd a: breytt verk eftir „dwstucke“/Flickr)

TENGILL Á NÁMSEFNI

Eftirfarandi sýnitilraun gerir manni kleift að sjá áhrif þess að hita og kæla samanvafða tvímálmsræmu.

Varmi (q) er flutningur varmaorku milli tveggja hluta sem hafa mismunandi hitastig. Varmaflæði (sem er reyndar tvítekning, en engu að síður algengt orðalag) eykur varmaorku annars hlutarins en minnkar varmaorku hins. Gerum ráð fyrir að við höfum í upphafi efni (H) með hátt hitastig (og mikla varmaorku) og annað efni (L) með lágt hitastig (og litla varmaorku). Frumeindir og sameindir í H hafa hærri meðalhreyfiorku en þær í L. Ef við látum efni H snerta efni L mun varmaorka flæða sjálfkrafa frá efni H til efnis L. Hitastig efnis H lækkar, ásamt meðalhreyfiorku sameinda þess; hitastig efnis L hækkar á móti, og einnig meðalhreyfiorka sameinda þess. Varmaflæðið heldur áfram þar til bæði efnin hafa náð sama hitastigi (mynd 5.6).



Mynd 5.6 (a) Efnin H og L hafa í upphafi mismunandi hitastig og frumeindir þeirra mismunandi meðalhreyfiorku. (b) Þegar þau snertast valda árekstrar milli sameindanna því að hreyfiorka (varmaorka) flyst frá heitara efninu til þess kaldara. (c) Hlutirnir tveir komast í „varmajafnvægi“ þegar bæði efnin eru við sama hitastig og sameindir þeirra hafa sömu meðalhreyfiorku.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Smelltu á PhET-herminn til að kanna form orku og orkubreytingar. Farðu í flipann Orkukerfi til að setja saman orkugjafa, umbreytingaraðferðir og orkuskil. Smelltu á Orkutákn til að sjá orkuflutninginn myndrænt.

Efni sem gangast undir efnahvörf og eðlisbreytingar geta ýmist losað varma eða tekið hann upp. Breyting sem losar varma kallast útvermið ferli. Til dæmis er brunahvarfið sem á sér stað þegar súrefnis-asetýlenbrennari er notaður útvermið ferli — það losar einnig orku í formi ljóss eins og sést á loga tækisins (mynd 5.7). Efnahvarf eða breyting sem tekur upp varma er innvermið ferli. Kælipoki sem notaður er til að meðhöndla vöðvatognun er dæmi um innvermið ferli. Þegar efnin í kælipokanum (vatn og salt á borð við ammóníumnítrat) blandast saman tekur ferlið upp varma, sem veldur kuldatilfinningu.



Mynd 5.7 (a) Logsuðutæki framleiðir varma með bruna asetýlens í súrefni. Orkan sem losnar í þessu útverma efnahvarfi hitar málminn sem verið er að skera og bræðir hann síðan. Neistarnir eru smáar agnir af bráðnum málmi sem þeytast frá. (b) Kælipoki nýtir innvermið ferli til að framkalla kuldatilfinningu. (mynd a: breytt verk eftir „Skatebiker"/Wikimedia commons)

Áður fyrr var orka mæld í einingunni kaloría (cal). Ein kaloría er sú orka sem þarf til að hita eitt gramm af vatni um 1 gráðu á Celsíus (1 kelvin). Þetta magn er þó háð loftþrýstingi og upphafshitastigi vatnsins. Þar sem auðvelt er að mæla orkubreytingar í kaloríum er einingin enn mikið notuð. Kaloría (með stóru K), eða stórkaloría, sem oft er notuð til að mæla orkuinnihald matvæla, er í raun kílókaloría. SI-einingin fyrir varma, vinnu og orku er júl (joule). Eitt júl (J) er skilgreint sem sú orka sem fer í að hreyfa hlut um 1 metra með 1 njútons krafti. Einingin er kennd við enska eðlisfræðinginn James Prescott Joule. Eitt júl jafngildir 1 $kg{\cdot}m^2/s^2$, sem einnig nefnist 1 njútonmetri. Eitt kílójúl (kJ) er 1.000 júl. Til að staðla skilgreininguna hefur 1 kaloría verið fest við 4,184 júl.

Hér verða kynnt tvö hugtök sem gagnast vel við að lýsa varmaflæði og hitastigsbreytingum. Varmarýmd (C) hlutar er það varmamagn (q) sem hann tekur upp eða losar þegar hitastig hans breytist (ΔT) um 1 gráðu á Celsíus (eða því sem jafngildir, 1 kelvin):

$$C = \frac{q}{\Delta T}$$

Varmarýmd ræðst bæði af tegund og magni þess efnis sem tekur upp eða losar varma. Hún er því magnbundinn eiginleiki — gildi hennar er í réttu hlutfalli við efnismagnið.

Tökum sem dæmi varmarýmd tveggja steikarpanna úr steypujárni. Varmarýmd stóru pönnunnar er fimm sinnum meiri en þeirrar litlu. Þótt báðar séu úr sama efni er massi stóru pönnunnar fimm sinnum meiri en massi þeirrar litlu; meiri massi þýðir að fleiri frumeindir eru í stærri pönnunni og því þarf meiri orku til að láta þær allar titra hraðar. Varmarýmd litlu steypujárnspönnunnar fæst með því að mæla hve mikla orku þarf til að hækka hitastig hennar um 50,0 °C — það reynist vera 18.140 J:

$$C_{\text{small pan}} = \frac{18{,}140\ \text{J}}{50.0\,^{\circ}\text{C}} = 363\ \text{J/°C}$$

Stærri steypujárnspannan, þótt hún sé úr sama efni, þarfnast 90.700 J af orku til að hækka hitastig sitt um 50,0 °C. Stærri pannan hefur (hlutfallslega) meiri varmarýmd vegna þess að meira efnismagn þarfnast (hlutfallslega) meiri orku til að ná sömu hitastigsbreytingu:

$$C_{\text{large pan}} = \frac{90{,}700\ \text{J}}{50.0\,^{\circ}\text{C}} = 1814\ \text{J/°C}$$

Eðlisvarmarýmd (c) efnis, oftast kölluð „eðlisvarmi“ þess, er það varmamagn sem þarf til að hækka hitastig 1 gramms af efninu um 1 gráðu á Celsíus (eða 1 kelvin):

$$c = \frac{q}{\text{m}\,\Delta\,\text{T}}$$

Eðlisvarmarýmd ræðst eingöngu af tegund þess efnis sem tekur upp eða losar varma. Hún er eðlisbundinn eiginleiki — tegund efnisins skiptir öllu máli, en ekki magnið. Til dæmis hefur litla steypujárnspannan massann 808 g. Eðlisvarmi járns (þess efnis sem pannan er gerð úr) er því:

$$c_{\text{iron}} = \frac{18{,}140\ \text{J}}{(808\ \text{g})(50.0\,^{\circ}\text{C})} = 0.449\ \text{J/g °C}$$

Stóra steikarpannan hefur massann 4040 g. Með því að nota gögnin fyrir þessa pönnu getum við einnig reiknað út eðlisvarma járns:

$$c_{\text{iron}} = \frac{90{,}700\ \text{J}}{(4040\ \text{g})(50.0\,^{\circ}\text{C})} = 0.449\ \text{J/g °C}$$

Þótt stóra pannan sé massameiri en sú litla gefa þær báðar sama gildi fyrir eðlisvarma (fyrir smíðaefnið, járn), enda eru báðar gerðar úr sama efni. Takið eftir að eðlisvarmi er mældur í einingum orku á massa og hitastig og er eðlisbundinn eiginleiki, enda er hann leiddur út af hlutfalli tveggja magnbundinna eiginleika (varma og massa). Mólvarmarýmd, sem einnig er eðlisbundinn eiginleiki, er varmarýmd á mól af tilteknu efni og hefur einingunina J/mól °C (mynd 5.8).



Mynd 5.8 Vegna meiri massa hefur stór steikarpanna meiri varmarýmd en lítil steikarpanna. Af því að þær eru úr sama efni hafa báðar pönnurnar sama eðlisvarma. (mynd: Mark Blaser)

Vatn hefur tiltölulega háan eðlisvarma (um 4,2 J/g °C fyrir vökvann og 2,09 J/g °C fyrir fasta efnið); flestir málmar hafa mun lægri eðlisvarma (yfirleitt minna en 1 J/g °C). Eðlisvarmi efnis er dálítið breytilegur eftir hitastigi. Sá breytileiki er þó venjulega svo lítill að við munum líta á eðlisvarmann sem fastastærð yfir það hitastigsbil sem fjallað er um í þessum kafla. Eðlisvarmi nokkurra algengra efna er sýndur í töflu 5.1.
Eðlisvarmi algengra efna við 25 °C og 1 bar

Tafla 5.1

Efni	Tákn (fasi)	Eðlisvarmi (J/g °C)
helíum	He(*g*)	5.193
vatn	H_2O(*l*)	4.184
etanól	C_2H_6O(*l*)	2.376
ís	H_2O(*s*)	2.093 (at −10 °C)
vatnsgufa	H_2O(*g*)	1.864
köfnunarefni	N_2(*g*)	1.040
loft		1.007
súrefni	O_2(*g*)	0.918
ál	Al(*s*)	0.897
koldíoxíð	CO_2(*g*)	0.853
argon	Ar(*g*)	0.522
járn	Fe(*s*)	0.449
kopar	Cu(*s*)	0.385
blý	Pb(*s*)	0.130
gull	Au(*s*)	0.129
kísill	Si(*s*)	0.712

Ef við þekkjum massa efnis og eðlisvarma þess getum við ákvarðað það varmamagn, q, sem efnið tekur við eða gefur frá sér. Það er gert með því að mæla hitastigsbreytingu efnisins fyrir og eftir að varmi er tekinn upp eða tapast:

$$q = (\text{specific heat}) \times (\text{mass of substance}) \times (\text{temperature change})$$
$$q = c \times m \times \Delta T = c \times m \times (T_{\text{final}} - T_{\text{initial}})$$

Í þessari jöfnu er c eðlisvarmi efnisins, m er massi þess og ΔT (sem lesið er „delta T“) er hitastigsbreytingin, T_loka – T_upph . Ef efni tekur upp varmaorku hækkar hitastig þess; lokahitastigið er hærra en upphafshitastigið, T_loka – T_upph er jákvætt og gildi q verður jákvætt. Ef efni tapar varmaorku lækkar hitastig þess; lokahitastigið er lægra en upphafshitastigið, T_loka – T_upph er neikvætt og gildi q verður neikvætt.

DÆMI 5.1

Mæling á varma

Flaska sem inniheldur 8,0 × 10² g af vatni er hituð og hitastig vatnsins hækkar úr 21 °C í 85 °C. Hversu mikinn varma tók vatnið upp?×

Lausn

Til að svara þessari spurningu þarf að huga að eftirfarandi þáttum:

- eðlisvarma efnisins sem er hitað (í þessu tilviki vatns)
- magn efnisins sem hitað er (í þessu tilviki 8,0 × 10² g)
- stærð hitastigsbreytingarinnar (í þessu tilviki úr 21 °C í 85 °C).

Eðlisvarmi vatns er 4,184 J/g °C, og því þarf 4,184 J til að hita 1 g af vatni um 1 °C. Þar sem 4,184 J þarf til að hita 1 g af vatni um 1 °C þurfum við 800 sinnum meira til að hita 8,0 × 10² g af vatni um 1 °C. Að lokum sjáum við að fyrst 4,184 J þarf til að hita 1 g af vatni um 1 °C þurfum við 64 sinnum meira til að hita það um 64 °C (þ.e. úr 21 °C í 85 °C).

Þetta má draga saman með jöfnunni:

$$q = c \times m \times \Delta T = c \times m \times \left(T_{\text{final}} - T_{\text{initial}}\right)$$

$$= (4.184\ \text{J}/\cancel{\text{g}}\ ^\circ\text{C}) \times (8.0\ \text{x}\ 10^2\ \cancel{\text{g}}) \times (85 - 21)\ ^\circ\text{C}$$
$$= (4.184\ \text{J}/\cancel{\text{g}}\ ^\circ\cancel{\text{C}}) \times (8.0\ \text{x}\ 10^2\ \cancel{\text{g}}) \times (64)\ ^\circ\cancel{\text{C}}$$
$$= 210{,}000\ \text{J}\ (= 2.1 \times 10^2 \text{kJ})$$

Þar sem hitastigið hækkaði tók vatnið upp varma og q er jákvætt.

Prófaðu þig

Hversu miklum varma, í júlum, þarf að bæta við 502 g járnpönnu til að hækka hitastig hennar úr 25 °C í 250 °C? Eðlisvarmi járns er 0,449 J/g °C.

SVAR:

5.07×10^4 J

Takið eftir að sambandið milli varma, eðlisvarma, massa og hitastigsbreytingar má nota til að ákvarða hverja þessara stærða (ekki einungis varma) ef hinar þrjár eru þekktar eða unnt er að leiða þær út.

DÆMI 5.2

Ákvörðun annarra stærða

Óþekktur málmbútur vegur 348 g. Þegar málmurinn tekur upp 6,64 kJ af varma hækkar hitastig hans úr 22,4 °C í 43,6 °C. Ákvarðaðu eðlisvarma málmsins (sem gæti gefið vísbendingu um hvaða efni er um að ræða).

Lausn

Þar sem massi, varmi og hitastigsbreyting málmsins eru þekkt getum við ákvarðað eðlisvarma hans með eftirfarandi jöfnu:

$$q = c \times m \times \Delta \mathrm{T} = c \times m \times \left(T_{\text{final}} - T_{\text{initial}}\right)$$

Þegar þekkt gildi eru sett inn fæst:

$$6640 \text{ J} = c \times \left(348 \text{ g}\right) \times \left(43.6 - 22.4\right) ^\circ\text{C}$$

Þegar leyst er úr jöfnunni fæst:

$$c = \frac{6640 \text{ J}}{\left(348 \text{ g}\right) \times \left(21.2 ^\circ\text{C}\right)} = 0.900 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$$

Þegar þetta gildi er borið saman við gildin í töflu 5.1 sést að það samsvarar eðlisvarma áls, sem bendir til þess að óþekkti málmurinn gæti verið ál.

Prófaðu þig

Óþekktur málmbútur vegur 217 g. Þegar málmurinn tekur upp 1,43 kJ af varma hækkar hitastig hans úr 24,5 °C í 39,1 °C. Ákvarðaðu eðlisvarma málmsins og spáðu fyrir um hvaða efni er um að ræða.

SVAR:

c = 0,451 J/g °C; málmurinn er líklega járn

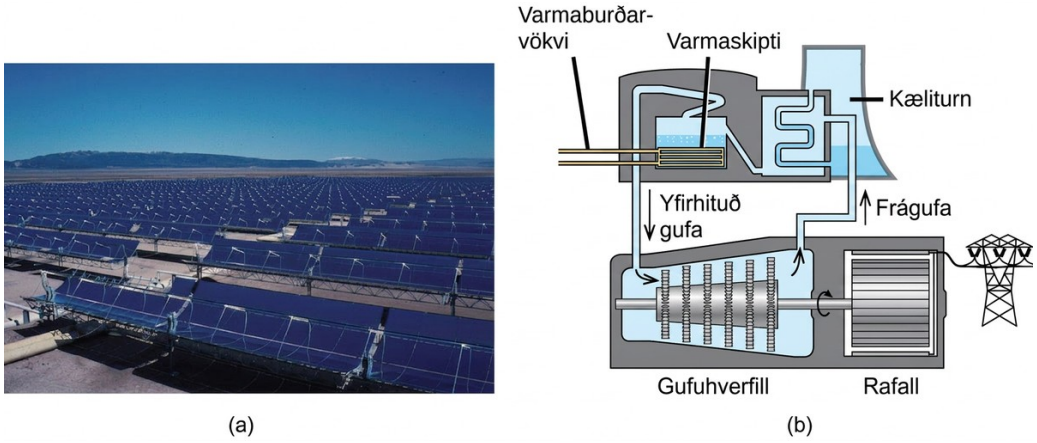
EFNAFRÆÐI Í DAGLEGU LÍFI

Sólvarmaorkuver

Sólarljósið sem berst til jarðar inniheldur þúsundum sinnum meiri orku en við nýtum nú þegar. Sólvarmakerfi eru ein möguleg lausn á því hvernig breyta megi sólarorku í nýtanlega

orku. Stór sólvarmaorkuver eru vissulega misjöfn að gerð, en þau eiga það sameiginlegt að beina sólarljósi á eitthvert efni til að hita það upp; varmanum sem „geymist“ í efninu er síðan breytt í raforku.

Solana-orkuverið í Sonora-eyðimörkinni í Arizona framleiðir 280 megavött af raforku. Þar eru notaðir fleygbogaspeglar sem beina sólarljósi að rörum sem fyllt eru með varmaflutningsvökva (HTF) (mynd 5.9). Vökvinn gegnir tvenns konar hlutverki: annars vegar breytir hann vatni í gufu sem knýr hverfla og framleiðir þannig rafmagn, og hins vegar bræðir og hitar hann saltblöndu sem þjónar sem geymslukerfi fyrir varmaorku. Eftir sólsetur getur bráðna saltblandan losað nægan varma til að framleiða gufu sem knýr hverflana í 6 klukkustundir. Bráðin sölt eru notuð vegna þess að þau hafa marga gagnlega eiginleika, þar á meðal háa varmarýmd og góða varmaleiðni.



Mynd 5.9 Þetta sólvarmaorkuver notar fleygbogaspegla til að safna saman sólarljósi. (mynd a: breytt verk eftir Bureau of Land Management)

Ivanpah-sólvarmaorkuverið í Mojave-eyðimörkinni í Kaliforníu framleiðir 377 megavött og er stærsta sólvarmaorkuver í heimi (mynd 5.10). Þar beina 170.000 speglar gríðarlegu magni af sólarljósi að þremur vatnsfylltum turnum og mynda þannig gufu við yfir 538 °C, sem knýr rafalhverfla. Orkuverið framleiðir næga orku fyrir 140.000 heimili. Vatn er notað sem vinnumiðill vegna þess hve háa varmarýmd og uppgufunarvarma það hefur.



(a) (b)

Mynd 5.10 (a) Ivanpah-sólvarmaorkuverið notar 170.000 spegla til að beina sólarljósi að vatnsfylltum turnum. (b) Það þekur 4000 ekrur af almenningslandi nærri Mojave-eyðimörkinni á landamærum Kaliforníu og Nevada. (mynd a: breytt verk eftir Craig Dietrich; mynd b: breytt verk eftir „USFWS Pacific Southwest Region"/Flickr)

5.2 Varmamælingar

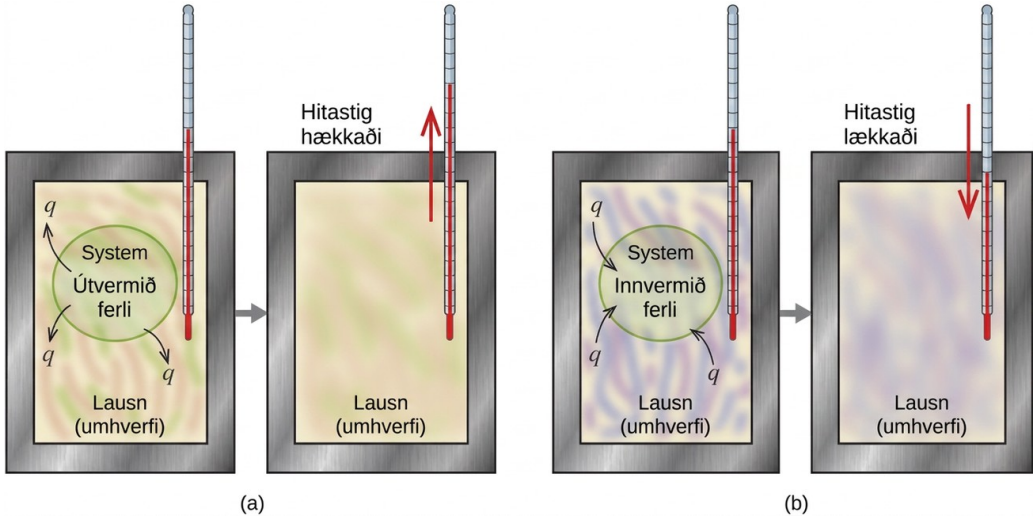
NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- útskýrt aðferðir varmamælinga
- reiknað og túlkað varma og tengda eiginleika með því að nota dæmigerð gögn úr varmamælingum

Ein aðferð sem nota má til að mæla þann varma sem kemur við sögu í efna- eða eðlisfræðilegu ferli nefnist varmamæling. Varmamælingar eru notaðar til að mæla varma sem flyst til eða frá efni. Það er gert með því að skipta varma við kvarðaðan hlut (varmamæli). Hitastigsbreytingin sem varmamælirinn nemur er svo notuð til að leiða út þann varma sem fluttist í ferlinu sem verið er að rannsaka. Mæling varmaflutnings með þessari aðferð krefst þess að skilgreint sé kerfi (efnið eða efnin sem ganga í gegnum efna- eða eðlisfræðilegu breytinguna) og umhverfi þess (allt annað efni, þar á meðal hlutar mælitækisins, sem annaðhvort veitir kerfinu varma eða dregur í sig varma frá því).

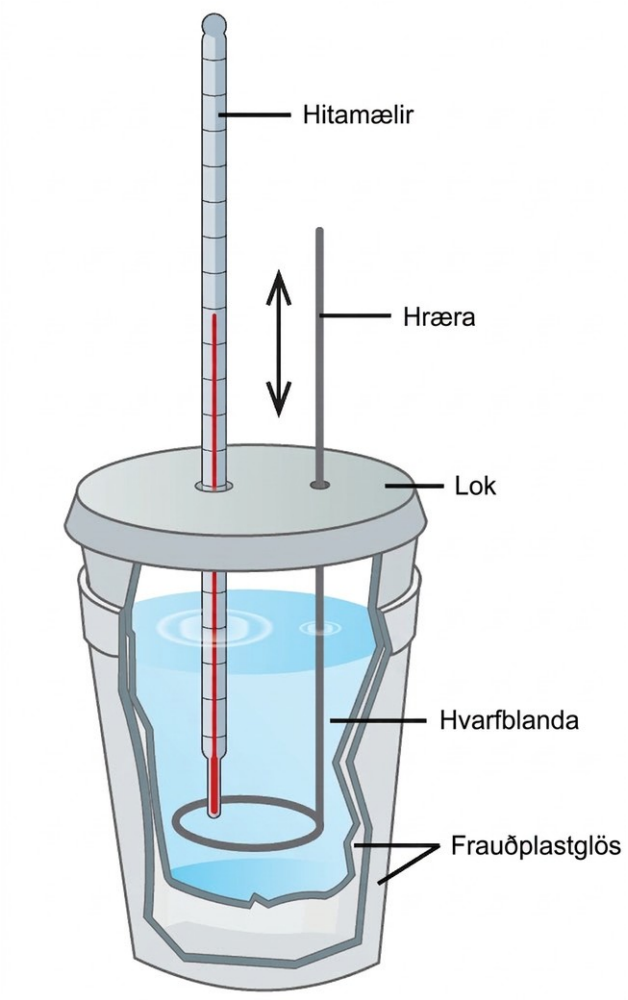
Varmamælir er tæki sem notað er til að mæla þann varma sem kemur við sögu í efna- eða eðlisfræðilegu ferli. Þegar til dæmis útvermið efnahvarf á sér stað í lausn inni í varmamæli, dregur lausnin í sig varmann sem myndast við hvarfið og hitastig hennar hækkar. Þegar innvermið efnahvarf á sér stað er sá varmi sem þarf tekinn úr varmaorku lausnarinnar, sem veldur því að hitastig hennar lækkar (mynd 5.11). Hitastigsbreytinguna, ásamt eðlisvarma og massa lausnarinnar, er síðan hægt að nota til að reikna út þann varma sem kemur við sögu í báðum tilvikum.



Mynd 5.11 Við varmamælingu á sér annaðhvort stað (a) útvermið ferli þar sem varminn, q, er neikvæður, sem gefur til kynna að varmaorka flytjist frá kerfinu til umhverfisins, eða (b) innvermið ferli þar sem varminn, q, er jákvæður, sem gefur til kynna að varmaorka flytjist frá umhverfinu til kerfisins.

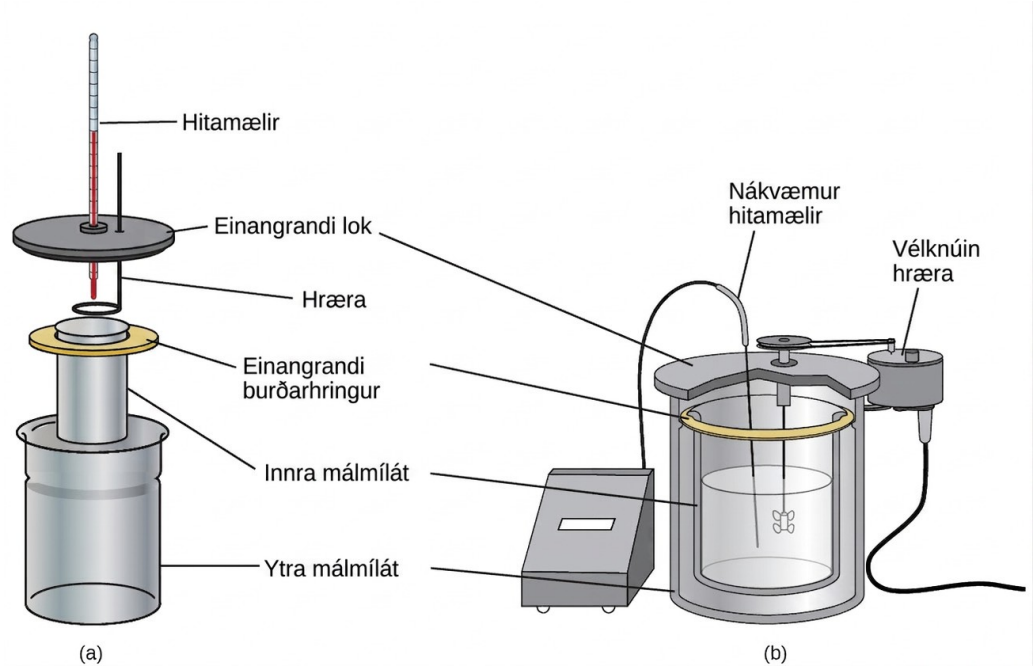
Varmamælingar eru mikilvægar til að skilja varmaflutning í efnahvörfum sem spanna allt frá smásæjum próteinum til risavaxinna véla. Á starfstíma sínum hjá bandarísku staðlastofnuninni (National Bureau of Standards) framkvæmdi rannsóknaefnafræðingurinn Reatha Clark King varmamælingar til að ákvarða nákvæman varma ýmissa flúorefnasambanda. Vinna hennar var mikilvæg fyrir NASA í leitinni að betra eldflaugaeldsneyti.

Vísindamenn nota vel einangraða varmamæla sem koma nánast í veg fyrir varmaflutning milli varmamælisins og umhverfis hans. Þetta takmarkar „umhverfið“ í raun við þá hluta innan varmamælisins sem tilheyra ekki kerfinu (auk varmamælisins sjálfs). Þetta gerir kleift að ákvarða nákvæmlega þann varma sem fylgir efnafræðilegum ferlum, orkuinnihald matvæla og svo framvegis. Nemendur í almennri efnafræði nota oft einfalda varmamæla sem búnir eru til úr frauðplastglösum (mynd 5.12). Þessir einföldu „kaffibolla“-varmamælar leyfa meiri varmamissi til umhverfisins og gefa því síður nákvæm orkugildi.



Mynd 5.12 Hægt er að búa til einfaldan varmamæli úr tveimur frauðplastglösum. Hitamælir og hræra ná í gegnum lokið og ofan í hvarfblönduna.

Einnig eru fáanlegir lausnarvarmamælar á almennum markaði. Tiltölulega ódýrir varmamælar samanstanda oft af tveimur þunnveggja glösum sem stungið er hvoru ofan í annað á þann hátt að varmasnerting lágmarkast við notkun, ásamt einangruðu loki, handvirkri hræru og einföldum hitamæli. Dýrari varmamælar sem notaðir eru í iðnaði og rannsóknum hafa venjulega vel einangrað, fullkomlega lokað hvarfílát, vélknúinn hræribúnað og nákvæmari hitaskynjara (mynd 5.13).



Mynd 5.13 Lausnarvarmamælar á markaði spanna allt frá (a) einföldum, ódýrum gerðum til nemendanota til (b) dýrra, nákvæmari gerða fyrir iðnað og rannsóknir.

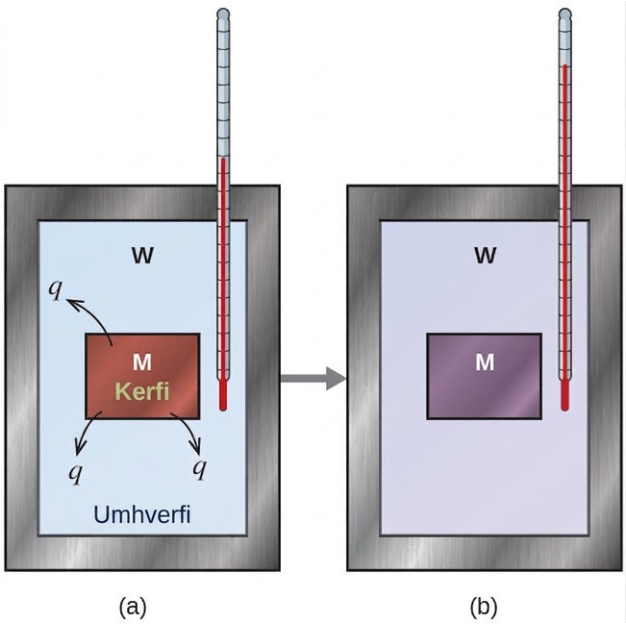
Áður en fjallað er um varmamælingar efnahvarfa skulum við skoða einfaldara dæmi sem lýsir grunnhugmyndinni að baki varmamælingum. Gerum ráð fyrir að við höfum í upphafi heitt efni, til dæmis heitan málmbút (M), og kalt efni, til dæmis kalt vatn (W). Ef málmurinn er settur í vatnið flæðir varmi frá M til W. Hitastig M lækkar og hitastig W hækkar þar til efnin tvö hafa sama hitastig — það er að segja þegar þau ná varmajafnvægi (mynd 5.14). Eigi þetta sér stað í varmamæli fer allur varmaflutningurinn helst fram milli efnanna tveggja, án þess að varmi tapist eða berist að utan. Við þessar kjöraðstæður er heildarvarmabreytingin núll:

$$q_{\text{substance M}} + q_{\text{substance W}} = 0$$

Þessu sambandi má umraða til að sýna að varminn sem efni M tekur til sín er jafn varmanum sem efni W tapar:

$$q_{\text{substance M}} = -q_{\text{substance W}}$$

Stærð varma(breytingarinnar) er því sú sama fyrir bæði efnin og neikvæða formerkið sýnir aðeins að qefni M og qefni W eru gagnstæð að stefnu varmaflæðis (varmi tapast eða fæst). Það segir ekki til um reikningslegt formerki hvors q-gildis fyrir sig; það ræðst samkvæmt skilgreiningu af því hvort efnið sem um ræðir tekur við varma eða lætur hann frá sér. Í aðstæðunum sem lýst er er qefni M neikvætt gildi og qefni W jákvætt, þar sem varmi flyst frá M til W.



Mynd 5.14 Í einföldu varmamælingarferli flyst (a) varmi, q, frá heita málminum, M, til kalda vatnsins, W, þar til (b) bæði eru við sama hitastig.

DÆMI 5.3

Varmaflutningur milli efna við mismunandi hitastig

360,0 g af steypustyrktarjárni (stálstöng sem notuð er til að styrkja steinsteypu) er sleppt ofan í 425 mL af vatni við 24,0 °C. Lokahitastig vatnsins mældist 42,7 °C. Reiknaðu upphafshitastig steypustyrktarjárnsins. Gerðu ráð fyrir að eðlisvarmi stáls sé nálægt eðlisvarma járns (

Lausn

), og að allur varmaflutningur eigi sér stað milli steypustyrktarjárnsins og vatnsins (engin varmavíxl verða við umhverfið).

$$q_{\text{rebar}} = -q_{\text{water}}$$

Þar sem við vitum hvernig varmi tengist öðrum mælanlegum stærðum, fáum við:

$$\left(c \times m \times \Delta \text{T}\right)_{\text{rebar}} = -\left(c \times m \times \Delta \text{T}\right)_{\text{water}}$$

Ef f táknar lokahitastig og i upphafshitastig verður þetta í útvíkkuðu formi:

$$c_{\text{rebar}} \times m_{\text{rebar}} \times \left(T_{\text{f,rebar}} - T_{\text{i,rebar}}\right) = -c_{\text{water}} \times m_{\text{water}} \times \left(T_{\text{f,water}} - T_{\text{i,water}}\right)$$

Eðlismassi vatns er 1,0 g/mL, þannig að 425 mL af vatni eru 425 g. Þar sem lokahitastig bæði steypustyrktarjárnsins og vatnsins er 42,7 °C, gefur innsetning þekktra gilda:

$$\left(0.449\,\text{J/g °C}\right)\left(360.0\,\text{g}\right)\left(42.7\,\text{°C} - T_{\text{i,rebar}}\right) = -\left(4.184\,\text{J/g °C}\right)\left(425\,\text{g}\right)\left(42.7\,\text{°C} - 24.0\,\text{°C}\right)$$

$$T_{\text{i,rebar}} = \frac{(4.184\,\text{J/g °C})(425\,\text{g})(42.7\,\text{°C} - 24.0\,\text{°C})}{(0.449\,\text{J/g °C})(360.0\,\text{g})} + 42.7\,\text{°C}$$

Með því að leysa þetta fæst T_i,stál = 248 °C, þannig að upphafshitastig steypustyrktarjárnsins var 248 °C.

Prófaðu þig

248 g koparbút er sleppt ofan í 390 mL af vatni við 22,6 °C. Lokahitastig vatnsins mældist 39,9 °C. Reiknaðu upphafshitastig koparbútsins. Gerðu ráð fyrir að allur varmaflutningur eigi sér stað milli koparsins og vatnsins.

SVAR:

Upphafshitastig koparsins var 335,6 °C.

Prófaðu þig

248 g koparbút, sem er upphaflega við 314 °C, er sleppt ofan í 390 mL af vatni sem er upphaflega við 22,6 °C. Reiknaðu lokahitastigið og gerðu ráð fyrir að allur varmaflutningur eigi sér stað milli koparsins og vatnsins.

SVAR:

Lokahitastigið (sem bæði koparinn og vatnið ná) er 38,7 °C.

Þessa aðferð má einnig nota til að ákvarða aðrar stærðir, svo sem eðlisvarma óþekkts málms.

DÆMI 5.4

Að auðkenna málm með mælingu á eðlisvarma

59,7 g málmstykki, sem hafði verið sökkt í sjóðandi vatn, var fært hratt yfir í 60,0 mL af vatni sem var upphaflega við 22,0 °C. Lokahitastigið er 28,5 °C. Notaðu þessi gögn til að ákvarða eðlisvarma málmsins. Notaðu þessa niðurstöðu til að bera kennsl á málminn.

Lausn

Ef gert er ráð fyrir fullkomnum varmaflutningi,

$$q_{\text{metal}} = -q_{\text{water}}$$

Í útvíkkuðu formi er þetta:

$$c_{\text{metal}} \times m_{\text{metal}} \times (T_{\text{f,metal}} - T_{\text{i, metal}}) = -c_{\text{water}} \times m_{\text{water}} \times (T_{\text{f,water}} - T_{\text{i,water}})$$

Þar sem_málmurinum var sökkt í sjóðandi vatn var upphafshitastig hans 100,0 °C. Fyrir vatnið gildir að 60,0 mL = 60,0 g. Því fáum við:

$$(c_{\text{metal}})(59.7\,\text{g})(28.5\,\text{°C} - 100.0\,\text{°C}) = -(4.18\,\text{J/g °C})(60.0\,\text{g})(28.5\,\text{°C} - 22.0\,\text{°C})$$

Ef þetta er leyst:

$$c_{\text{metal}} = \frac{-(4.184\ \text{J/g °C})(60.0\ \text{g})(6.5\ \text{°C})}{(59.7\ \text{g})(-71.5\ \text{°C})} = 0.38\ \text{J/g °C}$$

Þegar þetta er borið saman við gildi í töflu 5.1 sést að tilraunagildi okkar fyrir eðlisvarma er næst gildinu fyrir kopar (0,39 J/g °C), þannig að við ályktum að málmurinn sé kopar.

Prófaðu þig

92,9 g stykki af silfurgráum_málmuri er hitað upp í 178,0 °C og síðan fært hratt yfir í 75,0 mL af vatni sem er upphaflega við 24,0 °C. Eftir 5 mínútur hafa bæði málmurinn og vatnið náð sama hitastigi: 29,7 °C. Ákvarðaðu eðlisvarma og tegund málmsins. (Athugaðu: Þú ættir að komast að því að eðlisvarminn er nálægt eðlisvarma tveggja mismunandi málma. Útskýrðu hvernig þú getur með vissu ákvarðað tegund málmsins).

SVAR:

c_{metal}= 0.13 J/g °C

Þessi eðlisvarmi er nálægt eðlisvarma gulls eða blýs. Erfitt væri að skera úr um hvorn málminn ræðir eingöngu út frá tölugildunum. Hins vegar bendir sú athugun að málmurinn sé silfurgráur, auk gildisins fyrir eðlisvarmann, til þess að málmurinn sé blý.

Þegar varmamælingar eru notaðar til að ákvarða varmann sem fylgir efnahvarfi gilda sömu lögmál og rakin hafa verið. Varminn sem varmamælirinn tekur upp er oft svo lítill að hann má hunsa (þó ekki við mjög nákvæmar mælingar, eins og fjallað verður um síðar) og varmamælirinn lágmarkar orkuskipti við umhverfið. Þar sem orka hvorki verður til né eyðist í efnahvarfi verður varminn sem losnar eða er tekinn upp í hvarfinu („kerfinu“), q_hvarf, að viðbættum varmanum sem lausnin („umhverfið“) tekur upp eða tapar, q_lausn, að vera samtals núll:

$$q_{\text{reaction}} + q_{\text{solution}} = 0$$

Þetta þýðir að varmamagnið sem losnar eða er tekið upp í hvarfinu er jafnt varmamagninu sem lausnin tekur upp eða tapar:

$$q_{\text{reaction}} = -q_{\text{solution}}$$

Þetta hugtak er kjarninn í öllum dæmum og útreikningum í varmamælingum.

DÆMI 5.5

Varmi sem myndast í útvermu hvarfi

Þegar 50,0 mL af 1,00 M HCl(aq) og 50,0 mL af 1,00 M NaOH(aq), bæði við 22,0 °C, er bætt í einangraðan kaffibollamæli, nær hitastig blöndunnar hámarki við 28,9 °C. Hversu mikill varmi myndast um það bil í þessu hvarfi?

$$\text{HCl}(aq) + \text{NaOH}(aq) \rightarrow \text{NaCl}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l)$$

Lausn

Til að sjá fyrir sér hvað er að gerast skaltu ímynda þér að þú gætir blandað lausnunum tveimur saman svo hratt að engin efnahvörf ættu sér stað meðan þær blönduðust; síðan, eftir blöndun, ættu efnahvörfin sér stað. Á því augnabliki sem blöndunin á sér stað ertu með 100,0 mL af blöndu af HCl og NaOH við 22,0 °C. HCl og NaOH hvarfast síðan þar til hitastig lausnarinnar nær 28,9 °C.

Varminn sem losnar við efnahvarfið er jafn þeim varma sem lausnin tekur til sín. Þess vegna:

$$q_{\text{reaction}} = -q_{\text{solution}}$$

(Mikilvægt er að muna að þetta samband gildir aðeins ef varmamælirinn tekur ekki til sín neinn varma frá efnahvarfinu og engin varmaskipti verða milli varmamælisins og umhverfisins.)

Næst vitum við að varminn sem lausnin tekur til sín byggist á eðlisvarma hennar, massa og hitastigsbreytingu:

$$q_{\text{solution}} = \left(c \times m \times \Delta T\right)_{\text{solution}}$$

Til að halda áfram með útreikninginn þurfum við að gefa okkur nokkrar skynsamlegar forsendur eða nálganir til viðbótar. Þar sem lausnin er vatnslausn megum við líta á hana sem_vatn hvað eðlisvarma og massa varðar. Eðlismassi vatns er um það bil 1,0 g/mL, þannig að 100,0 mL hafa massann um 1,0 × 10² g (tveir marktækir stafir). Eðlisvarmi vatns er um það bil 4,184 J/g °C og notum við það gildi sem eðlisvarma lausnarinnar. Ef þessi gildi eru sett inn fæst:×

$$q_{\text{solution}} = \left(4.184\ \text{J/g °C}\right)\left(1.0 \times 10^2\ \text{g}\right)\left(28.9\ \text{°C} - 22.0\ \text{°C}\right) = 2.9 \times 10^3\ \text{J}$$

Að lokum, þar sem við erum að reyna að finna hvarfvarma efnahvarfsins, höfum við:

$$q_{\text{reaction}} = -q_{\text{solution}} = -2.9 \times 10^3\ \text{J}$$

Mínusmerkið gefur til kynna að efnahvarfið sé útvermið. Það framleiðir 2,9 kJ af varma.

Prófaðu þig

Að lokum, þar sem við erum að reyna að finna hvarfvarma efnahvarfsins, höfum við:

SVAR:

1,34 kJ; gert er ráð fyrir að varmamælirinn drekki ekki í sig varma, að engin varmaskipti verði milli varmamælisins og umhverfis hans, og að eðlisvarmi og eðlismassi lausnarinnar séu þeir sömu og fyrir vatn.×

EFNAFRÆÐI Í DAGLEGU LÍFI

Varmaefnafræði handhitara

Þegar unnið er eða leikið utandyra á köldum degi gætir þú notað handhitara til að verma hendurnar (mynd 5.15). Algengur fjölnota handhitari inniheldur yfirmettaða lausn af $NaC_2H_3O_2$ (natríumasetati) og málmskífu. Þegar skífan er beygluð myndast kjarnamyndunarstaðir þar sem hið hálfstöðuga $NaC_2H_3O_2$ kristallast hratt (í síðari kafla um lausnir verður fjallað nánar um mettunarstig og yfirmettun).

Ferlið $NaC_2H_3O_2(aq) \longrightarrow NaC_2H_3O_2(s)$ er útvermið og varminn sem myndast við það flyst yfir í hendurnar og vermir þær (að minnsta kosti um stund). Ef handhitarinn er hitaður aftur leysist $NaC_2H_3O_2$ upp á ný og hægt er að nota hann aftur. $NaC_2H_3O_2(aq) \rightarrow NaC_2H_3O_2(s)$



Mynd 5.15 Efnafræðilegir handhitarar framleiða varma sem vermir hendur á köldum dögum. Í þessum má sjá málmskífuna sem kemur af stað útverma botnfallshvarfinu. (framlag: breytt verk eftir Science Buddies TV/YouTube)

Önnur algeng tegund handhitara myndar varma þegar hann er rifinn upp, en við það komast járn og vatn í handhitaranum í snertingu við súrefni andrúmsloftsins. Einfölduð útgáfa af þessu útverma efnahvarfi er $2\ Fe\ (s) + 3/2\ O_2\ (g) \longrightarrow Fe_2O_3\ (s)$. Salt í handhitaranum hvatar efnahvarfið þannig að það myndar varma hraðar, og sellúlósi, vermikúlít og virkt kolefni hjálpa til við að dreifa varmanum jafnt. Aðrar gerðir handhitara nota kveikjaravökva (platínuhvati stuðlar að útverma oxun kveikjaravökvans), viðarkol (viðarkolin oxast í sérstöku hólfi) eða rafeiningar sem mynda varma með því að leiða rafstraum frá rafhlöðu gegnum viðnámsvíra. $2\,Fe(s) + \frac{3}{2}O_2(g) \rightarrow Fe_2O_3(s)$.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Þessi tengill sýnir botnfallshvarfið sem á sér stað þegar skífan í efnafræðilegum handhitara er beygluð.

DÆMI 5.6

Varmastreymi í skyndikælipoka

Þegar fast ammóníumnítrat leysist upp í vatni kólnar lausnin. Á þessu byggjast „skyndikælipokar“ (

Reiknaðu gildi q fyrir þetta efnahvarf og útskýrðu merkingu formerkisins. Tilgreindu allar forsendur sem þú gerðir.



Mynd 5.16 Skyndikælipoki samanstendur af poka með föstu ammóníumnítrati og öðrum poka með vatni. Þegar vatnspokinn er brotinn kólnar kælipokinn vegna þess að upplausn ammóníumnítrats er innvermið ferli sem dregur varmaorku úr vatninu. Kælipokinn dregur síðan varmaorku úr líkamanum.

Lausn

Gert er ráð fyrir að varmamælirinn komi í veg fyrir varmaflutning milli lausnarinnar og umhverfisins (þar með talið varmamælisins sjálfs), og í því tilviki gildir:

$$q_{\text{rxn}} = -q_{\text{soln}}$$

þar sem „hvarf“ og „lausn“ standa fyrir „efnahvarf“ og „lausn“.

Ef við gerum einnig ráð fyrir að eðlisvarmi lausnarinnar sé sá sami og fyrir vatn, fáum við:

$$\begin{aligned} q_{\text{rxn}} &= -q_{\text{soln}} = -(c \times m \times \Delta T)_{\text{soln}} \\ &= -[(4.184\,\text{J/g}\,^\circ\text{C}) \times (53.2\,\text{g}) \times (20.3\,^\circ\text{C} - 24.9\,^\circ\text{C})] \\ &= -[(4.184\,\text{J/g}\,^\circ\text{C}) \times (53.2\,\text{g}) \times (-4.6\,^\circ\text{C})] \\ &= +1.0 \times 10^3\,\text{J} = +1.0\,\text{kJ} \end{aligned}$$

Jákvætt formerki q gefur til kynna að upplausnin sé innvermið ferli.

Prófaðu þig

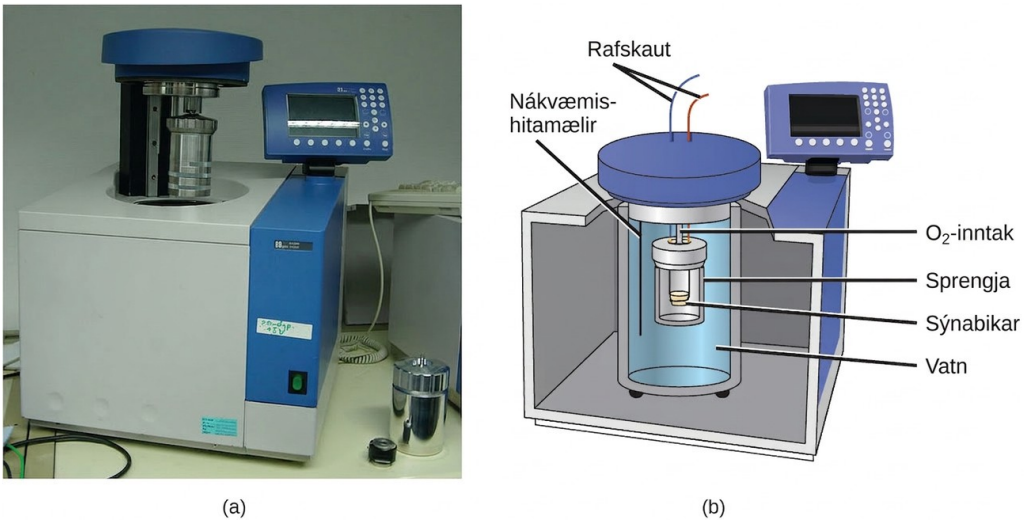
þar sem „hvarf“ og „lausn“ standa fyrir „efnahvarf“ og „lausn“.×

SVAR:

1,33 kJ; gert er ráð fyrir að varmamælirinn komi í veg fyrir varmaflutning milli lausnarinnar og umhverfis hennar (þar með talið varmamælisins sjálfs) og að eðlisvarmi lausnarinnar sé sá sami og vatns.

Ef varminn sem varmamælirinn dregur í sig er of mikill til að hægt sé að hunsa hann, eða ef þörf er á nákvæmari niðurstöðum, verður að taka tillit til varmans sem bæði lausnin og varmamælirinn draga í sig.

Varmamælarnir sem lýst hefur verið eru hannaðir til að starfa við fastan (loft)þrýsting og henta vel til að mæla varmaflæði sem fylgir ferlum í lausn. Önnur tegund varmamælis, sem starfar við fast rúmmál og er í daglegu tali kölluð sprengjuvarmamælir, er notuð til að mæla orkuna sem myndast við efnahvörf sem gefa frá sér mikinn varma og loftkennd myndefni, svo sem brunahvörf. (Heitið „sprengja“ er dregið af því að þessi efnahvörf geta verið nógu kröftug til að líkjast sprengingum sem myndu skemma aðra varmamæla.) Slíkur varmamælir samanstendur af sterku stálíláti („sprengjunni“) sem geymir hvarfefnin og er sjálft á kafi í vatni (mynd 5.17). Sýnið er sett í sprengjuna, sem síðan er fyllt af súrefni undir miklum þrýstingi. Lítill rafneisti kveikir í sýninu. Orkan sem myndast við efnahvarfið dregst í stálsprengjuna og umlykjandi vatn. Hækkun hitastigsins er mæld og, ásamt þekktri varmarýmd varmamælisins, notuð til að reikna út orkuna sem efnahvarfið gefur frá sér. Sprengjuvarmamæla þarf að kvarða til að ákvarða varmarýmd mælisins og tryggja nákvæmar niðurstöður. Kvörðunin er gerð með efnahvarfi með þekktu q, til dæmis með því að kveikja í tilteknu magni af bensósýru með neista frá nikkelbræðivír sem er veginn fyrir og eftir hvarfið. Hitastigsbreytingin sem þekkta hvarfið veldur er notuð til að ákvarða varmarýmd varmamælisins. Yfirleitt er kvörðunin framkvæmd í hvert sinn áður en varmamælirinn er notaður til að safna rannsóknargögnum.



Mynd 5.17 (a) Sprengjuvarmamælir er notaður til að mæla varmann sem myndast við efnahvörf þar sem hvarfefni eða myndefni eru loftkennd, til dæmis bruna. (b) Hvarfefnin eru lokuð inni í loftþéttu „sprengjunni“ sem er á kafi í vatni og umkringd einangrunarefnum. (mynd a: breytt verk eftir „Harbor1“/Wikimedia commons)

TENGILL Á NÁMSEFNI

Smelltu á þennan tengil til að sjá hvernig sprengjuvarmamælir er undirbúinn fyrir notkun.

Þessi vefsíða sýnir útreikninga hitamælinga með sýnigögnum.

DÆMI 5.7

Sprengjuvarmamælingar

Þegar 3,12 g af glúkósa, C6H12O6, eru brennd í sprengjuvarmamæli hækkar hitastig mælisins úr 23,8 °C í 35,6 °C. Varmamælirinn inniheldur 775 g af vatni og sprengjan sjálf hefur varmarýmdina 893 J/°C. Hversu mikill varmi myndaðist við bruna glúkósasýnisins?

Lausn

Bruninn framleiðir varma sem_vatnið og sprengjan draga aðallega í sig. (Sá varmi sem myndefnin og óhvarfað umfram súrefni draga í sig er tiltölulega lítill og það er utan ramma þessarar bókar að fjalla um hann. Við munum horfa fram hjá honum í útreikningum okkar.)

Varminn sem myndast við efnahvarfið frásogast af vatninu og sprengjunni:

$$\begin{aligned} q_{\text{rxn}} &= -(q_{\text{water}} + q_{\text{bomb}}) \\ &= -[(4.184\ \text{J/g}\ ^\circ\text{C})\ \times\ (775\ \text{g})\ \times\ (35.6\ ^\circ\text{C} - 23.8\ ^\circ\text{C}) + 893\ \text{J/}^\circ\text{C}\ \times\ (35.6\ ^\circ\text{C} - 23.8\ ^\circ\text{C})] \\ &= -(38{,}300\ \text{J} + 10{,}500\ \text{J}) \\ &= -48{,}800\ \text{J} = -48.8\ \text{kJ} \end{aligned}$$

Þetta efnahvarf losaði 48,7 kJ af varma þegar 3,12 g af glúkósa var brennt.

Prófaðu þig

Þegar 0,963 g af benseni, C6H6, eru brennd í sprengjuvarmamæli hækkar hitastig mælisins um 8,39 °C. Sprengjan hefur varmarýmdina 784 J/°C og er sökkt í 925 mL af vatni. Hversu mikill varmi myndaðist við bruna bensensýnisins?

SVAR:

q_{rx} = −39.0 kJ (the reaction produced 39.0 kJ of heat)

Frá því að sá fyrsti var smíðaður árið 1899 hafa 35 varmamælar verið smíðaðir til að mæla þann varma sem lifandi manneskja framleiðir. 2 Þessir heilslíkamsvarmamælar eru af ýmsum gerðum og nægilega stórir til að rúma eina manneskju. Á síðari árum gera herbergisvarmamælar fólki kleift að stunda tiltölulega eðlilegar athafnir. Þeir varmamælar gefa af sér gögn sem endurspegla raunveruleikann betur. Þessir varmamælar eru notaðir til að mæla efnaskipti einstaklinga við mismunandi umhverfisaðstæður, á mismunandi mataræði og með mismunandi heilsufarskvilla, svo sem sykursýki.

2

Francis D. Reardon et al. “The Snellen human calorimeter revisited, re-engineered and upgraded: Design and performance characteristics.” *Medical and Biological Engineering*

and Computing 8 (2006)721–28, http://link.springer.com/article/10.1007/s11517-006-0086-5.

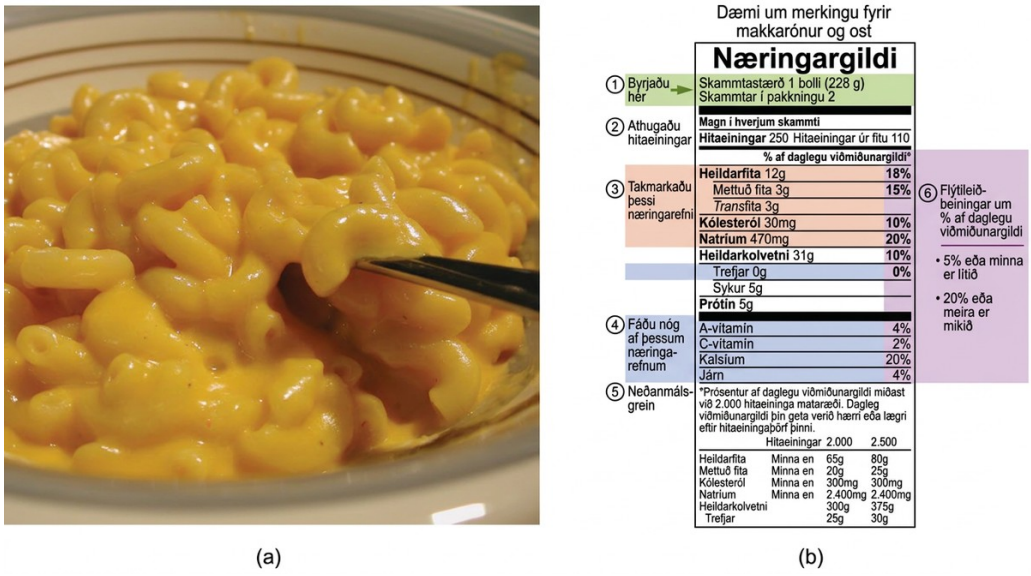
Til dæmis framkvæmdi teymi Cörlu Prado við Alberta-háskóla heilslíkamsvarmamælingar til að skilja orkunotkun kvenna sem nýlega höfðu fætt barn. Rannsóknir sem þessar hjálpa til við að þróa betri ráðleggingar og áætlanir um næringu, hreyfingu og almenna vellíðan á þessu tímabili mikilla lífeðlisfræðilegra breytinga. Hjá mönnum eru efnaskipti venjulega mæld í hitaeiningum á dag. Næringarfræðileg hitaeining (Calorie) er sú orkueining sem notuð er til að mæla magn orku sem fæst úr efnaskiptum fæðu. Ein hitaeining jafngildir 1000 kaloríum (1 kcal), sem er það orkumagn sem þarf til að hita upp 1 kg af vatni um 1 °C.

EFNAFRÆÐI Í DAGLEGU LÍFI

Mælingar á hitaeiningum í næringu

Í daglegu lífi gætir þú verið vanari því að orka sé gefin upp í hitaeiningum (Calories), eða næringarfræðilegum kaloríum, sem notaðar eru til að mæla orkumagn í matvælum. Ein kaloría (cal) = nákvæmlega 4,184 júl, og ein hitaeining (takið eftir stóra stafnum í enska orðinu Calorie) = 1000 cal, eða 1 kcal. (Þetta er um það bil það orkumagn sem þarf til að hita 1 kg af vatni um 1 °C.)

Orkuefnin í matvælum eru prótín, kolvetni og fita eða olíur. Prótín gefa um 4 hitaeiningar á gramm, kolvetni gefa einnig um 4 hitaeiningar á gramm, og fita og olíur gefa um 9 hitaeiningar á gramm. Næringargildismerkingar á matvælaumbúðum sýna hitaeiningainnihald í einum skammti af matnum, auk sundurliðunar á hitaeiningum frá hverju þessara þriggja orkuefna (mynd 5.18).



Mynd 5.18 (a) Makkarónur og ostur innihalda orku í formi orkuefna í matnum. (b) Næringarupplýsingar matarins eru sýndar á umbúðamiðanum. Í Bandaríkjunum er orkuinnihaldið gefið upp í hitaeiningum (á skammt). Annars staðar í heiminum eru kílójúl venjulega notuð. (mynd a: breytt verk eftir „Rex Roof"/Flickr)

Fyrir dæmið sem sýnt er í (b) er heildarorka í hverjum 228 g skammti reiknuð þannig:

$$(5\,\text{g protein} \times 4\,\text{Calories/g}) + (31\,\text{g carb} \times 4\,\text{Calories/g}) + (12\,\text{g fat} \times 9\,\text{Calories/g}) = 252\,\text{Calories}$$

Þú getur því notað matvælamerkingar til að telja hitaeiningarnar þínar. En hvaðan koma þessi gildi? Og hversu nákvæm eru þau? Hægt er að ákvarða hitaeiningafjölda matvæla með sprengjuvarmamælingu, það er að segja með því að brenna matinn og mæla orkuna sem hann inniheldur. Sýni af matnum er vegið, blandað í blandara, frostþurrkað, malað í duft og pressað í töflu. Taflan er síðan brennd inni í sprengjuvarmamæli og mæld hitabreyting er umreiknuð í orku á hvert gramm matvæla.

Nú til dags er hitaeiningafjöldi á matvælamerkingum reiknaður með aðferð sem kallast Atwater-kerfið. Það byggist á meðalorkuinnihaldi mismunandi efnisþátta matvæla: prótína, kolvetna og fitu. Meðalmagnið er það sem gefið er upp í jöfnunni og er leitt út frá ýmsum niðurstöðum sprengjuvarmamælinga á heilum matvælum. Kolvetnamagnið er lækkað sem nemur trefjainnihaldinu, en trefjar eru ómeltanleg kolvetni. Til að ákvarða orkuinnihald matvæla er magn kolvetna, prótína og fitu margfaldað með meðalfjölda hitaeininga á gramm fyrir hvern þátt og margfeldin síðan lögð saman til að fá heildarorkuna.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Smelltu á þennan tengil til að fá aðgang að næringargagnagrunni bandaríska landbúnaðarráðuneytisins (USDA National Nutrient Database), sem inniheldur næringarupplýsingar um meira en 8000 matvæli.

5.3 Vermi

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- Orðað fyrsta lögmál varmafræðinnar
- Skilgreint vermi og útskýrt hvers vegna það flokkast sem ástandsfall
- Skrifað og stillt varmaefnafræðilegar jöfnur
- Reiknað vermisbreytingar fyrir ýmis efnahvörf
- Útskýrt lögmál Hess og notað það til að reikna hvarfvermi

Varmaefnafræði er grein varmafræðinnar. Þessi vísindagrein fæst við tengsl varma, vinnu og annarra orkuforma í tengslum við efna- og eðlisfræðileg ferli. Þar sem við beinum sjónum að varmaefnafræði í þessum kafla þurfum við að skoða nokkur algeng hugtök varmafræðinnar.

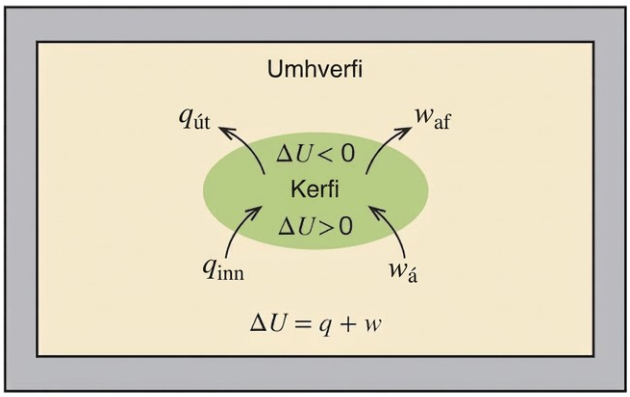
Efni virka sem orkugeymslur, sem þýðir að hægt er að bæta orku við þau eða taka orku frá þeim. Orka geymist í efni þegar hreyfiorka frumeinda eða sameinda þess eykst. Þessi aukna hreyfiorka getur birst sem aukin færsla (flutningur eða hreyfing eftir beinni línu), titringur eða snúningur frumeindanna eða sameindanna. Þegar varmaorka tapast minnkar kraftur þessara hreyfinga og hreyfiorkan fellur. Heildarorka allra mögulegra orkuforma í efni kallast innri orka (U), stundum táknuð með E.

Þegar kerfi tekur breytingum getur innri orka þess breyst. Þá getur orka flust frá kerfinu til umhverfisins eða frá umhverfinu til kerfisins. Orka flyst inn í kerfi þegar það tekur upp varma (q) frá umhverfinu eða þegar umhverfið vinnur vinnu (w) á kerfinu. Til dæmis flyst orka inn í málmvír við stofuhita ef honum er dýft í heitt vatn (vírinn tekur upp varma frá vatninu). Það sama gerist ef vírinn er beygður hratt fram og til baka (vírinn hitnar vegna vinnunnar sem unnin er á honum). Bæði ferlin auka innri orku vírsins, sem endurspeglast í hækkun á hitastigi hans. Aftur á móti flyst orka út úr kerfi þegar varmi tapast frá því eða þegar kerfið vinnur vinnu á umhverfinu.

Sambandið milli innri orku, varma og vinnu má setja fram með jöfnunni:

$$\Delta U = q + w$$

eins og sýnt er á mynd 5.19. Þetta er ein útgáfa af fyrsta lögmáli varmafræðinnar. Hún sýnir að innri orka kerfis breytist við varmaflæði inn í eða út úr kerfinu (jákvætt q er varmaflæði inn; neikvætt q er varmaflæði út) eða við vinnu sem unnin er á eða af kerfinu. Vinnan, w, er jákvæð ef hún er unnin á kerfinu en neikvæð ef hún er unnin af kerfinu.



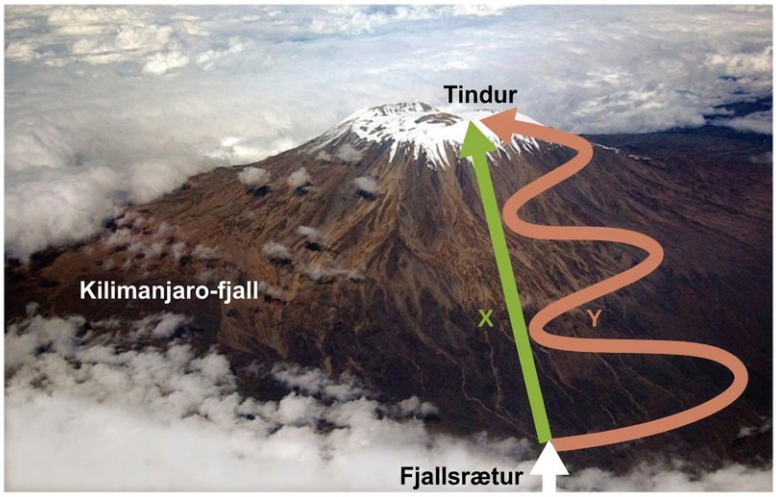
Innri orku, U, kerfis má breyta með varmaflæði og vinnu. Ef varmi flæðir inn í kerfið, q inn, eða vinna er unnin á kerfinu, w á, eykst innri orka þess, ΔU > 0. Ef varmi flæðir út úr kerfinu, q út, eða vinna er unnin af kerfinu, w af, minnkar innri orka þess, ΔU < 0.

Tegund vinnu sem kallast þensluvinna (eða þrýstings-rúmmálsvinna) á sér stað þegar kerfi ýtir umhverfinu til baka gegn hamlandi þrýstingi, eða þegar umhverfið þjappar kerfinu saman. Dæmi um þetta gerist við notkun brunahreyfils. Hvarf bensíns og súrefnis er útvermið. Hluti þessarar orku losnar sem varmi og hluti vinnur vinnu við að ýta stimplinum í strokknum. Efnin sem taka þátt í hvarfinu eru kerfið, en vélin og annað í alheiminum eru umhverfið. Kerfið tapar orku bæði með varmatapi og með því að vinna vinnu á umhverfinu, og innri orka þess minnkar. (Vélin getur haldið bílnum á hreyfingu vegna þess að þetta ferli er endurtekið margsinnis á sekúndu á meðan vélin er í gangi.) Við munum skoða hvernig ákvarða má magn vinnu sem fylgir efna- eða eðlisfræðilegri breytingu í kaflanum um varmafræði.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Þessi mynd af brunahreyfli sýnir umbreytingu orku, sem myndast við útvermið brunahvarf eldsneytis á borð við bensín, yfir í hreyfiorku.

Eins og fram hefur komið má tákna sambandið milli innri orku, varma og vinnu sem $\Delta U = q + w$. Innri orka er dæmi um ástandsfall (eða ástandsbreytu), en varmi og vinna eru það ekki. Gildi ástandsfalls er eingöngu háð því ástandi sem kerfið er í, en ekki hvernig því ástandi var náð. Ef stærð er ekki ástandsfall, þá er gildi hennar háð því hvernig ástandinu var náð. Dæmi um ástandsfall er hæð yfir sjávarmáli. Ef þú stendur á tindi Kilimanjaro-fjalls ertu í 5895 m hæð og það skiptir engu máli hvort þú gekkst þangað eða fórst í fallhlíf. Vegalengdin sem þú fórst á topp Kilimanjaro er hins vegar ekki ástandsfall. Þú gætir klifið á tindinn eftir beinni leið eða farið lengri krókaleið (mynd 5.20). Vegalengdirnar yrðu mismunandi (vegalengd er ekki ástandsfall) en hæðin sem náðist yrði sú sama (hæð er ástandsfall).



Mynd 5.20 Leiðir X og Y sýna tvær mismunandi leiðir á tind Kilimanjaro-fjalls. Báðar fela í sér sömu hæðarbreytingu (hæð á fjalli er ástandsfall; hún er ekki háð leiðinni), en vegalengdirnar eru mjög mismunandi (gengin vegalengd er ekki ástandsfall; hún er háð leiðinni). (Myndrétthafi: breytt verk eftir Paul Shaffner)

Efnafræðingar nota venjulega eiginleika sem kallast vermi (H) til að lýsa varmafræði efna- og eðlisfræðilegra ferla. Vermi skilgreinist sem summa innri orku kerfis (U) og margfeldis af þrýstingi þess (P) og rúmmáli (V):

$$H = U + PV$$

Vermi er einnig ástandsfall. Ekki er hægt að mæla vermisgildi fyrir tiltekin efni beint; aðeins er hægt að ákvarða vermisbreytingar fyrir efna- eða eðlisfræðileg ferli. Fyrir ferli sem eiga sér stað við fastan þrýsting (algengt ástand við margar efna- og eðlisfræðilegar breytingar) er vermisbreytingin (ΔH):

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

Margfeldið $P\Delta V$ táknar vinnu (w), nánar tiltekið þensluvinnu eða þrýstings-rúmmálsvinnu eins og áður hefur verið nefnt. Samkvæmt skilgreiningum þeirra verða formerki ΔV og w alltaf andstæð:

$$P\Delta V = -w$$

Ef þessari jöfnu og skilgreiningunni á innri orku er stungið inn í jöfnuna fyrir vermisbreytingu fæst:

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta U + P\Delta V \\ &= q_{\mathrm{p}} + w - w \\ &= q_{\mathrm{p}}\end{aligned}$$

þar sem q_p er hvarfvarminn við fastan þrýsting.

Því, ef efna- eða eðlisfræðilegt ferli fer fram við fastan þrýsting og eina vinnan sem unnin er stafar af þenslu eða samdrætti, þá eru varmaflæðið (q_p) og vermisbreytingin (ΔH) fyrir ferlið jöfn.

Varminn sem losnar þegar kveikt er á Bunsen-brennara er jafn vermisbreytingu metanbrunahvarfsins sem á sér stað, þar sem það gerist við nánast fastan þrýsting andrúmsloftsins. Hins vegar er varminn sem myndast við hvarf sem mælt er í sprengjuvarmamæli (mynd 5.17) ekki jafn ΔH vegna þess að lokaða málmílátið með fasta rúmmálinu kemur í veg fyrir að þrýstingurinn haldist stöðugur (hann getur aukist eða minnkað ef hvarfið gefur af sér aukið eða minnkað magn af gastegundum). Efnafræðingar framkvæma venjulega tilraunir við eðlilegar aðstæður í andrúmslofti, við fastan ytri þrýsting þar sem q = ΔH, sem gerir vermi að hentugasta kostinum til að ákvarða varmabreytingar í efnahvörfum.

Eftirfarandi venjur gilda þegar ΔH er notað:

- Neikvætt gildi vermisbreytingar, ΔH < 0, gefur til kynna útvermið efnahvarf, en jákvætt gildi, ΔH > 0, gefur til kynna innvermið efnahvarf. Ef stefnu efnajöfnu er snúið við breytist formerkið á ΔH hennar (ferli sem er innvermið í aðra áttina er útvermið í hina).
- Efnafræðingar nota varmaefnajöfnu til að sýna breytingar á bæði efni og orku. Í varmaefnajöfnu er vermisbreyting efnahvarfs sýnd sem ΔH gildi á eftir jöfnu efnahvarfsins. Þetta ΔH gildi gefur til kynna þann varma sem tengist efnahvarfinu miðað við þann fjölda móla af hvarfefnum og myndefnum sem sýndur er í efnajöfnunni. Skoðum til dæmis þessa jöfnu:

  $$\mathrm{H_2}(g) + \frac{1}{2}\mathrm{O_2}(g) \rightarrow \mathrm{H_2O}(l)\,\Delta\mathrm{H} = -286\,\mathrm{kJ}$$

  Þessi jafna gefur til kynna að þegar 1 mól af vetnisgasi og 1/2 mól af súrefnisgasi við tiltekið hitastig og þrýsting breytast í 1 mól af fljótandi vatni við sama hitastig og þrýsting, losna 286 kJ af varma út í umhverfið. Ef stuðlar efnajöfnunnar eru margfaldaðir með tilteknum fasta verður að margfalda vermisbreytinguna með sama fasta (ΔH er magnbundinn eiginleiki):$\frac{1}{2}$

(two-fold increase in amounts)
$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l) \qquad \Delta H = 2 \times (-286\,\text{kJ}) = -572\,\text{kJ}$
(two-fold decrease in amounts)
$\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{4}O_2(g) \longrightarrow \frac{1}{2}H_2O(l) \qquad \Delta H = \frac{1}{2} \times (-286\,\text{kJ}) = -143\,\text{kJ}$

- Vermisbreyting efnahvarfs er háð ham hvarfefna og myndefna og því verður að sýna hann. Til dæmis, þegar 1 mól af vetnisgasi og 1/2 mól af súrefnisgasi breytast í 1 mól af fljótandi vatni við sama hitastig og þrýsting, losna 286 kJ af varma. Ef vatnsgufa myndast losna aðeins 242 kJ af varma.$\frac{1}{2}$

$$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(g)\,\Delta H = -242\,\text{kJ}$$

DÆMI 5.8

Að rita varmaefnajöfnur

Þegar 0,0500 mól af HCl(aq) hvarfast við 0,0500 mól af NaOH(aq) til að mynda 0,0500 mól af NaCl(aq), myndast 2,9 kJ af varma. Skrifaðu stillta varmaefnajöfnu fyrir hvarf eins móls af HCl.

$$HCl(aq)+NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq)+H_2O(l)$$

Lausn

Fyrir hvarf 0,0500 móla af sýru (HCl), q = −2,9 kJ. Hvarfefnin eru til staðar í hlutföllum sem stemma við efnajöfnuna (sama mólahlutfall og í stilltu jöfnunni) og því má nota magn sýrunnar til að reikna mólvermisbreytingu. Þar sem ΔH er magnbundinn eiginleiki er hún í réttu hlutfalli við magn sýrunnar sem hlutleysist:

$$\Delta H = 1\,\text{mol HCl} \times \frac{-2.9\,\text{kJ}}{0.0500\,\text{mol HCl}} = -58\,\text{kJ}$$

Varmaefnajafnan er þá

$$HCl(aq)+NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq)+H_2O(l)\,\Delta H = -58\,\text{kJ}$$

Prófaðu þig

Þegar 1,34 g af Zn(s) hvarfast við 60,0 mL af 0,750 M HCl(aq), myndast 3,14 kJ af varma. Ákvarðaðu vermisbreytinguna á hvert mól af sinki sem hvarfast í efnahvarfinu:

$$Zn(s)+2\,HCl(aq) \rightarrow ZnCl_2(aq)+H_2(g)$$

SVAR:

ΔH = −153 kJ

Gættu þess að taka tillit til bæði efnamagnfræði og takmarkandi hvarfefna þegar ΔH fyrir efnahvarf er ákvarðað.

DÆMI 5.9

Að rita varmaefnajöfnur

Hlaupbangsi inniheldur 2,67 g af súkrósa, $C_{12}H_{22}O_{11}$. Þegar hann hvarfast við 7,19 g af kalíumklórati, $KClO_3$, myndast 43,7 kJ af varma. Ritaðu varmaefnajöfnu fyrir hvarf eins móls af súkrósa:

$$C_{12}H_{22}O_{11}(aq) + 8\,KClO_3(aq) \rightarrow 12\,CO_2(g) + 11\,H_2O(l) + 8\,KCl(aq).$$

Lausn

Ólíkt fyrra sýnidæmi felur þetta dæmi ekki í sér hvarf á efnamagnfræðilegu magni hvarfefna, og því þarf að finna takmarkandi hvarfefnið þarf að finna (það takmarkar heimtur hvarfsins og það magn varmaorku sem losnar eða er tekin upp).

Uppgefið magn hvarfefnanna tveggja er

$$(2.67\text{ g})\,(1\text{ mol}/342.3\text{ g}) = 0.00780\text{ mol } C_{12}H_{22}O_{11}$$
$$(7.19\text{ g})\,(1\text{ mol}/122.5\text{ g}) = 0.0587\text{ mol } KClO_3$$

Uppgefið mólhlutfall perklórats og súkrósa er þá

$$0.0587\text{ mol } KClO_3 / 0.00780\text{ mol } C_{12}H_{22}O_{11} = 7.52$$

Stillta jafnan sýnir að 8 mól af $KClO_3$ þarf til að hvarfast við 1 mól af $C_{12}H_{22}O_{11}$. Þar sem uppgefið magn $KClO_3$ er minna en efnamagnfræðilegt magn er það takmarkandi hvarfefnið og má nota það til að reikna vermisbreytinguna:

$$\triangle H = -43.7\text{ kJ} / 0.0587\text{ mol } KClO_3 = -744\text{ kJ / mol } KClO_3$$

Þar sem jafnan, eins og hún er rituð, sýnir hvarf 8 móla af $KClO_3$, er vermisbreytingin

$$(-744\text{ kJ / mol } KClO_3)(8\text{ mol } KClO_3) = -5960\text{ kJ}$$

Vermisbreytingin fyrir þetta hvarf er −5960 kJ og varmaefnajafnan er:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 8\,KClO_3 \rightarrow 12\,CO_2 + 11\,H_2O + 8\,KCl\;\Delta H = -5960\text{ kJ}$$

Prófaðu þig

Þegar 1,42 g af járni hvarfast við 1,80 g af klór myndast 3,22 g af FeCl2(s) og 8,60 kJ af varma. Hver er vermisbreyting hvarfsins þegar 1 mól af FeCl2(s) myndast?

SVAR:

ΔH = −338 kJ

Vermisbreytingar eru venjulega settar upp í töflur fyrir hvörf þar sem bæði hvarfefni og myndefni eru við sömu aðstæður. Staðalástand er almennt viðtekið sett aðstæðna sem notað er sem viðmiðunarpunktur til að ákvarða eiginleika við aðrar aðstæður. Fyrir efnafræðinga vísar IUPAC-staðalástandið til efna við 1 bar þrýsting og lausna við 1 M, en tilgreinir ekki

hitastig. Margar varmaefnafræðilegar töflur sýna gildi miðað við staðalástandið 1 atm. Þar sem ΔH hvarfs breytist mjög lítið við svo litlar þrýstingsbreytingar (1 bar = 0,987 atm), eru ΔH gildi (að undanskildum nákvæmustu mælingunum) nánast þau sömu við bæði staðalástandin. Við munum bæta við háletruðu „o" við táknið fyrir vermisbreytingu til að tákna staðalástand. Þar sem venjulegt (en ekki tæknilega staðlað) hitastig er 298,15 K, verður gert ráð fyrir þessu hitastigi nema annað sé tekið fram. Þannig er táknið (ΔH°) (ΔH°) notað til að gefa til kynna vermisbreytingu fyrir ferli sem á sér stað við þessar aðstæður. (Táknið ΔH er notað til að gefa til kynna vermisbreytingu fyrir hvarf sem á sér stað við óstaðlaðar aðstæður.)(ΔH°)

Vermisbreytingar fyrir margar tegundir efna- og eðlisfræðilegra ferla eru aðgengilegar í handbókum, þar á meðal fyrir bruna-, fasa- og myndunarhvörf. Þegar við ræðum þessar stærðir er mikilvægt að gefa gaum að magnbundnum eiginleikum vermis og vermisbreytinga. Þar sem vermisbreyting fyrir tiltekið hvarf er í réttu hlutfalli við magn þeirra efna sem taka þátt, má gefa hana upp á þeim grundvelli (þ.e. sem ΔH fyrir tiltekið magn hvarfefna). Hins vegar þykir oft gagnlegra að deila einum magnbundnum eiginleika (ΔH) með öðrum (efnismagni) og gefa upp eðlisbundið gildi ΔH miðað við magn, oft „stöðluð" miðað við hvert mól. (Athugið að þetta er svipað og að ákvarða eðlisbundna eiginleikann eðlisvarma út frá magnbundna eiginleikanum varmarýmd, eins og áður hefur verið nefnt.)

Staðalvermi bruna

Staðalvermi bruna (ΔH C °) (ΔH C °) er sú vermisbreyting sem verður þegar 1 mól af efni brennur (sameinast súrefni af krafti) við staðalaðstæður; það kallast stundum „brunavermi". Til dæmis er brunavermi etanóls, −1366,8 kJ/mól, sá varmi sem myndast þegar eitt mól af etanóli brennur að fullu við 25 °C og 1 atm þrýsting, og myndar afurðir sem einnig eru við 25 °C og 1 atm.$\left(\Delta H_C^\circ\right)$

$$C_2H_5OH(l) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g + 3H_2O(l)\,\Delta H^\circ = -1366.8\ \text{kJ}$$

Brunavermi margra efna hefur verið mælt; nokkur þeirra eru talin upp í töflu 5.2. Mörg aðgengileg efni með hátt brunavermi eru notuð sem eldsneyti, þar á meðal vetni, kolefni (sem kol eða viðarkol) og kolvetni (efnasambönd sem innihalda aðeins vetni og kolefni), svo sem metan, própan og helstu innihaldsefni bensíns.

Staðalbrunavermi miðað við mól

Efni	Brunahvarf	Enthalpy of Combustion, ΔH_c° $\left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\text{ at }25\,^\circ\text{C}\right)$
kolefni	$\text{C}(s)+\text{O}_2(g)\rightarrow\text{CO}_2(g)$	−393.5
vetni	$\text{H}_2(g)+\frac{1}{2}\text{O}_2(g)\rightarrow\text{H}_2\text{O}(l)$	−285.8
magnesíum	$\text{Mg}(s)+\frac{1}{2}\text{O}_2(g)\rightarrow\text{MgO}(s)$	−601.6
brennisteinn	$\text{S}(s)+\text{O}_2(g)\rightarrow\text{SO}_2(g)$	−296.8
kolmónoxíð	$\text{CO}(g)+\frac{1}{2}\text{O}_2(g)\rightarrow\text{CO}_2(g)$	−283.0
metan	$\text{CH}_4(g)+2\,\text{O}_2(g)\rightarrow\text{CO}_2(g)+2$	−890.8
asetýlen	$\text{C}_2\text{H}_2(g)+\frac{5}{2}\text{O}_2(g)\rightarrow 2\,\text{CO}_2(g)$	−1301.1
etanól	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l)+3\,\text{O}_2(g)\rightarrow 2\text{CO}_2($	−1366.8
metanól	$\text{CH}_3\text{OH}(l)+\frac{3}{2}\text{O}_2(g)\rightarrow\text{CO}_2(g)$	−726.1
ísóoktan	$\text{C}_8\text{H}_{18}(l)+\frac{25}{2}\text{O}_2(g)\rightarrow 8\,\text{CO}_2(g$	−5465.5

Bruni 1,00 L af ísóoktani myndar 33.100 kJ af varma. (Þetta orkumagn nægir til að bræða 99,2 kg, eða um 218 pund, af ís.)

DÆMI 5.10

Notkun brunavermis

Eins og mynd 5.21 sýnir er bruni bensíns mjög útvermið ferli. Við skulum ákvarða um það bil hversu mikill varmi myndast við bruna á 1,00 L af bensíni, að því gefnu að brunavermi bensíns sé það sama og ísóoktans, sem er algengt efni í bensíni. Eðlismassi ísóoktans er 0,692 g/mL.



Mynd 5.21 Bruni bensíns er mjög útverminn. (framlag: breytt verk eftir „AlexEagle“/Flickr)

Lausn

Ef við byrjum með þekkt magn (1,00 L af ísóoktani) getum við umbreytt milli eininga þar til við fáum æskilegt magn varma eða orku. Brunavermi ísóoktans gefur okkur eina af nauðsynlegu umbreytingunum. Tafla 5.2 gefur þetta gildi sem −5460 kJ á 1 mól af ísóoktani (C_8H_{18}).

Með því að nota þessi gögn,

$$1.00\,\text{L}\,C_8H_{18} \times \frac{1000\,\text{mL}\,C_8H_{18}}{1\,\text{L}\,C_8H_{18}} \times \frac{0.692\,\text{g}\,C_8H_{18}}{1\,\text{mL}\,C_8H_{18}} \times \frac{1\,\text{mol}\,C_8H_{18}}{114\,\text{g}\,C_8H_{18}} \times \frac{-5460\,\text{kJ}}{1\,\text{mol}\,C_8H_{18}} = -3.31 \times 10^4\,\text{kJ}$$

Bruni 1,00 L af ísóoktani myndar 33.100 kJ af varma. (Þetta orkumagn nægir til að bræða 99,2 kg, eða um 218 pund, af ís.)

Athugið: Ef þessi útreikningur er gerður í skrefum fæst eftirfarandi:

$$1.00\,\text{L}\,C_8H_{18} \longrightarrow 1.00 \times 10^3\,\text{mL}\,C_8H_{18}$$
$$1.00 \times 10^3\,\text{mL}\,C_8H_{18} \longrightarrow 692\,\text{g}\,C_8H_{18}$$
$$692\,\text{g}\,C_8H_{18} \longrightarrow 6.07\,\text{mol}\,C_8H_{18}$$
$$6.07\,\text{mol}\,C_8H_{18} \longrightarrow -3.31 \times 10^4\text{kJ}$$

Prófaðu þig

Hversu mikill varmi myndast við bruna á 125 g af asetýleni?

SVAR:

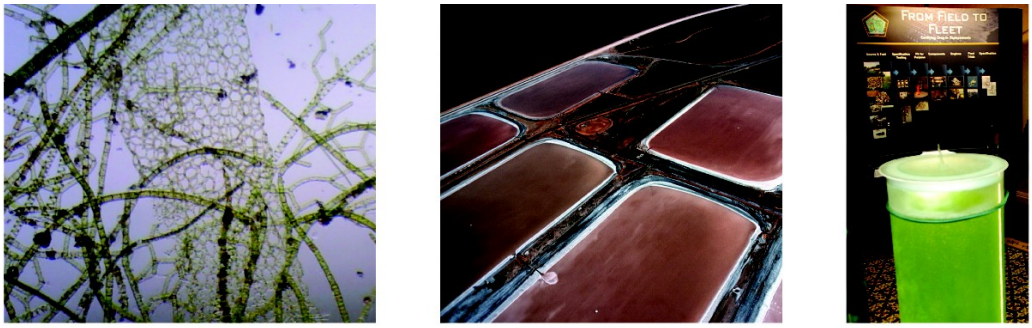
$6.25 \times 10^3\,\text{kJ}$

EFNAFRÆÐI Í DAGLEGU LÍFI

Ný orkutækni byggð á þörungum (lífeldsneyti)

Eftir því sem birgðir jarðefnaeldsneytis minnka og vinnsla þess verður dýrari, stendur yfir stöðug leit að nýjum orkugjöfum fyrir framtíðina. Meðal vænlegustu tegunda lífeldsneytis eru þær sem unnar eru úr þörungum (mynd 5.22). Þær þörungategundir sem notaðar eru eru eiturlausar og lífbrjótanlegar, og tilheyra þeim lífverum sem vaxa hvað hraðast í heiminum.

Um 50% af massa þörunga er olía sem auðvelt er að breyta í eldsneyti á borð við lífdísil. Þörungar geta gefið af sér 26.000 gallónur af lífeldsneyti á hektara — sem er mun meiri orka á flatareiningu en fæst úr annarri ræktun. Sumir stofnar þörunga geta þrifist í brakvatni sem hentar ekki til annarrar ræktunar. Úr þörungum má vinna lífdísil, lífbensín, etanól, bútanól, metan og jafnvel flugvélaeldsneyti.



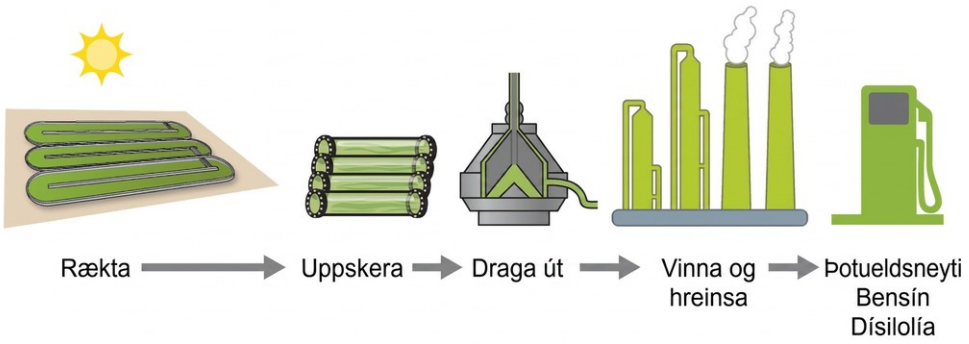
(a) (b) (c)

Mynd 5.22 (a) Smásæja þörunga má (b) rækta í miklu magni og að lokum (c) breyta í gagnlegt eldsneyti á borð við lífdísil. (mynd a: breytt verk eftir Micah Sittig; mynd b: breytt verk eftir Robert Kerton; mynd c: breytt verk eftir John F. Williams)

Samkvæmt bandaríska orkumálaráðuneytinu duga aðeins 39.000 ferkílómetrar (um 0,4% af landsvæði Bandaríkjanna eða minna en 1/7 af því svæði sem notað er til maísræktunar) til að framleiða nægilegt þörungaeldsneyti til að leysa af hólmi allt jarðefnaeldsneyti sem notað er í Bandaríkjunum. Verð á þörungaeldsneyti er að verða samkeppnishæfara — til dæmis framleiðir bandaríski flugherinn flugvélaeldsneyti úr þörungum þar sem heildarkostnaður er undir 5 dölum á gallónu. 3 Ferlið við framleiðslu þörungaeldsneytis er eftirfarandi: rækta þörunga (sem nota sólarljós sem orkugjafa og CO_2 sem hráefni); uppskera þörungana; vinna eldsneytissamböndin (eða forverasambönd) úr þeim; vinna efnið áfram eftir þörfum (t.d. með umestrun til að búa til lífdísil); hreinsa; og dreifa (mynd 5.23).$\frac{1}{7}$

3

Nánar um þörungaeldsneyti má lesa á http://www.theguardian.com/environment/2010/feb/13/algae-solve-pentagon-fuel-problem.



Mynd 5.23 Þörungar breyta sólarljósi og koldíoxíði í olíu sem er uppskorin, dregin út, hreinsuð og breytt í fjölbreytt endurnýjanlegt eldsneyti.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Smelltu hér til að læra meira um ferlið við að búa til lífeldsneyti úr þörungum.

Staðalmyndunarvermi

Staðalmyndunarvermi ΔH°f er vermisbreyting fyrir efnahvarf þar sem nákvæmlega 1 mól af hreinu efni myndast úr frumefnum í sínu stöðugasta formi við staðalaðstæður. Þessi gildi eru sérstaklega gagnleg til að reikna eða spá fyrir um vermisbreytingar í efnahvörfum sem eru óframkvæmanleg eða hættuleg, eða fyrir ferli þar sem erfitt er að framkvæma mælingar. Ef við höfum gildi fyrir viðeigandi staðalmyndunarvermi getum við ákvarðað vermisbreytinguna fyrir hvaða efnahvarf sem er, en við munum æfa það í næsta kafla um lögmál Hess. ΔH_f°

Staðalmyndunarvermi CO_2 (g) er −393,5 kJ/mól. Þetta er vermisbreytingin fyrir útverma efnahvarfið:

$$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \quad \Delta H_f^\circ = \Delta H^\circ = -393.5\ \text{kJ}$$

þar sem byrjað er með hvarfefnin við 1 atm þrýsting og 25 °C (þar sem kolefnið er til staðar sem grafít, sem er stöðugasta form kolefnis við þessar aðstæður) og endað er með einu móli af CO_2, einnig við 1 atm og 25 °C. Fyrir köfnunarefnisdíoxíð, NO_2 (g), er ΔH°f 33,2 kJ/mól. Þetta er vermisbreytingin fyrir efnahvarfið: ΔH_f°

$$\frac{1}{2}N_2(g) + O_2(g) \rightarrow NO_2(g) \quad \Delta H_f^\circ = \Delta H^\circ = +33.2\ \text{kJ}$$

Efnajafna með 1/2 móli af N_2 og 1 móli af O_2 er rétt í þessu tilviki vegna þess að staðalmyndunarvermi vísar alltaf til 1 móls af myndefni, NO_2 (g). $\frac{1}{2}$

Þú finnur töflu yfir staðalmyndunarvermi margra algengra efna í viðauka G. Þessi gildi gefa til kynna að myndunarhvörf spanna allt frá því að vera mjög útverm (eins og −2984 kJ/mól fyrir myndun P_4O_{10}) til þess að vera mjög innverm (eins og +226,7 kJ/mól fyrir myndun asetýlens, C_2H_2). Samkvæmt skilgreiningu er staðalmyndunarvermi frumefnis í sínu

stöðugasta formi jafn núlli við staðalaðstæður, sem eru 1 atm fyrir lofttegundir og 1 M fyrir lausnir.

DÆMI 5.11

Mat á myndunarvermis

Óson, O3(g), myndast úr súrefni, O2(g), í innvermu ferli. Útfjólublá geislun er orkugjafinn sem knýr þetta efnahvarf í efri lögum lofthjúpsins. Ef gert er ráð fyrir að bæði hvarfefni og myndefni efnahvarfsins séu á staðalástandi, ákvarðaðu þá staðalmyndunarvermi, ΔH°f, ósons út frá eftirfarandi upplýsingum:$\Delta H_{\mathrm{f}}^{\circ}$

$$3\,\mathrm{O_2}(g) \rightarrow 2\,\mathrm{O_3}(g)\,\Delta H^\circ = +286\ \mathrm{kJ}$$

Lausn

$\Delta H_{\mathrm{f}}^{\circ}$ΔH°f ΔH°f er sú vermisbreyting sem verður við myndun eins móls af efni á staðalástandi úr frumefnum á þeirra staðalástandi. Þar af leiðandi er ΔH°f ΔH°f fyrir O3 (g) vermisbreytingin fyrir efnahvarfið:$\Delta H_{\mathrm{f}}^{\circ}$

$$\frac{3}{2}\mathrm{O_2}(g) \rightarrow \mathrm{O_3}(g)$$

Fyrir myndun á 2 mólum af O3 (g) er ΔH° = +286 kJ. ΔH° = +286 kJ. Þetta hlutfall, (286 kJ 2 mol O3), (286 kJ 2 mol O3), má nota sem umreiknistuðul til að finna þann varma sem fylgir því þegar 1 mól af O3 (g) myndast, en það er einmitt myndunarvermi O3 (g):

$$\Delta H^\circ = +286\ \mathrm{kJ}.$$

$$\left(\frac{286\ \mathrm{kJ}}{2\ \mathrm{mol\ O_3}}\right),$$

$$\Delta\mathrm{H}^\circ \text{ for } 1 \text{ mole of } \mathrm{O_3}(g) = 1\ \mathrm{mol\ O_3} \times \frac{286\ \mathrm{kJ}}{2\ \mathrm{mol\ O_3}} = 143\ \mathrm{kJ}$$

Therefore, $\Delta H_{\mathrm{f}}^{\circ}[\,\mathrm{O_3}(g)\,] = +143\ \mathrm{kJ/mol}$.

Prófaðu þig

Vetnisgas, H2, hvarfast með sprengingu við klórgas, Cl2, og myndar vetnisklóríð, HCl(g). Hver er vermisbreytingin fyrir hvarf 1 móls af H2 (g) við 1 mól af Cl2 (g) ef bæði hvarfefni og myndefni eru við staðalaðstæður? Staðalmyndunarvermi HCl(g) er −92,3 kJ/mól.

SVAR:

Fyrir hvarfið

$$\mathrm{H_2}(g) + \mathrm{Cl_2}(g) \rightarrow 2\,\mathrm{HCl}(g)\,\Delta H^\circ = -184.6\ \mathrm{kJ}$$

DÆMI 5.12

Skrifið efnajöfnur fyrir myndunarvermis eftirfarandi efna: ΔH_f°

Skrifaðu efnajöfnur fyrir myndunarvermi:

(a) $C_2H_5OH(l)$

(b) $Ca_3(PO_4)_2(s)$

Lausn

Þegar haft er í huga að ΔH°f ΔH°f efnajöfnur sýna myndun 1 móls af efnasambandinu úr frumefnum þess við staðalaðstæður, fáum við: ΔH_f°

(a)

$$2\,C(s, \text{graphite}) + 3\,H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow C_2H_5OH(l)$$

(b) $3\,Ca(s) + \frac{1}{2}P_4(s) + 4\,O_2(g) \rightarrow Ca_3(PO_4)_2(s)$

Athugið: Staðalástand kolefnis er grafít og fosfór er til sem P 4.

Prófaðu þig

Skrifaðu efnajöfnur fyrir myndunarvermi:

(a) $C_2H_5OC_2H_5(l)$

(b) $Na_2CO_3(s)$

SVAR:

(a) $4\,C(s, \text{graphite}) + 5\,H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow C_2H_5OC_2H_5(l)$; (b)

$$2\,Na(s) + C(s, \text{graphite}) + \frac{3}{2}O_2(g) \rightarrow Na_2CO_3(s)$$

Lögmál Hess

Tvær leiðir eru til að ákvarða þann varma sem fylgir efnabreytingu: að mæla hann með tilraunum eða reikna hann út frá öðrum tilraunamældum vermisbreytingum. Sum hvörf er erfitt, ef ekki ómögulegt, að rannsaka og mæla nákvæmlega með tilraunum. Jafnvel þótt auðvelt sé að framkvæma eða mæla efnahvarf er oft hentugt að geta ákvarðað varma þess án þess að þurfa að gera tilraun.

Þessi tegund útreikninga felur venjulega í sér notkun á lögmáli Hess, sem hljóðar svo: Ef hægt er að skrifa ferli sem summu nokkurra skrefa, er vermisbreyting heildarferlisins jöfn summu vermisbreytinganna í hverju skrefi. Lögmál Hess gildir vegna þess að vermi er ástandsfall: Vermisbreytingar ráðast aðeins af því hvar efnafræðilegt ferli byrjar og endar, en ekki af þeirri leið sem farin er frá upphafi til enda. Til dæmis getum við hugsað okkur að hvarf

kolefnis við súrefni til að mynda koltvísýring gerist annaðhvort beint eða í tveimur skrefum. Beina ferlið er skrifað:

$$\mathrm{C}(s)+\mathrm{O_2}(g)\rightarrow \mathrm{CO_2}(g)\,\Delta H^\circ=-394\,\mathrm{kJ}$$

Í tveggja skrefa ferlinu myndast fyrst kolmónoxíð:

$$\mathrm{C}(s)+\frac{1}{2}\mathrm{O_2}(g)\rightarrow \mathrm{CO}(g)\,\Delta H^\circ=-111\,\mathrm{kJ}$$

Síðan hvarfast kolmónoxíðið frekar og myndar koltvísýring:

$$\mathrm{CO}(g)+\frac{1}{2}\mathrm{O_2}(g)\rightarrow \mathrm{CO_2}(g)\,\Delta H^\circ=-283\,\mathrm{kJ}$$

Jafnan sem lýsir heildarhvarfinu er summan af þessum tveimur efnabreytingum:

$$\begin{aligned}
&\text{Step 1: } \mathrm{C}(s)+\tfrac{1}{2}\mathrm{O_2}(g)\longrightarrow \mathrm{CO}(g)\\
&\text{Step 2: } \mathrm{CO}(g)+\tfrac{1}{2}\mathrm{O_2}(g)\longrightarrow \mathrm{CO_2}(g)\\
&\text{Sum: } \mathrm{C}(s)+\tfrac{1}{2}\mathrm{O_2}(g)+\mathrm{CO}(g)+\tfrac{1}{2}\mathrm{O_2}(g)\longrightarrow \mathrm{CO}(g)+\mathrm{CO_2}(g)
\end{aligned}$$

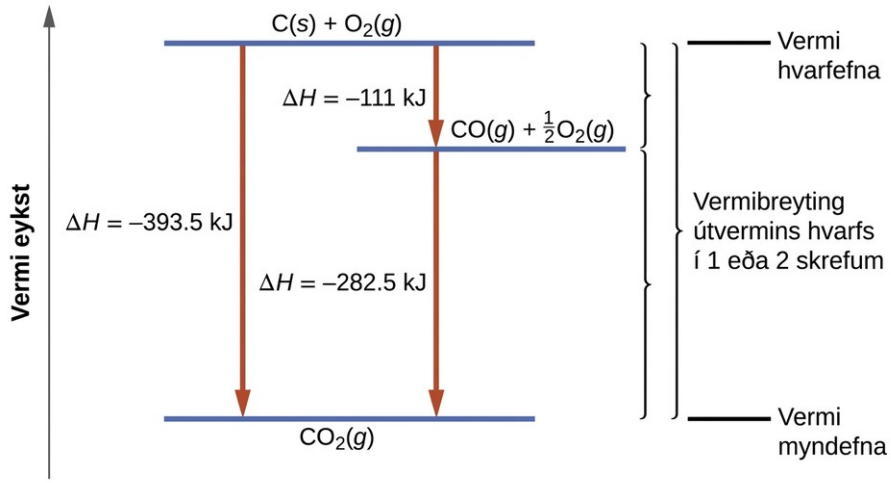
Þar sem CO sem myndast í skrefi 1 eyðist í skrefi 2, er nettóbreytingin:

$$\mathrm{C}(s)+\mathrm{O_2}(g)\rightarrow \mathrm{CO_2}(g)$$

Samkvæmt lögmáli Hess verður vermisbreyting hvarfsins jöfn summu vermisbreytinganna í skrefunum.

$$\begin{array}{ll}
\mathrm{C}(s)+\tfrac{1}{2}\mathrm{O_2}(g)\longrightarrow \mathrm{CO}(g) & \Delta H^\circ=-111\,\mathrm{kJ}\\
\underline{\mathrm{CO}(g)+\tfrac{1}{2}\mathrm{O_2}(g)\longrightarrow \mathrm{CO_2}(g)} & \underline{\Delta H^\circ=-283\,\mathrm{kJ}}\\
\mathrm{C}(s)+\mathrm{O_2}(g)\longrightarrow \mathrm{CO_2}(g) & \Delta H^\circ=-394\,\mathrm{kJ}
\end{array}$$

Niðurstaðan er sýnd á mynd 5.24. Við sjáum að ΔH heildarhvarfsins er það sama hvort sem það gerist í einu skrefi eða tveimur. Þessi niðurstaða (heildar-ΔH fyrir hvarfið = summa ΔH gilda fyrir „skref“ hvarfsins í heildarhvarfinu) gildir almennt um efna- og eðlisfræðileg ferli.



Hægt er að hugsa sér að myndun CO_2 (g) úr frumefnum sínum gerist í tveimur skrefum, sem samanlagt mynda heildarhvarfið, eins og lögmál Hess lýsir. Láréttu bláu línurnar tákna vermi. Fyrir útvermið ferli hafa myndefnin lægra vermi en hvarfefnin.

Áður en við æfum okkur frekar í að nota lögmál Hess skulum við rifja upp tvo mikilvæga eiginleika ΔH.

1. ΔH er í beinu hlutfalli við magn hvarfefna eða myndefna. Til dæmis er vermisbreytingin fyrir hvarfið sem myndar 1 mól af NO_2 (g) +33,2 kJ:

   $$\frac{1}{2}N_2(g)+O_2(g)\rightarrow NO_2(g)\,\Delta H=+33.2\text{ kJ}$$

   Þegar 2 mól af NO_2 (tvöfalt meira) myndast verður ΔH tvöfalt stærra:

   $$N_2(g)+2\,O_2(g)\rightarrow 2\,NO_2(g)\,\Delta H=+66.4\text{ kJ}$$

   Almennt gildir að ef við margföldum eða deilum jöfnu með tölu, þá ætti einnig að margfalda eða deila vermisbreytingunni með sömu tölu.
2. ΔH fyrir efnahvarf í eina átt er jafnt að stærð en með öfugt formerki við ΔH fyrir efnahvarfið í öfuga átt. Til dæmis, gefið að:

   $$H_2(g)+Cl_2(g)\rightarrow 2\,HCl(g)\,\Delta H=-184.6\text{ kJ}$$

   Þá er vermisbreytingin einnig „öfug“ fyrir „öfuga“ efnahvarfið:

   $$2\,HCl(g)\rightarrow H_2(g)+Cl_2(g)\,\Delta H=+184.6\text{ kJ}$$

DÆMI 5.13

Skrefaskiptur útreikningur á ΔH°f með lögmáli Hess ΔH_f°

Ákvarðaðu myndunarvermið, ΔH°f, ΔH°f, fyrir $FeCl_3$ (s) út frá vermisbreytingum eftirfarandi tveggja skrefa ferlis sem á sér stað við staðalaðstæður: ΔH_f°,

$$Fe(s)+Cl_2(g)\rightarrow FeCl_2(s)\,\Delta H^\circ=-341.8\text{ kJ}$$

$$FeCl_2(s)+\frac{1}{2}Cl_2(g)\rightarrow FeCl_3(s)\,\Delta H^\circ=-57.7\text{ kJ}$$

Lausn

Við reynum að finna staðalmyndunarvermi fyrir FeCl3 (s), sem er jafnt og ΔH° fyrir hvarfið:

$$\mathrm{Fe}(s)+\frac{3}{2}\mathrm{Cl_2}(g) \rightarrow \mathrm{FeCl_3}(s)\,\Delta H_\mathrm{f}^\circ = ?$$

Þegar hvörfin eru skoðuð sést að hvarfið sem við viljum finna ΔH° fyrir er summa hvarfanna tveggja með þekkt ΔH gildi. Því verðum við að leggja saman ΔH gildi þeirra:

$$\begin{array}{ll} \mathrm{Fe}(s) + \mathrm{Cl_2}(g) \longrightarrow \mathrm{FeCl_2}(s) & \Delta H^\circ = -341.8\ \mathrm{kJ} \\ \underline{\mathrm{FeCl_2}(s) + \frac{1}{2}\mathrm{Cl_2}(g) \longrightarrow \mathrm{FeCl_3}(s)} & \underline{\Delta H^\circ = -57.7\ \mathrm{kJ}} \\ \mathrm{Fe}(s) + \frac{3}{2}\mathrm{Cl_2}(g) \longrightarrow \mathrm{FeCl_3}(s) & \Delta H^\circ = -399.5\ \mathrm{kJ} \end{array}$$

Myndunarvermi, ΔH°f, ΔH°f, fyrir FeCl3 (s) er −399,5 kJ/mól.$\Delta H_\mathrm{f}^\circ$,

Prófaðu þig

Reiknaðu ΔH fyrir ferlið:

$$\mathrm{N_2}(g)+2\,\mathrm{O_2}(g) \rightarrow 2\,\mathrm{NO_2}(g)$$

út frá eftirfarandi upplýsingum:

$$\mathrm{N_2}(g)+\mathrm{O_2}(g) \rightarrow 2\,\mathrm{NO}(g)\,\Delta \mathrm{H} = 180.5\,\mathrm{kJ}$$

$$\mathrm{NO}(g)+\frac{1}{2}\mathrm{O_2}(g) \rightarrow \mathrm{NO_2}(g)\,\Delta \mathrm{H} = -57.06\,\mathrm{kJ}$$

SVAR:

66.4 kJ

Hér er flóknara dæmi sem sýnir hugsunarferlið við lausn margra dæma sem byggjast á lögmáli Hess. Það sýnir hvernig við getum fundið mörg staðalmyndunarvermi (og önnur gildi á ΔH) ef erfitt er að ákvarða þá með tilraunum.

DÆMI 5.14

Flóknara dæmi um notkun á lögmáli Hess

Klórmónóflúoríð getur hvarfast við flúor og myndað klórþríflúoríð:

(i) $\mathrm{ClF}(g)+\mathrm{F_2}(g) \rightarrow \mathrm{ClF_3}(g)\,\Delta \mathrm{H}^\circ = ?$

Notaðu efnahvörfin hér að neðan til að ákvarða ΔH° fyrir efnahvarf (i):

(ii)

$$2\,\mathrm{OF_2}(g) \rightarrow \mathrm{O_2}(g)+2\,\mathrm{F_2}(g)\,\Delta H_{(ii)}^\circ = -49.4\,\mathrm{kJ}$$

1/2 O2 (g) + F2 (g) ⟶ OF2 (g) ΔH° = +24,7 kJ

$$2\,\mathrm{ClF}(g)+\mathrm{O_2}(g)\rightarrow \mathrm{Cl_2O}(g)+\mathrm{OF_2}(g)\,\Delta H^\circ_{(iii)}=+214.0\ \mathrm{kJ}$$

(iv)

$$\mathrm{ClF_3}(g)+\mathrm{O_2}(g)\rightarrow \frac{1}{2}\mathrm{Cl_2O}(g)+\frac{3}{2}\mathrm{OF_2}(g)\,\Delta H^\circ_{(iv)}=+236.2\ \mathrm{kJ}$$

Lausn

Markmið okkar er að umbreyta og sameina efnahvörf (ii), (iii), og (iv) þannig að þau leggist saman í efnahvarf (i). Ef farið er frá vinstri til hægri í (i), sjáum við fyrst að ClF(g) er nauðsynlegt sem hvarfefni. Þetta fæst með því að margfalda efnahvarf (iii) með 1/2, 1/2, sem þýðir að ΔH° breytingin er einnig margfölduð með 1/2: 1/2:

$$\frac{1}{2},$$

$$\frac{1}{2}:$$

$$\mathrm{ClF}(g)+\frac{1}{2}\mathrm{O_2}(g)\rightarrow \frac{1}{2}\mathrm{Cl_2O}(g)+\frac{1}{2}\mathrm{OF_2}(g)\,\Delta \mathrm{H}^\circ=\frac{1}{2}(214.0)=+107.0\ \mathrm{kJ}$$

Næst sjáum við að F2 er einnig nauðsynlegt sem hvarfefni. Til að fá það er efnahvarfi (ii) snúið við og það helmingað, sem þýðir að ΔH° skiptir um formerki og helmingast:

$$\frac{1}{2}\mathrm{O_2}(g)+\mathrm{F_2}(g)\rightarrow \mathrm{OF_2}(g)\,\Delta \mathrm{H}^\circ=+24.7\ \mathrm{kJ}$$

Til að fá ClF3 sem myndefni er (iv) snúið við og formerki ΔH° breytt:

$$\frac{1}{2}\mathrm{Cl_2O}(g)+\frac{3}{2}\mathrm{OF_2}(g)\rightarrow \mathrm{ClF_3}(g)+\mathrm{O_2}(g)\,\Delta \mathrm{H}^\circ=-236.2\ \mathrm{kJ}$$

Nú skal athuga hvort þessi efnahvörf leggist saman í það efnahvarf sem við leitum að:

$$\begin{array}{ll}
\mathrm{ClF}(g)+\frac{1}{2}\mathrm{O_2}(g)\longrightarrow \frac{1}{2}\mathrm{Cl_2O}(g)+\frac{1}{2}\mathrm{OF_2}(g) & \Delta H^\circ=+107.0\ \mathrm{kJ}\\
\frac{1}{2}\mathrm{O_2}(g)+\mathrm{F_2}(g)\longrightarrow \mathrm{OF_2}(g) & \Delta H^\circ=+24.7\ \mathrm{kJ}\\
\hline
\mathrm{ClF}(g)+\mathrm{F_2}\longrightarrow \mathrm{ClF_3}(g) & \Delta H^\circ=-104.5\ \mathrm{kJ}
\end{array}$$

Hvarfefnin 1/2 O2 1/2 O2 og 1/2 O2 1/2 O2 stytta út myndefnið O2; myndefnið 1/2 Cl2O 1/2 Cl2O styttir út hvarfefnið 1/2 Cl2O; 1/2 Cl2O; og hvarfefnið 3/2 OF2 3/2 OF2 er stytt út af myndefnunum 1/2 OF2 1/2 OF2 og OF2. Þá standa aðeins eftir hvarfefnin ClF(g) og F2 (g) og myndefnið ClF3 (g), sem er einmitt það sem við viljum. Þar sem summa þessara þriggja breyttu efnahvarfa gefur efnahvarfið sem við höfum áhuga á, mun summa breyttu ΔH° gildanna þriggja gefa það ΔH° sem leitað er að:

$$\frac{1}{2}\mathrm{O_2}$$

$$\frac{1}{2}O_2$$

$$\frac{1}{2}Cl_2O$$

$$\frac{1}{2}Cl_2O;$$

$$\frac{3}{2}OF_2$$

$$\frac{1}{2}OF_2$$

$$\Delta H° = (+107.0\,\text{kJ}) + (24.7\,\text{kJ}) + (-236.2\,\text{kJ}) = -104.5\,\text{kJ}$$

Prófaðu þig

Álklóríð getur myndast úr frumefnum sínum:

(i) $2\,Al(s) + 3\,Cl_2(g) \rightarrow 2\,AlCl_3(s)\,\Delta H° = ?$

Notaðu efnahvörfin hér að neðan til að ákvarða ΔH° fyrir efnahvarf (i):

(ii) $HCl(g) \rightarrow HCl(aq)\,\Delta H°_{(ii)} = -74.8\,\text{kJ}$

1/2 O2 (g) + F2 (g) ⟶ OF2 (g) ΔH° = +24,7 kJ

$$H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2\,HCl(g)\,\Delta H°_{(iii)} = -185\,\text{kJ}$$

(iv)

$$AlCl_3(aq) \rightarrow AlCl_3(s)\,\Delta H°_{(iv)} = +323\,\text{kJ/mol}$$

(v)

$$2Al(s) + 6\,HCl(aq) \rightarrow 2\,AlCl_3(aq) + 3\,H_2(g)\,\Delta H°_{(v)} = -1049\,\text{kJ}$$

SVAR:

−1407 kJ

Einnig er hægt að nota lögmál Hess til að ákvarða vermisbreytingu hvers kyns efnahvarfs ef viðeigandi myndunarvermi hvarfefna og myndefna er þekktur. Skrefin í efnahvörfunum sem við skoðum eru: (i) sundrun hvarfefna í frumefni sín (þar sem vermisbreytingarnar eru í réttu hlutfalli við neikvætt gildi myndunarvermis hvarfefnanna), og síðan (ii) endursameining frumefnanna til að mynda myndefnin (þar sem vermisbreytingarnar eru í réttu hlutfalli við myndunarvermis myndefnanna). Staðalvermisbreyting heildarefnahvarfsins er því jöfn: (ii) summu staðalmyndunarvermis allra myndefna að viðbættri (i) summu neikvæðra gilda staðalmyndunarvermis hvarfefnanna. Þessu er venjulega umraðað lítillega og skrifað á eftirfarandi hátt, þar sem ∑ táknar „summu af“ og n stendur fyrir stuðla efnajöfnunnar:

$$\Delta H^\circ_{\text{reaction}} = \sum n \times \Delta H^\circ_f(\text{products}) - \sum n \times \Delta H^\circ_f(\text{reactants})$$

Eftirfarandi dæmi sýnir í smáatriðum hvers vegna þessi jafna gildir og hvernig á að nota hana til að reikna út vermisbreytingu fyrir tiltekið efnahvarf.

DÆMI 5.15

Notkun á lögmáli Hess

Hver er staðalvermisbreytingin fyrir efnahvarfið:

$$3\,NO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow 2\,HNO_3(aq) + NO(g)\quad \Delta H^\circ = ?$$

Lausn: Notkun jöfnunnar

Notið þá sérstöku framsetningu á lögmáli Hess sem gefin var hér á undan, ásamt gildum úr viðauka G:

$$\Delta H^\circ_{\text{reaction}} = \sum n \times \Delta H^\circ_f(\text{products}) - \sum n \times \Delta H^\circ_f(\text{reactants})$$

$$\begin{aligned}
&= \left[2\ \cancel{\text{mol HNO}_3(aq)} \times \frac{-207.4\ \text{kJ}}{\cancel{\text{mol HNO}_3(aq)}} + 1\ \cancel{\text{mol NO}(g)} \times \frac{+90.25\ \text{kJ}}{\cancel{\text{mol NO}(g)}}\right] \\
&- \left[3\ \cancel{\text{mol NO}_2(g)} \times \frac{+33.2\ \text{kJ}}{\cancel{\text{mol NO}_2(g)}} + 1\ \cancel{\text{mol H}_2\text{O}(l)} \times \frac{-285.83\ \text{kJ}}{\cancel{\text{mol H}_2\text{O}(l)}}\right] \\
&= [2 \times (-206.64) + 90.25] - [3 \times 33.2 + (-285.83)] \\
&= -323.03 + 186.23 \\
&= -138.32\ \text{kJ}
\end{aligned}$$

Lausn: Rökstuðningur fyrir því að almenna jafnan gildi

Að öðrum kosti getum við skrifað þetta hvarf sem summu sundrunar 3NO2 (g) og 1H2O(l) í frumefni sín, og myndunar 2HNO3 (aq) og 1NO(g) úr frumefnum sínum. Ef þessi efnahvörf eru skrifuð upp og tengsl þeirra við ΔH°f ΔH°f gildi þessara efnasambanda (úr viðauka G) eru athuguð, fæst:ΔH°_f

$$3\,NO_2(g) \rightarrow 3/2N_2(g) + 3O_2(g)\quad \Delta H^\circ_1 = -99.6\,\text{kJ}$$

$$H_2O(l) \rightarrow H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)\quad \Delta H^\circ_2 = +285.8\ \text{kJ}\left[-1 \times \Delta H^\circ_f(H_2O)\right]$$

$$H_2(g) + N_2(g) + 3\,O_2(g) \rightarrow 2\,HNO_3(aq)\quad \Delta H^\circ_3 = -414.8\,\text{kJ}\left[2 \times \Delta H^\circ_f(HNO_3)\right]$$

$$\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow NO(g)\quad \Delta H^\circ_4 = +90.2\ \text{kJ}\left[1 \times (NO)\right]$$

Með því að leggja þessar hvarfjöfnur saman fæst efnahvarfið sem við höfum áhuga á:

$$3NO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow 2\,HNO_3(aq) + NO(g)$$

Með því að leggja saman vermisbreytingar þeirra fæst gildið sem við viljum ákvarða:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ_{\text{rxn}} &= \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ + \Delta H_4^\circ = (-99.6\ \text{kJ}) + (+285.8\ \text{kJ}) + (-414.8\ \text{kJ}) + (+90.2\ \text{kJ}) \\ &= -138.4\ \text{kJ}\end{aligned}$$

Staðalvermisbreyting þessa efnahvarfs er því ΔH° = −138,4 kJ.

Athugið að þessi niðurstaða fékkst með því að (1) margfalda ΔH°f hvers myndefnis með hlutfallsstuðli þess og leggja gildin saman, (2) margfalda ΔH°f hvers hvarfefnis með hlutfallsstuðli þess og leggja gildin saman, og loks (3) draga niðurstöðuna úr (2) frá niðurstöðunni úr (1). Þetta er einnig aðferðin sem beitt er við almennu jöfnuna, eins og sýnt er.

$$\Delta H_f^\circ$$

$$\Delta H_f^\circ$$

Prófaðu þig

Reiknaðu brunavermis 1 móls af etanóli, $C_2H_5OH(l)$, þegar $H_2O(l)$ og CO_2 (g) myndast. Notaðu eftirfarandi myndunarvermi: $C_2H_5OH(l)$, −278 kJ/mól; $H_2O(l)$, −286 kJ/mól; og CO_2 (g), −394 kJ/mól.

SVAR:

−1368 kJ/mól

Lykilhugtök

sprengjuvarmamælir
: tæki sem hannað er til að mæla orkubreytingu í ferlum sem eiga sér stað við fast rúmmál; oft notað fyrir efnahvörf þar sem hvarfefni eða myndefni eru föst efni eða lofttegundir

kaloría (cal)
: mælieining fyrir varma eða aðra orku; sú orka sem þarf til að hita 1 gramm af vatni um 1 gráðu á Celsíus; 1 cal er skilgreind sem 4,184 J

varmamælir
: tæki sem notað er til að mæla þann varma sem tekinn er upp eða losnar í efna- eða eðlisfræðilegu ferli

varmamælingar
: mælingar á þeim varma sem kemur við sögu í efna- eða eðlisfræðilegu ferli

efnafræðileg varmafræði
vísindagrein sem fæst við tengsl varma, vinnu og annarra orkuforma í efna- og eðlisfræðilegum ferlum

innvermið ferli
efnahvarf eða eðlisfræðileg breyting sem tekur til sín varma

orka
geta til að veita varma eða framkvæma vinnu

vermi (H)
summa innri orku kerfis og margfeldis þrýstings og rúmmáls þess

vermisbreyting (ΔH)
varmi sem kerfi losar eða tekur til sín við fastan þrýsting í efna- eða eðlisfræðilegu ferli

útvermið ferli
efnahvarf eða eðlisfræðileg breyting sem losar varma

þensluvinna (þrýstings-rúmmálsvinna)
vinna sem unnin er þegar kerfi þenst út eða dregst saman gegn ytri þrýstingi

fyrsta lögmál varmafræðinnar
innri orka kerfis breytist vegna varmaflæðis inn í eða út úr kerfinu eða vinnu sem unnin er á eða af kerfinu

varmi (q)
flutningur varmaorku milli tveggja hluta

varmarýmd (C)
magnbundinn eiginleiki efnis sem táknar það magn varma sem þarf til að hækka hitastig þess um 1 gráðu á Celsíus (eða 1 kelvin)

lögmál Hess
ef ferli er hægt að setja fram sem summu nokkurra skrefa, er vermisbreyting ferlisins jöfn summu vermisbreytinga skrefanna

kolvetni
efnasamband sem samanstendur eingöngu af vetni og kolefni; helsti hluti jarðefnaeldsneytis

innri orka (U)
heildarorka allra mögulegra orkuforma sem eru til staðar í efni eða efnum

júl (J)
SI-eining orku; sú orka sem fer í að hreyfa hlut um 1 metra með 1 njútons krafti; 1 J = 1 kg·m²/s² og 4,184 J = 1 cal

hreyfiorka
orka sem tengist hreyfingu hlutar, jöfn hálfu margfeldi af massa hlutarins og hraða hans í öðru veldi (½mv², þar sem m = massi og v = hraði) $\frac{1}{2} m v^2$

næringarfræðileg hitaeining (hitaeining)
eining sem notuð er til að mæla orku sem fæst við meltingu fæðu, skilgreind sem 1000 cal eða 1 kcal

stöðuorka
orka agnar eða agnakerfis sem stafar af afstæðri stöðu, samsetningu eða ástandi

eðlisvarmi (c)
eðlisbundinn eiginleiki efnis sem táknar það magn varma sem þarf til að hækka hitastig 1 gramms af efninu um 1 gráðu á Celsíus (eða 1 kelvin)

staðalbrunavermi (ΔHc°) (ΔH_c°)
vermisbreyting sem verður þegar 1 mól efnasambands brennur að fullu við staðalaðstæður

staðalmyndunarvermi (ΔHf°) (ΔH_f°)
vermisbreyting fyrir efnahvarf þar sem 1 mól af hreinu efni myndast úr frumefnum sínum í stöðugasta formi þeirra við staðalaðstæður

staðalástand
safn eðlisfræðilegra skilyrða sem viðurkennd eru sem almenn viðmiðunarskilyrði til að gefa upp varmafræðilega eiginleika; þrýstingur upp á 1 bar og lausnir við 1 mólstyrk (1 M), venjulega við hitastigið 298,15 K

ástandsfall
eiginleiki sem er eingöngu háður ástandi kerfis, en ekki þeirri leið sem farin var til að ná því ástandi

umhverfi
allt annað efni en það kerfi sem verið er að rannsaka

kerfi
sá hluti efnis sem er til rannsóknar og gengst undir efna- eða eðlisfræðilegar breytingar

hitastig
eðlisbundinn eiginleiki efnis sem er megindlegur mælikvarði á „hita“ og „kulda“

varmaorka
hreyfiorka sem tengist slembihreyfingu frumeinda og sameinda

varmaefnafræði
fræðigrein sem fæst við mælingar á því varmamagni sem tekið er upp eða losnar við efnahvarf eða eðlisfræðilega breytingu

vinna (w)

orkuflutningur vegna breytinga á ytri, stórsæjum breytum á borð við þrýsting og rúmmál, eða orka sem fær efni til að hreyfast gegn mótverkandi krafti

Lykiljöfnur

$$q = c \times m \times \Delta \mathrm{T} = c \times m \times \left(T_{\text{final}} - T_{\text{initial}} \right)$$

$$\Delta U = q + w$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{reaction}} = \sum n \times \Delta H^{\circ}_{\text{f}}(\text{products}) - \sum n \times \Delta H^{\circ}_{\text{f}}(\text{reactants})$$

Samantekt

5.1 Grunnatriði orku

Orka er geta til að veita varma eða framkvæma vinnu (beita krafti til að færa efni). Hreyfiorka (KE) er orka hreyfingar; stöðuorka er orka vegna afstæðrar stöðu, samsetningar eða ástands. Þegar orka breytist úr einu formi í annað verður hún hvorki til né eyðist (lögmálið um varðveislu orku eða fyrsta lögmál varmafræðinnar).

Varmaorka efnis stafar af hreyfiorku þeirra frumeinda eða sameinda sem mynda það. Hitastig er eðlisbundinn eiginleiki efnis sem endurspeglar hversu heitt eða kalt það er og hækkar eftir því sem meðalhreyfiorka eykst. Varmi er flutningur varmaorku milli hluta sem hafa mismunandi hitastig. Efna- og eðlisfræðileg ferli geta tekið upp varma (innvermið) eða losað varma (útvermið). SI-eining orku, varma og vinnu er júl (J).

Eðlisvarmi og varmarýmd eru mælikvarðar á þá orku sem þarf til að breyta hitastigi efnis eða hlutar. Magn varma sem efni tekur upp eða losar fer beint eftir tegund efnisins, massa þess og þeirri hitastigsbreytingu sem það verður fyrir.

5.2 Varmamælingar

Varmamælingar eru notaðar til að mæla magn varmaorku sem flyst í efna- eða eðlisfræðilegu ferli. Þetta krefst nákvæmrar mælingar á þeirri hitastigsbreytingu sem á sér stað meðan á ferlinu stendur og á massa kerfisins og umhverfisins. Þessar mældu stærðir eru síðan notaðar með þekktum stærðfræðilegum tengslum til að reikna út magn varma sem myndast eða tekinn er upp í ferlinu.

Varmamælar eru hannaðir til að lágmarka orkuskipti milli innihalds þeirra og ytra umhverfis. Þeir spanna allt frá einföldum kaffibollavarmamælum sem nemendur nota í inngangsefnafræði til flókinna sprengjuvarmamæla sem notaðir eru til að ákvarða orkuinnihald matvæla.

5.3 Vermi

Ef efnabreyting fer fram við fastan þrýsting og eina vinnan sem unnin er stafar af þenslu eða samdrætti, þá nefnist varminn q fyrir breytinguna vermisbreyting og er táknuð með ΔH , eða ΔH° fyrir efnahvörf sem eiga sér stað við staðalaðstæður við 298 K. Gildi ΔH fyrir efnahvarf í eina átt er jafnt að stærð, en með öfugu formerki, gildi ΔH fyrir efnahvarfið í öfuga átt, og ΔH er í beinu hlutfalli við magn hvarfefna og myndefna. Staðalmyndunarvermi, ΔH°f , er sú vermisbreyting sem fylgir myndun 1 móls af efni úr frumefnunum í stöðugasta ástandi þeirra við 1 bar og 298,15 K. Þekkist myndunarvermi hvarfefna og myndefna efnahvarfs má reikna vermisbreytinguna með lögmáli Hess: Sé hægt að setja ferli fram sem summu nokkurra þrepa, er vermisbreyting heildarferlisins jöfn summu vermisbreytinga einstakra þrepa.

$$\Delta H^\circ$$

$$\Delta H_{\mathrm{f}}^{\circ},$$

Æfingar

5.1 Grunnatriði orku

1. Logandi eldspýta og varðeldur geta haft sama hitastig, en þú myndir samt ekki sitja við logandi eldspýtu á haustkvöldi til að halda á þér hita. Hvers vegna ekki?

2. Búðu til töflu sem sýnir nokkrar orkuumbreytingar sem eiga sér stað við hefðbundna notkun bifreiðar.

3. Útskýrðu muninn á varmarýmd og eðlisvarma efnis.

4. Reiknaðu varmarýmd eftirfarandi, í joulum og kaloríum á gráðu:

(a) 28,4 g af vatni
(b) 1,00 oz af blýi

5. Reiknaðu varmarýmd eftirfarandi, í joulum og kaloríum á gráðu:

(a) 45,8 g af köfnunarefnisgasi
(b) 1,00 pund af álmálmi

6. Hversu miklum varma, í joulum og kaloríum, þarf að bæta við 75,0 g járnkubb með eðlisvarma 0,449 J/g °C til að hækka hitastig hans úr 25 °C upp í bræðslumark hans, sem er 1535 °C?

7. Hversu mikinn varma, í joulum og kaloríum, þarf til að hita 28,4 g (1 oz) ísmola úr −23,0 °C í −1,0 °C?

8. Hversu mikið myndi hitastig 275 g af vatni hækka ef 36,5 kJ af varma væri bætt við?

9. Ef 14,5 kJ af varma væri bætt við 485 g af fljótandi vatni, hversu mikið myndi hitastig þess hækka?

10. Bútur af óþekktu efni vegur 44,7 g og þarf 2110 J til að hækka hitastig sitt úr 23,2 °C í 89,6 °C.

(a) Hver er eðlisvarmi efnisins?
(b) Ef það er eitt af efnunum í töflu 5.1, hvaða efni er það líklegast?

11. Bútur af óþekktu föstu efni vegur 437,2 g og þarf 8460 J til að hækka hitastig sitt úr 19,3 °C í 68,9 °C.

(a) Hver er eðlisvarmi efnisins?
(b) Ef það er eitt af efnunum í töflu 5.1, hvaða efni er það líklegast?

12. Álketill vegur 1,05 kg.

(a) Hver er varmarýmd ketilsins?
(b) Hversu mikinn varma þarf til að hækka hitastig þessa ketils úr 23,0 °C í 99,0 °C?
(c) Hversu mikinn varma þarf til að hita þennan ketil úr 23,0 °C í 99,0 °C ef hann inniheldur 1,25 L af vatni (með eðlismassa 0,997 g/mL og eðlisvarma 4,184 J/g °C)?

13. Flestum þykja vatnsrúm óþægileg nema hitastigi vatnsins sé haldið við um það bil 85 °F. Ef það er ekki hitað kólnar vatnsrúm sem inniheldur 892 L af vatni úr 85 °F í 72 °F á 24 klukkustundum. Áætlaðu það magn raforku sem þarf á 24 klukkustundum, í kWh, til að koma í veg fyrir að rúmið kólni. Athugaðu að 1 kílóvattstund (kWh) = $3{,}6 \times 10^6$ J, og gerðu ráð fyrir að eðlismassi vatns sé 1,0 g/mL (óháð hitastigi). Hvaða aðrar forsendur gafstu þér? Hvernig höfðu þær áhrif á útreiknaða niðurstöðu þína (þ.e. voru þær líklegar til að gefa „jákvæðar“ eða „neikvæðar“ skekkjur)?×

5.2 Varmamælingar

14. 500 mL flaska af vatni við stofuhita og 2 L flaska af vatni við sama hitastig voru settar í ísskáp. Eftir 30 mínútur hafði 500 mL flaskan kólnað niður í hitastig ísskápsins. Klukkustund síðar hafði 2 L flaskan kólnað niður í sama hitastig. Þegar spurt var hvort vatnssýnið hefði tapað meiri varma svaraði einn nemandi því til að báðar flöskurnar hefðu tapað jafn miklum varma þar sem þær byrjuðu og enduðu í sama hitastigi. Annar nemandi taldi að 2 L flaskan hefði tapað meiri varma vegna þess að þar var meira vatn. Þriðji nemandinn taldi að 500 mL flaskan hefði tapað meiri varma vegna þess að hún kólnaði hraðar. Fjórði nemandinn taldi að ekki væri hægt að segja til um það þar sem við vitum ekki upphafshitastig og lokahitastig vatnsins. Tilgreindu hvert þessara svara er rétt og lýstu villunni í hverju hinna svaranna.

15. Yrði mældur varmi fyrir efnahvarfið í dæmi 5.5 meiri, minni eða sá sami ef við notuðum varmamæli sem einangraði verr en kaffibollavarmamælir? Rökstuddu svarið.

16. Myndi sá varmi sem upplausnin í dæmi 5.6 dregur í sig virðast meiri, minni eða sá sami ef tilraunamaðurinn notaði varmamæli sem einangraði verr en kaffibollavarmamælir? Rökstuddu svarið.

17. Myndi sá varmi sem upplausnin í dæmi 5.6 dregur í sig virðast meiri, minni eða sá sami ef tekið væri tillit til varmarýmdar varmamælisins? Rökstuddu svarið.

18. Hversu mörgum millilítrum af vatni við 23 °C með eðlismassa 1,00 g/mL þarf að blanda saman við 180 mL (um 6 únsur) af kaffi við 95 °C svo að blandan sem verður til fái hitastigið 60 °C? Gerðu ráð fyrir að kaffi og vatn hafi sama eðlismassa og sama eðlisvarma.

19. Hversu mikið mun hitastig kaffibolla (180 g) við 95 °C lækka þegar 45 g silfurskeið (eðlisvarmi 0,24 J/g °C) við 25 °C er sett í kaffið og þau látin ná sama hitastigi? Gerðu ráð fyrir að kaffið hafi sama eðlismassa og eðlisvarma og vatn.

20. Álskeið sem er 45 g (eðlisvarmi 0,88 J/g °C) við 24 °C er sett í 180 mL (180 g) af kaffi við 85 °C og hitastig þeirra verður jafnt.

(a) Hvert er lokahitastigið þegar þau verða jöfn? Gerðu ráð fyrir að kaffi hafi sama eðlisvarma og vatn.

(b) Í fyrsta sinn sem nemandi leysti þetta dæmi fékk hún svarið 88 °C. Útskýrðu hvers vegna þetta er augljóslega rangt svar.

21. Hitastig kælivatnsins þegar það yfirgefur heita vél bifreiðar er 240 °F. Eftir að það fer í gegnum vatnskassann er hitastig þess 175 °F. Reiknaðu varmamagnið sem flyst frá vélinni til umhverfisins með einu galloni af vatni sem hefur eðlisvarma 4,184 J/g °C.

22. 70,0 g málmstykki við 80,0 °C er sett í 100 g af vatni við 22,0 °C í varmamæli eins og þeim sem sýndur er á mynd 5.12. Málmurinn og vatnið ná sama hitastigi við 24,6 °C. Hversu mikinn varma gaf málmurinn frá sér til vatnsins? Hver er eðlisvarmi málmsins?

23. Ef efnahvarf myndar 1,506 kJ af varma, sem lokast inni í 30,0 g af vatni sem er upphaflega við 26,5 °C í varmamæli eins og þeim á mynd 5.12, hvert verður lokahitastig vatnsins?

24. 0,500 g sýni af KCl er bætt út í 50,0 g af vatni í varmamæli (mynd 5.12). Ef hitastigið lækkar um 1,05 °C, hvert er þá áætlað varmamagn sem fylgir upplausn KCl, að því gefnu að eðlisvarmi lausnarinnar sem myndast sé 4,18 J/g °C? Er efnahvarfið útvermið eða innvermið?

25. Þegar 3,0 g af $CaCl_2$ (s) eru leyst upp í 150,0 g af vatni í varmamæli (mynd 5.12) við 22,4 °C hækkar hitastigið upp í 25,8 °C. Hvert er áætlað varmamagn sem fylgir upplausninni, að því gefnu að eðlisvarmi lausnarinnar sem myndast sé 4,18 J/g °C? Er efnahvarfið útvermið eða innvermið?

26. Þegar 50,0 g af 0,200 M NaCl(aq) við 24,1 °C er bætt út í 100,0 g af 0,100 M $AgNO_3$ (aq) við 24,1 °C í varmamæli, hækkar hitastigið upp í 25,2 °C um leið og AgCl(s) myndast. Reiknaðu áætlað varmamagn í joulum sem myndast, að því gefnu að eðlisvarmi lausnarinnar og myndefnanna sé 4,20 J/g °C.

27. Þegar 3,15 g af $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ var bætt út í lausn með 1,52 g af NH_4SCN í 100 g af vatni í varmamæli lækkaði hitastigið um 3,1 °C. Að því gefnu að eðlisvarmi lausnarinnar og myndefnanna sé 4,20 J/g °C, reiknaðu áætlað varmamagn sem efnahvarfið tekur upp, en því má lýsa með eftirfarandi jöfnu:

$$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O(s) + 2NH_4SCN(aq) \longrightarrow Ba(SCN)_2\,(aq) + 2NH_3\,(aq) + 10H_2O(l)$$

28. Efnahvarf 50 mL af sýru og 50 mL af basa sem lýst er í dæmi 5.5 hækkaði hitastig lausnarinnar um 6,9 °C. Hversu mikið hefði hitastigið hækkað ef 100 mL af sýru og 100 mL af basa hefðu verið notuð í sama varmamæli og byrjað á sama hitastigi, 22,0 °C? Útskýrðu svarið.

29. Ef 3,21 g af NH_4NO_3 í dæmi 5.6 væru leyst upp í 100,0 g af vatni við sömu aðstæður, hversu mikið myndi hitastigið breytast? Útskýrðu svarið.

30. Þegar 1,0 g af frúktósa, $C_6H_{12}O_6$ (s), sykri sem finnst víða í ávöxtum, eru brennd í súrefni í sprengjuvarmamæli, hækkar hitastig varmamælisins um 1,58 °C. Ef varmarýmd varmamælisins og innihalds hans er 9,90 kJ/°C, hvert er þá q fyrir þennan bruna?

31. Þegar 0,740 g sýni af trínitrótólúeni (TNT), $C_7H_5N_2O_6$, er brennt í sprengjuvarmamæli, hækkar hitastigið frá 23,4 °C upp í 26,9 °C. Varmarýmd varmamælisins er 534 J/°C og hann inniheldur 675 mL af vatni. Hversu mikill varmi myndaðist við bruna TNT-sýnisins?

32. Ein aðferð til að framleiða rafmagn er að brenna kolum til að hita vatn, sem myndar gufu sem knýr rafal. Til að ákvarða hversu hratt þarf að mata kolum í brennarann í slíku orkuveri verður að ákvarða brunavermi á hvert tonn af kolum með sprengjuvarmamæli. Þegar 1,00 g af kolum eru brennd í sprengjuvarmamæli (mynd 5.17) hækkar hitastigið um 1,48 °C. Ef varmarýmd varmamælisins er 21,6 kJ/°C, ákvarðaðu þá varmann sem myndast við bruna á einu tonni af kolum ($2{,}000 \times 10^3$ pund).×

33. Ráðlagður skammtur af fitu fyrir einstakling með daglegt mataræði sem inniheldur 2000 hitaeiningar er 65 g. Hversu stór hluti hitaeininganna í þessu mataræði kæmi frá þessu magni af fitu ef meðalfjöldi hitaeininga í fitu er 9,1 hitaeiningar/g?

34. Ein teskeið af kolvetninu súkrósa (venjulegum sykri) inniheldur 16 hitaeiningar (16 kcal). Hver er massi einnar teskeiðar af súkrósa ef meðalfjöldi hitaeininga í kolvetnum er 4,1 hitaeiningar/g?

35. Hver er mesti mögulegi massi kolvetna í 6 únsna skammti af sykurlausu gosi sem inniheldur minna en 1 hitaeiningu í dós ef meðalfjöldi hitaeininga í kolvetnum er 4,1 hitaeiningar/g?

36. Eitt pint af gæðaís getur innihaldið 1100 hitaeiningar. Hvaða massi af fitu, í grömmum og pundum, þarf að myndast í líkamanum til að geyma auka $1{,}1 \times 10^3$ hitaeiningar ef meðalfjöldi hitaeininga í fitu er 9,1 hitaeiningar/g?×

37. Einn skammtur af morgunkorni inniheldur 3 g af prótíni, 18 g af kolvetnum og 6 g af fitu. Hvað inniheldur skammtur af þessu morgunkorni margar hitaeiningar ef meðalfjöldi hitaeininga í fitu er 9,1 hitaeiningar/g, í kolvetnum 4,1 hitaeiningar/g og í prótíni 4,1 hitaeiningar/g?

38. Hver er ódýrasta orkulindin í kílójólum á hvern dollara: kassi af morgunkorni sem vegur 32 únsur og kostar $4,23, eða líter af ísóoktani (eðlismassi, 0,6919 g/mL) sem kostar $0,45? Berðu næringargildi morgunkornsins saman við varmann sem myndast við bruna ísóoktans við staðalaðstæður. Skammtur sem nemur 1,0 únsu af morgunkorninu gefur 130 hitaeiningar.

5.3 Vermi

39. Útskýrðu hvernig varminn sem mældur er í dæmi 5.5 er frábrugðinn vermisbreytingunni fyrir útvermið efnahvarfið sem lýst er með eftirfarandi jöfnu: HCl (aq) + NaOH (aq) ⟶ NaCl (aq) + H2O (l)
$\mathrm{HCl}(aq) + \mathrm{NaOH}(aq) \rightarrow \mathrm{NaCl}(aq) + \mathrm{H_2O}(l)$

40. Notaðu gögnin í hlutanum „Prófaðu þig“ í dæmi 5.5 til að reikna út ΔH í kJ/mol af AgNO3 (aq) fyrir efnahvarfið: NaCl (aq) + AgNO3 (aq) ⟶ AgCl (s) + NaNO3 (aq)
$\mathrm{NaCl}(aq) + \mathrm{AgNO_3}(aq) \rightarrow \mathrm{AgCl}(s) + \mathrm{NaNO_3}(aq)$

41. Reiknaðu lausnarvermi (ΔH fyrir upplausnina) á hvert mól af NH4NO3 við þær aðstæður sem lýst er í dæmi 5.6.

42. Reiknaðu ΔH fyrir efnahvarfið sem jafnan lýsir. (Ábending: Notaðu gildið fyrir áætlað varmamagn sem efnahvarfið tók í sig og þú reiknaðir út í fyrri æfingu.) Ba(OH)2·8H2O (s) + 2 NH4SCN (aq) ⟶ Ba(SCN)2 (aq) + 2 NH3 (aq) + 10 H2O (l)

$$\mathrm{Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O}(s) + 2\,\mathrm{NH_4SCN}(aq) \rightarrow \mathrm{Ba(SCN)_2}(aq) + 2\,\mathrm{NH_3}(aq) + 10\,\mathrm{H_2O}(l)$$

43. Reiknaðu lausnarvermi (ΔH fyrir upplausnina) á hvert mól af CaCl2 (sjá æfingu 5.25).

44. Þótt gasið sem notað er í logsuðutæki (mynd 5.7) sé að mestu leyti hreint asetýlen, er varminn sem myndast við bruna á einu móli af asetýleni í slíku tæki líklega ekki jafn brunavermi asetýlens sem gefið er upp í töflu 5.2. Stingdu upp á skýringu með hliðsjón af þeim skilyrðum sem töflugögnin miðast við.

45. Hversu mikill varmi myndast við bruna á 4,00 mólum af asetýleni við staðalaðstæður?

46. Hversu mikill varmi myndast við bruna á 125 g af metanóli við staðalaðstæður?

47. Hversu mörg mól af ísóoktani þarf að brenna til að framleiða 100 kJ af varma við staðalaðstæður?

48. Hvaða massa af kolmónoxíði þarf að brenna til að framleiða 175 kJ af varma við staðalaðstæður?

49. Þegar 2,50 g af metani brenna í súrefni myndast 125 kJ af varma. Hvert er brunavermið á hvert mól af metani við þessar aðstæður?

50. Hversu mikill varmi myndast þegar 100 mL af 0,250 M HCl (eðlismassi, 1,00 g/mL) og 200 mL af 0,150 M NaOH (eðlismassi, 1,00 g/mL) er blandað saman? HCl (aq) + NaOH (aq) ⟶ NaCl (aq) + H2O (l) ΔH° = −58 kJ

$$\mathrm{HCl}(aq) + \mathrm{NaOH}(aq) \rightarrow \mathrm{NaCl}(aq) + \mathrm{H_2O}(l)\,\Delta H^\circ = -58\,\mathrm{kJ}$$

Ef báðar lausnirnar eru við sama hitastig og eðlisvarmi myndefnanna er 4,19 J/g °C, hversu mikið mun hitastigið hækka? Hvaða forsendu gafstu þér í útreikningum þínum?

51. Sýni með 0,562 g af kolefni er brennt í súrefni í sprengjuvarmamæli, sem myndar koldíoxíð. Gerðu ráð fyrir að bæði hvarfefni og myndefni séu við staðalaðstæður og að varminn sem losnar sé í beinu hlutfalli við brunavermi grafíts. Hitastig varmamælisins hækkar úr 26,74 °C í 27,93 °C. Hver er varmarýmd varmamælisins og innihalds hans?

52. Áður en klórflúorkolefni komu til sögunnar var brennisteinsdíoxíð (uppgufunarvermi, 6,00 kcal/mol) notað í ísskápa á heimilum. Hvaða massa af SO2 þarf að gufa upp til að fjarlægja jafn mikinn varma og uppgufun á 1,00 kg af CCl2F2 (uppgufunarvermi er 17,4 kJ/mol)?

Uppgufunarhvörfin fyrir SO2 og CCl2F2 eru annars vegar SO2 (l) ⟶ SO2 (g) og hins vegar CCl2F2 (l) ⟶ CCl2F2 (g).

$$\mathrm{SO_2}(l) \rightarrow \mathrm{SO_2}(g)$$

$$\mathrm{CCl_2F_2}(l) \rightarrow \mathrm{CCl_2F_2}(g),$$

53. Hægt er að hita upp heimili með því að dæla heitu vatni í gegnum ofna. Hvaða massi af vatni mun veita jafn mikinn varma þegar það kólnar úr 95,0 í 35,0 °C og varminn sem fæst þegar 100 g af gufu kólna úr 110 °C í 100 °C?

54. Hvaða brunavermi í töflu 5.2 eru einnig staðalmyndunarvermi?

55. Er staðalmyndunarvermi H2O(g) frábrugðinn ΔH° fyrir efnahvarfið 2H2 (g) + O2 (g) ⟶ 2 H2O (g)?$2\mathrm{H_2}(g) + \mathrm{O_2}(g) \rightarrow 2\,\mathrm{H_2O}(g)$?

56. Joseph Priestly framleiddi súrefni árið 1774 með því að hita rautt kvikasilfurs(II)oxíð með sólarljósi sem beint var í gegnum linsu. Hversu mikinn varma þarf til að sundra nákvæmlega 1 móli af rauðu HgO(s) í Hg(l) og O2 (g) við staðalaðstæður?

57. Hversu mörg kílójóul af varma losna þegar nákvæmlega 1 mól af mangani, Mn, er brennt til að mynda Mn3O4 (s) við staðalaðstæður?

58. Hversu mörg kílójóul af varma losna þegar nákvæmlega 1 mól af járni, Fe, er brennt til að mynda Fe2O3 (s) við staðalaðstæður?

59. Eftirfarandi röð efnahvarfa á sér stað við iðnaðarframleiðslu á saltpéturssýrulausn: 4 NH3 (g) + 5 O2 (g) ⟶ 4 NO (g) + 6 H2O (l) ΔH = −907 kJ 2 NO (g) + O2 (g) ⟶ 2 NO2 (g) ΔH = −113 kJ 3 NO2 + H2O (l) ⟶ 2 HNO 3 (aq) + NO (g) ΔH = −139 kJ

$$4\,NH_3(g)+5\,O_2(g)\rightarrow 4\,NO(g)+6\,H_2O(l)\,\Delta H=-907\,kJ$$

$$2\,NO(g)+O_2(g)\rightarrow 2\,NO_2(g)\,\Delta H=-113\,kJ$$

$$3\,NO_2+H_2O(l)\rightarrow 2\,HNO_3(aq)+NO(g)\,\Delta H=-139\,kJ$$

Ákvarðaðu heildarvermibreytingu fyrir framleiðslu á einu móli af saltpéturssýrulausn með þessu ferli. Aukaafurðir heildarefnahvarfsins eru meðal annars vatn og niturmónoxíð.

60. Bæði grafít og demantur brenna. C (s, demantur) + O2 (g) ⟶ CO2 (g)
$C(s,\text{diamond})+O_2(g)\rightarrow CO_2(g)$

Fyrir umbreytingu grafíts í demant: C (s, grafít) ⟶ C (s, demantur) ΔH° = 1,90 kJ

$$C(s,\text{graphite})\rightarrow C(s,\text{diamond})\,\Delta H^\circ=1.90\,kJ$$

Hvort gefur frá sér meiri varma, bruni grafíts eða bruni demants?

61. Út frá myndunarvermum í viðauka G, ákvarðaðu hversu mikinn varma þarf til að láta eitt mól af vatni gufa upp: H2O (l) ⟶ H2O (g)$H_2O(l)\rightarrow H_2O(g)$

62. Hvort gefur frá sér meiri varma, bruni grafíts eða bruni demants?

$$Os(s)+2\,O_2(g)\rightarrow OsO_4(s)$$

$$Os(s)+2\,O_2(g)\rightarrow OsO_4(g)$$

fyrir fasabreytinguna$OsO_4(s)\rightarrow OsO_4(g)\,\Delta H=56.4\,kJ$

63. Reiknaðu ΔH° fyrir ferlið

$$\Delta H^\circ$$

$$Sb(s)+\frac{5}{2}Cl_2(g)\rightarrow SbCl_5(s)$$

út frá eftirfarandi upplýsingum:

$$\mathrm{Sb}\,(s) + \tfrac{3}{2}\mathrm{Cl_2}(g) \longrightarrow \mathrm{SbCl_3}(s) \qquad \Delta H^\circ = -314\,\mathrm{kJ}$$
$$\mathrm{SbCl_3}(s) + \mathrm{Cl_2}(g) \longrightarrow \mathrm{SbCl_5}(s) \qquad \Delta H^\circ = -80\,\mathrm{kJ}$$

64. Reiknaðu ΔH° fyrir ferlið

$$\Delta H^\circ$$
$$\mathrm{Zn}(s) + \mathrm{S}(s) + 2\,\mathrm{O_2}(g) \rightarrow \mathrm{ZnSO_4}(s)$$

út frá eftirfarandi upplýsingum:

$$\mathrm{Zn}(s) + \mathrm{S}(s) \longrightarrow \mathrm{ZnS}(s) \qquad \Delta H^\circ = -206.0\,\mathrm{kJ}$$
$$\mathrm{ZnS}(s) + 2\mathrm{O_2}(g) \longrightarrow \mathrm{ZnSO_4}(s) \qquad \Delta H^\circ = -776.8\,\mathrm{kJ}$$

65. Reiknaðu ΔH fyrir ferlið$\mathrm{Hg_2Cl_2}(s) \rightarrow 2\,\mathrm{Hg}(l) + \mathrm{Cl_2}(g)$

út frá eftirfarandi upplýsingum:

$$\mathrm{Hg}(l) + \mathrm{Cl_2}(g) \longrightarrow \mathrm{HgCl_2}(s) \qquad \Delta H = -224\,\mathrm{kJ}$$
$$\mathrm{Hg}(l) + \mathrm{HgCl_2}(s) \longrightarrow \mathrm{Hg_2Cl_2}(s) \qquad \Delta H = -41.2\,\mathrm{kJ}$$

66. Reiknaðu ΔH° fyrir ferlið

$$\Delta H^\circ$$
$$\mathrm{Co_3O_4}(s) \rightarrow 3\,\mathrm{Co}(s) + 2\,\mathrm{O_2}(g)$$

út frá eftirfarandi upplýsingum:

$$\mathrm{Co}(s) + \tfrac{1}{2}\mathrm{O_2}(g) \longrightarrow \mathrm{CoO}(s) \qquad \Delta H^\circ = -237.9\mathrm{kJ}$$
$$3\mathrm{CoO}(s) + \tfrac{1}{2}\mathrm{O_2}(g) \longrightarrow \mathrm{Co_3O_4}(s) \qquad \Delta H^\circ = -177.5\mathrm{kJ}$$

67.

Reiknaðu staðalmyndunarvermi NO(g) út frá eftirfarandi gögnum: N2 (g) + 2 O2 (g) ⟶ 2 NO2 (g) ΔH° = 66,4 kJ 2NO (g) + O2 (g) ⟶ 2 NO2 (g) ΔH° = −114,1 kJ

$$\mathrm{N_2}(g) + 2\mathrm{O_2}(g) \longrightarrow 2\mathrm{NO_2}(g) \qquad \Delta H^\circ = 66.4\,\mathrm{kJ}$$
$$2\mathrm{NO}(g) + \mathrm{O_2}(g) \longrightarrow 2\mathrm{NO_2}(g) \qquad \Delta H^\circ = -114.1\,\mathrm{kJ}$$

68. Notaðu gögnin í viðauka G til að reikna staðalvermibreytingu fyrir hvert af eftirfarandi efnahvörfum:

(a) $\mathrm{N_2}(g) + \mathrm{O_2}(g) \rightarrow 2\,\mathrm{NO}(g)$

(b) $\mathrm{Si}(s) + 2\,\mathrm{Cl_2}(g) \rightarrow \mathrm{SiCl_4}(g)$

(c) $\mathrm{Fe_2O_3}(s) + 3\,\mathrm{H_2}(g) \rightarrow 2\,\mathrm{Fe}(s) + 3\,\mathrm{H_2O}(l)$

(d) $2\,\mathrm{LiOH}(s) + \mathrm{CO_2}(g) \rightarrow \mathrm{Li_2CO_3}(s) + \mathrm{H_2O}(g)$

69. Notaðu gögnin í viðauka G til að reikna staðalvermibreytingu fyrir hvert af eftirfarandi efnahvörfum:

(a) $\mathrm{Si}(s) + 2\,\mathrm{F_2}(g) \rightarrow \mathrm{SiF_4}(g)$

(b) $2\,\mathrm{C}(s) + 2\,\mathrm{H_2}(g) + \mathrm{O_2}(g) \rightarrow \mathrm{CH_3CO_2H}(l)$

(c) $CH_4(g) + N_2(g) \rightarrow HCN(g) + NH_3(g)$;

(d) $CS_2(g) + 3\,Cl_2(g) \rightarrow CCl_4(g) + S_2Cl_2(g)$

70. Eftirfarandi efnahvörf er hægt að nota til að framleiða sýni af málmum. Ákvarðaðu vermisbreytinguna við staðalaðstæður fyrir hvert þeirra.

(a) $2\,Ag_2O(s) \rightarrow 4\,Ag(s) + O_2(g)$

(b) $SnO(s) + CO(g) \rightarrow Sn(s) + CO_2(g)$

(c) $Cr_2O_3(s) + 3\,H_2(g) \rightarrow 2\,Cr(s) + 3\,H_2O(l)$

(d) $2\,Al(s) + Fe_2O_3(s) \rightarrow Al_2O_3(s) + 2\,Fe(s)$

71. Sundrun vetnisperoxíðs, H_2O_2, hefur verið notuð til að knýja stýriflaugar ýmissa geimfara. Notaðu gögnin í viðauka G til að ákvarða hversu mikill varmi myndast við sundrun á nákvæmlega 1 móli af H_2O_2 við staðalaðstæður. $2\,H_2O_2\,(l) \longrightarrow 2\,H_2O\,(g) + O_2\,(g)$

$2\,H_2O_2(l) \rightarrow 2\,H_2O(g) + O_2(g)$

72. Reiknaðu brunavermi própans, C_3H_8 (g), við myndun H_2O(g) og CO_2 (g). Myndunarvermi própans er −104 kJ/mol.

73. Reiknaðu brunavermi bútans, C_4H_{10} (g), við myndun H_2O(g) og CO_2 (g). Myndunarvermi bútans er −126 kJ/mol.

74. Bæði própan og bútan eru notuð sem eldsneyti á gasformi. Hvort efnasambandið gefur frá sér meiri varma á hvert gramm við bruna?

75. Hvíta litarefnið TiO_2 er framleitt með efnahvarfi títanfjórklóríðs, $TiCl_4$, við vatnsgufu í gasfasa: $TiCl_4\,(g) + 2\,H_2O\,(g) \longrightarrow TiO_2\,(s) + 4\,HCl\,(g)$.

$TiCl_4(g) + 2\,H_2O(g) \rightarrow TiO_2(s) + 4\,HCl(g)$.

Hversu mikill varmi losnar við framleiðslu á nákvæmlega 1 móli af TiO_2 (s) við staðalaðstæður?

76. Vatnsgas, sem er blanda af H_2 og CO, er mikilvægt iðnaðareldsneyti sem framleitt er með efnahvarfi gufu við glóandi kók, sem er að mestu leyti hreint kolefni: $C\,(s) + H_2O\,(g) \longrightarrow CO\,(g) + H_2\,(g)$.$C(s) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + H_2(g)$.

(a) Gerðu ráð fyrir að kók hafi sama myndunarvermi og grafít og reiknaðu $\Delta H°$ fyrir þetta efnahvarf.$\Delta H°$

(b) Metanól, fljótandi eldsneyti sem gæti hugsanlega komið í stað bensíns, er hægt að framleiða úr vatnsgasi og viðbótarvetni við háan hita og þrýsting í viðurvist hentugs hvata: $2\,H_2\,(g) + CO\,(g) \longrightarrow CH_3OH\,(g)$.$2\,H_2(g) + CO(g) \rightarrow CH_3OH(g)$.

Við aðstæður efnahvarfsins myndast metanól sem gas. Reiknaðu $\Delta H°$ fyrir þetta efnahvarf og fyrir þéttingu metanólgass í fljótandi metanól.$\Delta H°$

(c) Reiknaðu brunavermi fyrir 1 mól af fljótandi metanóli í H_2O(g) og CO_2 (g).

77. Í árdaga bifreiða var lýsing að næturlagi tryggð með því að brenna asetýleni, C_2H_2. Þótt asetýlen sé ekki lengur notað í framljós bifreiða er það enn notað sem ljósgjafi af sumum hellafræðingum. Asetýlen er (var) framleitt í lampanum með hvarfi vatns við kalsíumkarbíð, CaC_2: CaC_2 (s) + 2 H_2O (l) ⟶ $Ca(OH)_2$ (s) + C_2H_2 (g). Reiknaðu staðalvermi hvarfsins. $\Delta H°f$ fyrir CaC_2 er −15,14 kcal/mol.

$$CaC_2(s) + 2\,H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(s) + C_2H_2(g).$$

$$\Delta H_f^\circ$$

78. Út frá gögnunum í töflu 5.2 skaltu ákvarða hvaða af eftirfarandi eldsneytum framleiðir mestan varma á gramm þegar það er brennt við staðalaðstæður: CO(g), CH_4 (g) eða C_2H_2 (g).

79. Brunavermi steinkola er að meðaltali −35 kJ/g, en bensíns $1{,}28 \times 10^5$ kJ/gal. Hversu mörg kíló af steinkolum gefa sömu varmaorku og fæst úr 1,0 galloni af bensíni? Gerðu ráð fyrir að eðlismassi bensíns sé 0,692 g/mL (sá sami og eðlismassi ísóoktans).×

80. Etanól, C_2H_5OH, er notað sem eldsneyti fyrir vélknúin ökutæki, sérstaklega í Brasilíu.

(a) Skrifaðu stillta jöfnu fyrir bruna etanóls í CO_2 (g) og H_2O(g) og reiknaðu brunavermi fyrir 1 mól af etanóli með því að nota gögnin í viðauka G.

(b) Eðlismassi etanóls er 0,7893 g/mL. Reiknaðu brunavermi fyrir nákvæmlega 1 L af etanóli.

(c) Að því gefnu að drægni bifreiðar sé í beinu hlutfalli við brunavermi eldsneytisins skaltu reikna hversu miklu lengra mætti búast við að bifreið kæmist á 1 L af bensíni en á 1 L af etanóli. Gerðu ráð fyrir að bensín hafi sama brunavermi og eðlismassa og n-oktans, C_8H_{18} ($\Delta H°f$ = −208,4 kJ/mol; eðlismassi = 0,7025 g/mL).$\left(\Delta H_f^\circ = -208.4\,\text{kJ/mol}\right.$;

81. Meðal þeirra efna sem hvarfast við súrefni og hafa verið til skoðunar sem hugsanlegt eldflaugaeldsneyti eru díbóran [B_2H_6, myndar B_2O_3 (s) og H_2O(g)], metan [CH_4, myndar CO_2 (g) og H_2O(g)] og hýdrasín [N_2H_4, myndar N_2 (g) og H_2O(g)]. Miðað við þann varma sem losnar við hvarf 1,00 g af hverju efni við súrefni, hvaða efnasamband býður upp á bestu möguleikana sem eldflaugaeldsneyti? $\Delta H°f$ fyrir B_2H_6 (g), CH_4 (g) og N_2H_4 (l) má finna í viðauka G.ΔH_f°

82. Hversu mikill varmi myndast þegar 1,25 g af krómi hvarfast við súrefnisgas við staðalaðstæður?

83. Etýlen, C_2H_4, sem er aukaafurð við brotseimingu jarðolíu, er í fjórða sæti yfir þau 50 efnasambönd sem framleidd eru í mestu magni í atvinnuskyni. Um það bil 80% af tilbúnu etanóli er framleitt úr etýleni með hvarfi þess við vatn að viðstöddum hentugum hvata. C_2H_4 (g) + H_2O (g) ⟶ C_2H_5OH (l)$C_2H_4(g) + H_2O(g) \rightarrow C_2H_5OH(l)$

Reiknaðu $\Delta H°$ fyrir hvarfið með því að nota gögnin í töflunni í viðauka G.

84. Oxun sykursins glúkósa, $C_6H_{12}O_6$, er lýst með eftirfarandi jöfnu: $C_6H_{12}O_6$ (s) + 6 O_2 (g) ⟶ 6 CO_2 (g) + 6 H_2O (l) ΔH = −2816 kJ

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6\,O_2(g) \rightarrow 6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l)\;\Delta H = -2816\,\text{kJ}$$

Efnaskipti glúkósa gefa sömu myndefni, þótt glúkósinn hvarfist við súrefni í mörgum skrefum í líkamanum.

(a) Hversu mikill varmi í kílójólum getur myndast við efnaskipti 1,0 g af glúkósa?

(b) Hversu margar hitaeiningar geta myndast við efnaskipti 1,0 g af glúkósa?

85. Própan, C_3H_8, er kolvetni sem er almennt notað sem eldsneyti.

(a) Skrifaðu stillta efnajöfnu fyrir fullkominn bruna própangass.

(b) Reiknaðu rúmmál lofts við 25 °C og 1,00 atm þrýsting sem þarf til að brenna 25,0 grömmum af própani fullkomlega. Gerðu ráð fyrir að loft sé 21,0 prósent O_2 miðað við rúmmál. (Vísbending: Við munum sjá hvernig þessi útreikningur er gerður í síðari kafla um gastegundir — notaðu í bili þær upplýsingar að 1,00 L af lofti við 25 °C og 1,00 atm innihalda 0,275 g af O_2.)

(c) Brunavermi própans er −2219,2 kJ/mol. Reiknaðu myndunarvermi, ΔH°f fyrir própan, að gefnu að ΔH°f fyrir H_2O(l) = −285,8 kJ/mol og ΔH°f fyrir CO_2 (g) = −393,5 kJ/mol.

$$\Delta H_f^\circ$$

$$\Delta H_f^\circ$$

$$\Delta H_f^\circ$$

(d) Gerðu ráð fyrir að allur varmi sem losnar við bruna á 25,0 grömmum af própani færist yfir í 4,00 kílógrömm af vatni og reiknaðu hitastigshækkun vatnsins.

86. Í nýlegum vetrarmánuði í Sheboygan í Wisconsin þurfti að fá 3500 kWh af varma frá jarðgasofni með 89% nýtni til að halda litlu húsi heitu (nýtni gasofns er það hlutfall varma frá brunanum sem skilar sér inn í húsið).

(a) Gerðu ráð fyrir að jarðgasið sé hreint metan og ákvarðaðu rúmmál þess jarðgass í rúmfetum sem þurfti til að kynda húsið. Meðalhitastig jarðgassins var 56 °F; við það hitastig og 1 atm þrýsting hefur jarðgas eðlismassann 0,681 g/L.

(b) Hversu margar gallonur af fljótandi jarðolíugasi (LPG) þyrfti til að koma í stað jarðgassins sem var notað? Gerðu ráð fyrir að LPG sé fljótandi própan [C_3H_8: eðlismassi, 0,5318 g/mL; brunavermi, 2219 kJ/mol fyrir myndun CO_2 (g) og H_2O(l)] og að ofninn sem notaður er til að brenna LPG hafi sömu nýtni og gasofninn.

(c) Hvaða massi af koldíoxíði myndast við bruna metansins sem notað er til að kynda húsið?

(d) Hversu mikill massi vatns myndast við bruna metansins sem notað er til að hita húsið?

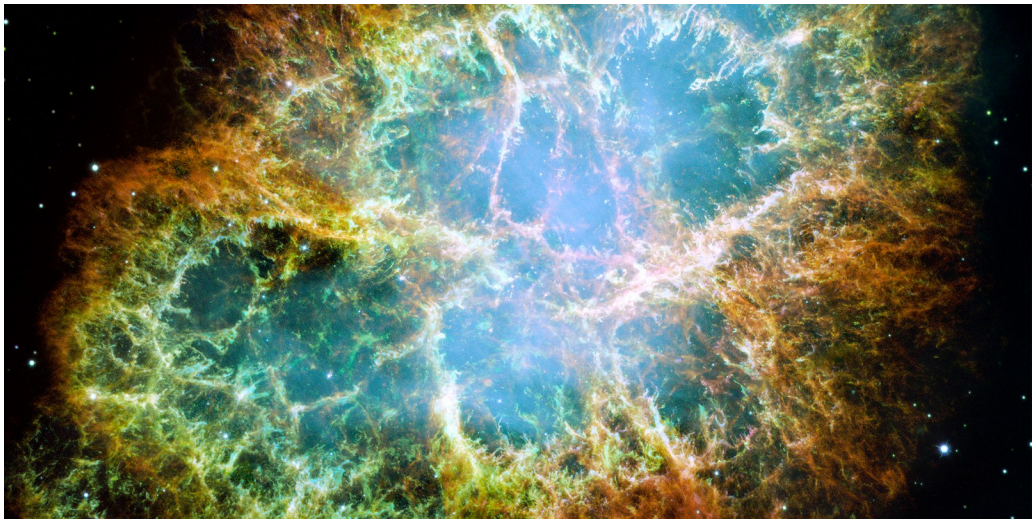
(e) Hversu mikið rúmmál lofts þarf til að sjá fyrir því súrefni sem þarf til bruna metansins sem notað er til að hita húsið? Loft inniheldur 23% súrefni miðað við massa. Meðaleðlismassi lofts yfir mánuðinn var 1,22 g/L.

(f) Hversu margar kílóvattstundir (1 kWh = $3{,}6 \times 10^6$ J) af raforku þyrfti til að framleiða þann varma sem þarf til að hita húsið? Athugaðu að raforka nýtist 100% við varmaframleiðslu inni í húsi.×

(g) Þótt raforka nýtist 100% við varmaframleiðslu inni í húsi, er framleiðsla og dreifing raforku ekki 100% skilvirk. Nýtni við framleiðslu og dreifingu raforku frá kolakyntu orkuveri er um það bil 40%. Ákveðin tegund kola gefur af sér 2,26 kWh á hvert pund við bruna. Hversu mikinn massa af þessum kolum, í kílógrömmum, þarf til að framleiða þá raforku sem nauðsynleg er til að hita húsið ef nýtni við framleiðslu og dreifingu er 40%?

6. KAFLI

Rafeindaskipan og lotubundnir eiginleikar frumefna



Krabbaþokan samanstendur af leifum sprengistjörnu (sprengingar stjörnu). Hubble-geimsjónauki NASA tók þessa samsettu mynd. Mælingar á bylgjulengdum ljóssins sem þokan gefur frá sér gerðu stjörnufræðingum kleift að greina frumefnin í henni og ákvarða að hún inniheldur tilteknar jónir, þar á meðal S^{+} (grænir þræðir) og O^{2+} (rauðir þræðir). (heimild: breytt verk eftir NASA og ESA)

Yfirlit kaflans

- 6.1 Rafsegulorka
- 6.2 Bohr-líkanið
- 6.3 Þróun skammtafræðinnar
- 6.4 Rafeindaskipan atóma (Rafeindahýsingar)
- 6.5 Lotubundnar breytingar á eiginleikum frumefna

Inngangur

Árið 1054 skráðu kínverskir stjörnufræðingar birtingu „gestastjörnu“ á himninum. Hún var sýnileg jafnvel um hábjartan dag en hvarf síðan smám saman á næstu tveimur árum. Þessi skyndilega birting stafaði af sprengistjörnu sem var mun bjartari en upprunalega stjarnan. Þótt þessi sprengistjarna hafi sést fyrir tæpu árþúsundi heldur Krabbaþokan (mynd 6.1), sem eftir stendur, áfram að gefa frá sér orku. Hún gefur ekki aðeins frá sér sýnilegt ljós heldur einnig innrautt ljós, röntgengeisla og aðrar gerðir rafsegulgeislunar. Þokan gefur bæði frá sér samfelld litróf (bláhvíta bjarmann) og útgeislunarlitróf atóma (lituðu þræðina). Í þessum kafla fjöllum við um ljós og aðrar gerðir rafsegulgeislunar og hvernig þær tengjast rafeindabyggingu atóma. Við sjáum einnig hvernig nota má þessa geislun til að greina frumefni, jafnvel í þúsunda ljósára fjarlægð.

6.1 Rafsegulorka

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- útskýrt grunneiginleika bylgna, þar á meðal farbylgna og stöðubylgna
- lýst bylgjueðli ljóss
- notað viðeigandi jöfnur til að reikna út tengda eiginleika ljósbylgna, svo sem tíðni, bylgjulengd og orku
- greint á milli línurófs og samfellds útgeislunarrófs
- lýst eindaeðli ljóss

Eðli ljóssins hefur verið rannsóknarefni allt frá fornöld. Á sautjándu öld gerði Isaac Newton tilraunir með linsur og prisma. Hann sýndi fram á að hvítt ljós samanstendur af einstökum litum regnbogans sem sameinast í eitt. Newton skýrði niðurstöður sínar í ljósfræði með „eindakenningu“ um ljós. Samkvæmt henni var ljós gert úr straumi örsmárra einda sem hreyfðust á miklum hraða í samræmi við hreyfilögmál Newtons. Aðrir vísindamenn á sautjándu öld, líkt og Christiaan Huygens, höfðu sýnt fram á að ljósfræðileg fyrirbæri eins og endurkast og ljósbrot mætti allt eins skýra með því að ljós væri bylgja. Þessar bylgjur áttu að ferðast á miklum hraða gegnum efni sem kallaðist „ljósvaki“ og talið var fylla allt geimrýmið. Snemma á nítjándu öld sýndi Thomas Young fram á að ljós sem fór í gegnum tvær mjóar raufar, þétt saman, myndaði samliðunarmynstur. Þetta mynstur var ekki hægt að skýra með eindum Newtons en var auðvelt að útskýra með bylgjum. Seinna á nítjándu öld þróaði James Clerk Maxwell kenningu sína um rafsegulgeislun. Hann sýndi fram á að ljós væri sýnilegi hluti gríðarstórs rófs rafsegulbylgna, og í kjölfarið var eindakenningin um ljós talin afsönnuð. Undir lok nítjándu aldar litu vísindamenn svo á að efnisheimurinn skiptist gróflega í tvö aðskilin svið. Annars vegar var efni, gert úr eindum sem hreyfðust samkvæmt hreyfilögmálum Newtons, og hins vegar rafsegulgeislun, sem samanstóð af bylgjum er lutu jöfnum Maxwells. Í dag kallast þessi svið sígild aflfræði og sígild rafsegulfræði. Þótt til væru nokkur eðlisfræðileg fyrirbæri sem ekki var hægt að skýra innan þessa ramma, voru

vísindamenn þess tíma svo sannfærðir um ágæti hans að þeir litu á þessi frávik sem dularfullar þverstæður. Þeir töldu að þær myndu að lokum leysast á einhvern hátt innan rammans. Eins og við munum sjá leiddu þessar þverstæður til nútímalegs ramma sem tengir eindir og bylgjur náið saman á grundvallarstigi. Þetta kallast bylgju-einda-tvíeðli og hefur leyst hina sígildu sýn af hólmi.

Sýnilegt ljós og önnur form rafsegulgeislunar gegna mikilvægu hlutverki í efnafræði, þar sem hægt er að nota þau til að ályktа um orku rafeinda í frumeindum og sameindum. Stór hluti nútímatækni byggist á rafsegulgeislun. Til dæmis eru útvarpsbylgjur frá farsímum, röntgengeislar hjá tannlæknum, orkan sem hitar matinn í örbylgjuofninum, varmageislun frá glóandi hlutum og ljósið frá sjónvarpsskjánum allt form rafsegulgeislunar sem sýna bylgjuhegðun.

Bylgjur

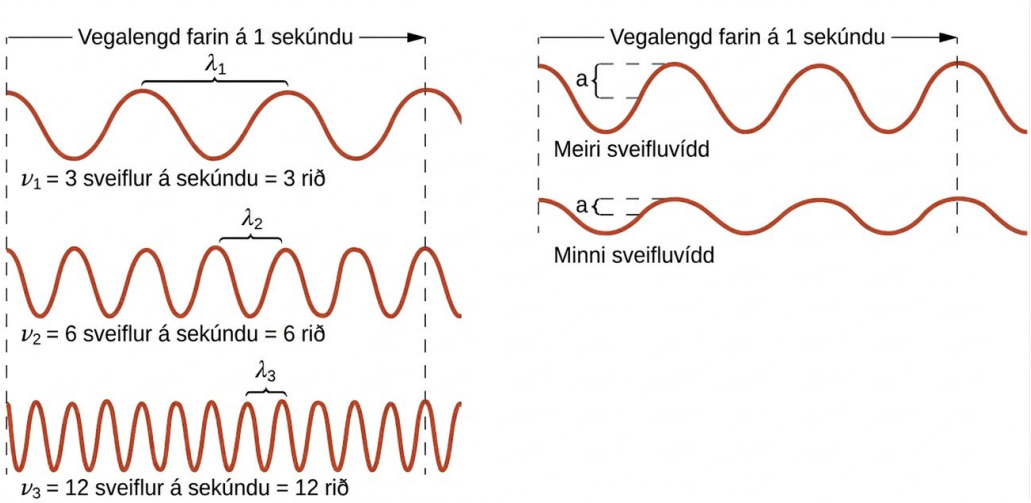
Bylgja er sveifla eða reglubundin hreyfing sem getur flutt orku frá einum stað í rýminu til annars. Algeng dæmi um bylgjur eru allt í kringum okkur. Þegar hrist er í enda á reipi flyst orka frá hendinni til hins endans. Ef steinvölu er kastað í tjörn myndast bylgjur sem gárast út á við á yfirborði vatnsins. Þensla lofts sem fylgir eldingu framkallar hljóðbylgjur (þrumu) sem geta borist marga kílómetra út á við. Í öllum þessum tilvikum flyst hreyfiorka í gegnum efni (reipið, vatnið eða loftið) á meðan efnið sjálft helst að mestu leyti á sínum stað. Áhugavert dæmi um bylgju sést á íþróttaleikvöngum þegar áhorfendur á afmörkuðu svæði standa upp samtímis með hendur á lofti í nokkrar sekúndur áður en þeir setjast aftur. Áhorfendur á nærliggjandi svæðum standa svo upp og setjast niður í röð. Þótt þessi bylgja geti farið hringinn á stórum leikvangi á nokkrum sekúndum, ferðast enginn áhorfandi með bylgjunni — allir halda sig í eða við sætin sín.

Bylgjur þurfa ekki að ferðast í gegnum efni. Eins og Maxwell sýndi fram á samanstanda rafsegulbylgjur af rafsviði sem sveiflast í takt við hornrétt segulsvið. Bæði sviðin eru hornrétt á útbreiðslustefnuna. Þessar bylgjur geta ferðast í gegnum lofttæmi á föstum hraða, $2{,}998 \times 10^8$ m/s, sem er ljóshraðinn (táknaður með c).×

Allar bylgjur, þar á meðal rafsegulgeislun, einkennast af bylgjulengd (táknuð með λ, lágstaf gríska bókstafsins lambda), tíðni (táknuð með ν, lágstaf gríska bókstafsins nú) og sveifluvídd. Eins og sjá má á mynd 6.2 er bylgjulengdin fjarlægðin milli tveggja samliggjandi bylgjutoppa eða bylgjudala (mæld í metrum í SI-kerfinu). Rafsegulbylgjur hafa bylgjulengdir sem spanna gríðarlegt bil — bylgjulengdir frá kílómetrum (10^3 m) niður í píkómetra (10^{-12} m) hafa mælst. Tíðni er fjöldi bylgjusveiflna sem fara framhjá tilteknum punkti í rýminu á tilteknum tíma (í SI-kerfinu er þetta mælt í sekúndum). Ein sveifla samsvarar einni heilli bylgjulengd. Mælieiningin fyrir tíðni, sett fram sem sveiflur á sekúndu [s^{-1}], er rið (Hz). Algeng margfeldi þessarar einingar eru megarið ($1\ \text{MHz} = 1 \times 10^6$ Hz) og gígarið ($1\ \text{GHz} = 1 \times 10^9$ Hz). Sveifluvíddin samsvarar stærð færslu bylgjunnar og því samsvarar hún, á mynd 6.2, helmingi hæðarinnar milli bylgjutoppa og bylgjudala. Sveifluvíddin tengist styrk bylgjunnar, sem fyrir ljós er birtustigið, en fyrir hljóð er hljóðstyrkurinn.

×

×

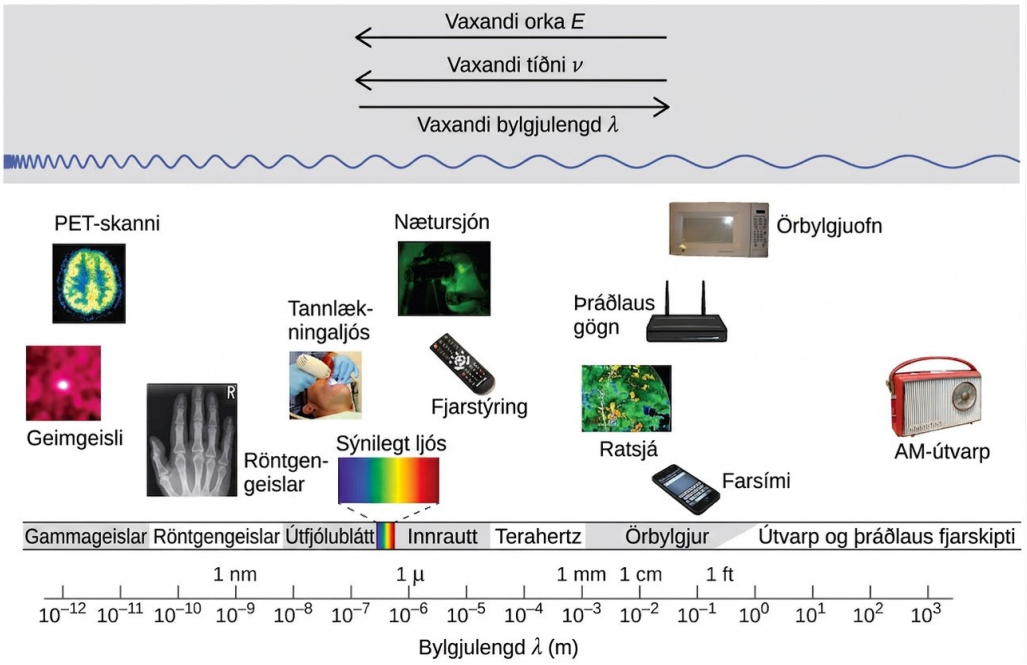


Mynd 6.2 Einvíðar sínusbylgjur sýna sambandið milli bylgjulengdar, tíðni og hraða. Bylgjan með stystu bylgjulengdina hefur hæstu tíðnina. Sveifluvídd er helmingur hæðar bylgjunnar frá toppi til dals.

Margfeldi bylgjulengdar (λ) og tíðni (ν) bylgju, λν, er hraði bylgjunnar. Því er hraði rafsegulgeislunar í lofttæmi jafn grunnfastanum c:

$$c = 2.998 \times 10^{8}\,\mathrm{ms}^{-1} = \lambda\nu$$

Bylgjulengd og tíðni eru í öfugu hlutfalli: Þegar bylgjulengdin eykst minnkar tíðnin. Þetta öfuga hlutfall er sýnt á mynd 6.3. Myndin sýnir einnig rafsegulrófið, sem spannar allar tegundir rafsegulgeislunar. Hver og einn litur sýnilegs ljóss hefur ákveðna tíðni og bylgjulengd, og sjá má að sýnilegt ljós er aðeins lítill hluti rafsegulrófsins. Þar sem tæknin sem þróuð hefur verið til að nýta mismunandi hluta rafsegulrófsins er ólík eru, af hagkvæmnis- og sögulegum ástæðum, venjulega notaðar mismunandi mælieiningar fyrir mismunandi hluta rófsins. Til dæmis eru útvarpsbylgjur venjulega tilgreindar með tíðni (oftast í MHz), en sýnilega sviðið er venjulega tilgreint með bylgjulengd (oftast í nm eða ångströmum).



Mynd 6.3 Hlutar rafsegulrófsins eru sýndir í röð minnkandi tíðni og vaxandi bylgjulengdar. (myndauðkenni „Geimgeislar“: breytt verk frá NASA; myndauðkenni „PET-skanni“: breytt verk frá National Institute of Health; myndauðkenni „Röntgengeislar“: breytt verk frá Dr. Jochen Lengerke; myndauðkenni „Tannlækningaljós“: breytt verk frá Department of the Navy; myndauðkenni „Næturjón“: breytt verk frá Department of the Army; myndauðkenni „Fjarstýring“: breytt verk frá Emilian Robert Vicol; myndauðkenni „Farsími“: breytt verk frá Brett Jordan; myndauðkenni „Örbylgjuofn“: breytt verk frá Billy Mabray; myndauðkenni „AM-útvarp“: breytt verk frá Dave Clausen)

DÆMI 6.1

Ákvörðun á tíðni og bylgjulengd geislunar

Natríumgötulampi gefur frá sér gult ljós sem hefur bylgjulengdina 589 nm (1 nm = 1×10^{-9} m). Hver er tíðni þessa ljóss?×

Lausn

Við getum umraðað jöfnunni c = λν til að leysa fyrir tíðnina:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

Þar sem c er gefið upp í metrum á sekúndu verðum við einnig að breyta 589 nm í metra.

$$\nu = \left(\frac{2.998 \times 10^{8}\,\text{m s}^{-1}}{589\,\text{nm}}\right)\left(\frac{1 \times 10^{9}\,\text{nm}}{1\,\text{m}}\right) = 5.09 \times 10^{14}\,\text{s}^{-1}$$

Prófaðu þig

Ein af þeim tíðnum sem notuð er til að senda og taka við farsímamerkjum í Bandaríkjunum er 850 MHz. Hver er bylgjulengd þessara útvarpsbylgna í metrum?

SVAR:

0,353 m = 35,3 cm

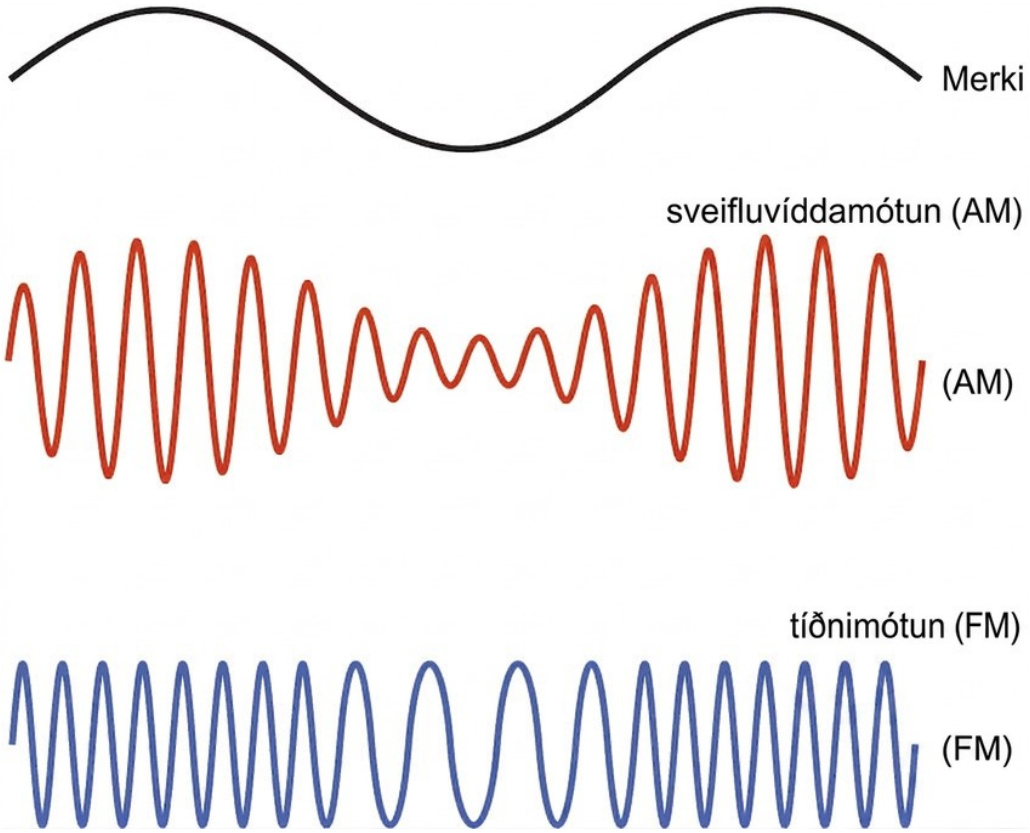
EFNAFRÆÐI Í DAGLEGU LÍFI

Þráðlaus fjarskipti



Mynd 6.4 Útvarps- og farsímamöstur eru venjulega notuð til að senda út rafsegulgeislun með langa bylgjulengd. Í æ ríkara mæli eru farsímamöstur hönnuð til að falla inn í landslagið, líkt og farsímamastrið í Tucson í Arizona (til hægri) sem er dulbúið sem pálmatré. (mynd til vinstri: breytt verk eftir Sir Mildred Pierce; mynd í miðju: breytt verk eftir M.O. Stevens)

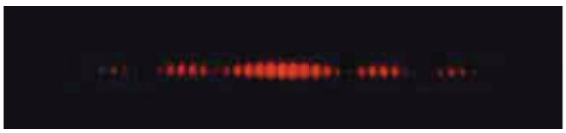
Mörg gagnleg tæknikerfi starfa á útvarpstíðnisviði (3 kHz–300 GHz) rafsegulrófsins. Á lágtíðnisviði þess (lág orka, löng bylgjulengd) eru AM-útvarpsmerki (sveifluvíddarmótun) (540–2.830 kHz) sem geta borist langar leiðir. FM-útvarpsmerki (tíðnimótun) eru notuð á hærri tíðnum (87,5–108,0 MHz). Í AM-útvarpi eru upplýsingar sendar með því að breyta sveifluvídd bylgjunnar (mynd 6.5). Í FM-útvarpi er sveifluvíddin hins vegar stöðug en augnablikstíðnin breytileg.



Mynd 6.5 Þessi skýringarmynd sýnir hvernig hægt er að nota sveifluvíddarmótun (AM) og tíðnimótun (FM) til að senda útvarpsbylgju.

Önnur tæknikerfi starfa einnig á útvarpsbylgjusviði rafsegulrófsins. Til dæmis eru 4G-farsímamerki um það bil 880 MHz, GPS-merki (e. Global Positioning System) starfa á 1,228 og 1,575 GHz, þráðlaus staðarnet (Wi-Fi) starfa á 2,4 til 5 GHz og veggjaldsskynjarar á þjóðvegum starfa á 5,8 GHz. Tíðnirnar sem tengjast þessum notkunum eru hentugar vegna þess að slíkar bylgjur eru lítið gleyptar af algengum byggingarefnum.

Eitt sérstaklega einkennandi fyrirbæri bylgna kemur fram þegar tvær eða fleiri bylgjur mætast: þær víxlast. Mynd 6.6 sýnir samliðunarmynstrin sem myndast þegar ljós fer í gegnum þröngar rifur sem eru með um það bil einnar bylgjulengdar millibili. Mynstrin sem myndast ráðast af bylgjulengdinni og rendurnar eru þéttari fyrir ljós með styttri bylgjulengd sem fer í gegnum tiltekið sett af rifum. Þegar ljósið fer í gegnum rifurnar tvær virkar hvor rifa í raun sem ný uppspretta, sem leiðir til þess að tvær nálægar bylgjur mætast við skynjarann (myndavélina í þessu tilviki). Dökku svæðin á mynd 6.6 svara til svæða þar sem toppar bylgjunnar frá annarri rifunni falla saman við dali bylgjunnar frá hinni rifunni (eyðandi samliðun), en björtustu svæðin svara til svæða þar sem toppar bylgjanna tveggja, eða dalir þeirra tveggja, falla saman (styrkjandi samliðun). Sömuleiðis má sjá samliðunarmynstur þegar tveimur steinum er kastað nálægt hvor öðrum í tjörn og bylgjurnar sem þeir mynda víxlast. Slík samliðunarmynstur er ekki hægt að skýra með ögnum sem hreyfast samkvæmt lögmálum sígildrar aflfræði.



Mynd 6.6 Samliðunarmynstur eru sýnd fyrir ljós sem fer í gegnum tvær þröngar rifur sem liggja þétt saman. Bil milli randanna ræðst af bylgjulengdinni og eru rendurnar þéttari fyrir blóa ljósið sem hefur styttri bylgjulengd. (mynd: PASCO)

SVIPMYND AF EFNAFRÆÐINGI

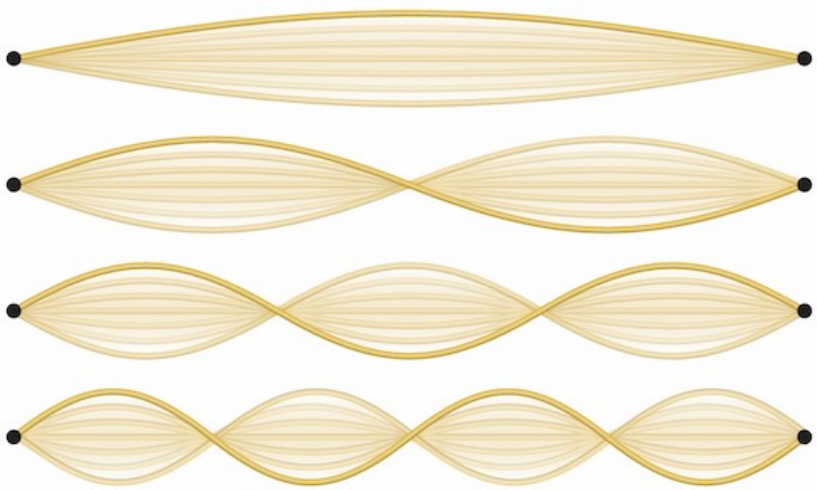
Dorothy Crowfoot Hodgkin

Röntgengeislar hafa bylgjulengdir sem eru um það bil 0,01–10 nm. Þar sem þessar bylgjulengdir eru sambærilegar við bilin milli frumeinda í kristölluðu föstu efni, dreifast röntgengeislar þegar þeir fara í gegnum kristalla. Dreifðu geislarnir verða fyrir styrkjandi og eyðandi samliðun sem skapar ákveðið beygjumynstur. Þetta mynstur má mæla og nota til að ákvarða nákvæmlega staðsetningu frumeinda í kristalnum. Þetta fyrirbæri, röntgenbeygja, er grundvöllur mjög öflugra aðferða sem gera kleift að ákvarða byggingu sameinda. Einn af frumkvöðlunum sem beitti þessari öflugu tækni á mikilvæg lífefnafræðileg efni var Dorothy Crowfoot Hodgkin.

Dorothy fæddist í Kaíró í Egyptalandi árið 1910 af breskum foreldrum, og áhugi hennar á efnafræði var ræktaður snemma á ævinni. Ellefu ára gömul var hún skráð í virtan enskan menntaskóla þar sem hún var ein af aðeins tveimur stúlkum sem fengu að stunda efnafræðinám. Á 16 ára afmælisdaginn gaf móðir hennar, Molly, henni bók um röntgenkristallafræði, sem hafði djúpstæð áhrif á framtíðarferil hennar. Hún las efnafræði við Oxford-háskóla og útskrifaðist með hæstu einkunn árið 1932, og hóf í kjölfarið doktorsnám við Cambridge-háskóla. Í Cambridge sá Dorothy fyrir sér þá möguleika sem röntgenkristallafræðin bauð upp á til að ákvarða byggingu prótína, og rannsóknir hennar skiluðu henni doktorsgráðu árið 1937. Á farsælum vísindaferli sínum var dr. Hodgkin þakkað fyrir að hafa ákvarðað byggingu nokkurra mikilvægra lífsameinda, þar á meðal kólesteróljoðíðs, penisillíns og B12-vítamíns. Í viðurkenningarskyni fyrir afrek sín við notkun röntgenaðferða til að varpa ljósi á byggingu lífefnafræðilegra efna hlaut hún Nóbelsverðlaunin í efnafræði árið 1964. Árið 1969 fór hún fyrir hópi vísindamanna sem leiddi út byggingu insúlíns, sem auðveldaði fjöldaframleiðslu þessa hormóns og bætti til muna meðferð sykursjúkra um allan heim. Dr. Hodgkin starfaði áfram með alþjóðlega vísindasamfélaginu og hlaut fjölmargar viðurkenningar og verðlaun þar til hún lést árið 1993.

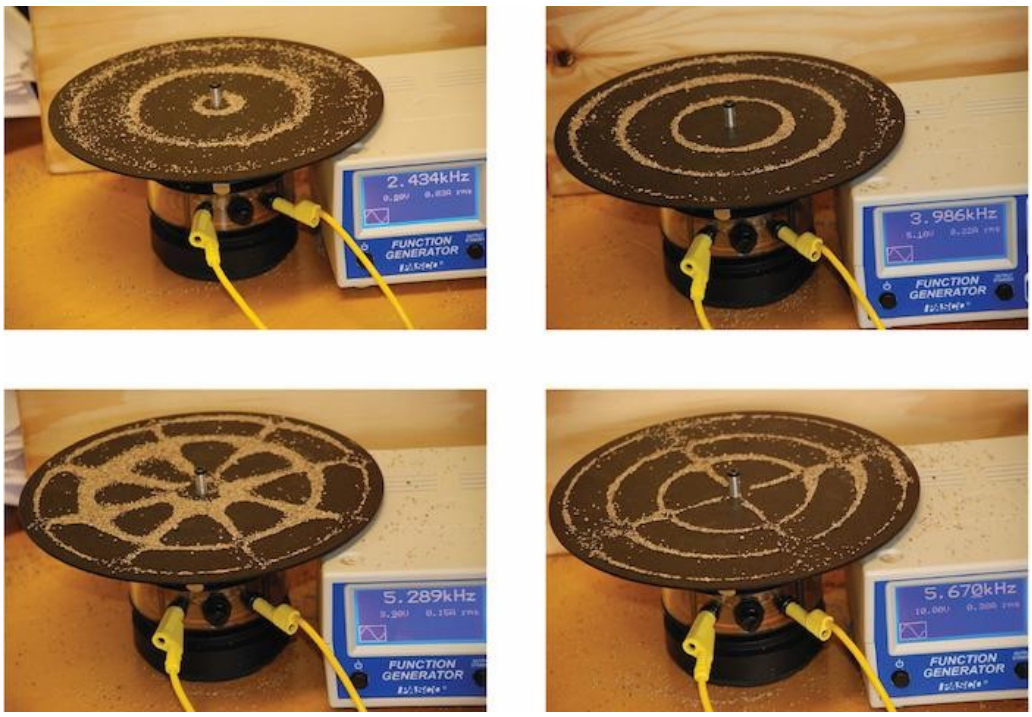
Ekki eru allar bylgjur farbylgjur. Stöðubylgjur (einnig kallaðar kyrrstæðar bylgjur) haldast bundnar innan ákveðins rýmis. Eins og við munum sjá gegna stöðubylgjur mikilvægu hlutverki í skilningi okkar á rafeindabyggingu frumeinda og sameinda. Einfaldasta dæmið um stöðubylgju er einvíð bylgja sem tengist titrandi streng sem er festur á báðum endum. Mynd 6.7 sýnir fjórar orkuminnstu stöðubylgjurnar (grunnbylgjuna og þrjár lægstu yfirtónabylgjurnar) fyrir titrandi streng við ákveðna sveifluvídd. Þótt hreyfing strengsins sé að mestu leyti innan eins flatar, telst bylgjan sjálf vera einvíð þar sem hún liggur eftir endilöngum strengnum. Hreyfing strenghluta í stefnu sem er hornrétt á lengd strengsins

myndar bylgjurnar. Því er sveifluvídd bylgjanna sýnileg sem mesta frávik ferlanna sem sjást á mynd 6.7. Lykilatriðið sem sést á myndinni er að aðeins þær bylgjur sem hafa heiltölu, n, af hálfbylgjulengdum milli endapunktanna geta myndast. Kerfi með fasta endapunkta eins og þetta takmarkar fjölda og gerð mögulegra bylgjuforma. Þetta er dæmi um skömmtun, þar sem aðeins stakræn gildi úr almennara mengi samfelldra gilda einhvers eiginleika koma fram. Annað mikilvægt atriði er að yfirtónabylgjurnar (þær bylgjur sem sýna meira en eina hálfbylgjulengd) hafa allar einn eða fleiri punkta milli endapunktanna tveggja sem hreyfast ekki. Þessir sérstöku punktar kallast hnútar. Orka stöðubylgna með tiltekna sveifluvídd í titrandi streng eykst með fjölda hálfbylgjulengda n. Þar sem fjöldi hnúta er n – 1, má einnig segja að orkan sé háð fjölda hnúta og aukist almennt eftir því sem hnútum fjölgar.



Mynd 6.7 Titrandi strengur sýnir nokkrar einvíðar stöðubylgjur. Þar sem báðir endapunktar strengsins eru fastir geta aðeins bylgjur með heiltölu af hálfbylgjulengdum myndast. Punktarnir á strengnum milli endapunktanna sem hreyfast ekki kallast hnútar.

Dæmi um tvívíðar stöðubylgjur má sjá á mynd 6.8, sem sýnir titringsmynstur á sléttum fleti. Þótt ekki sé hægt að sjá sveifluvíddirnar eins og í titrandi strengnum, hafa hnútarnir verið gerðir sýnilegir með því að strá dufti yfir trommuskinnið. Duftið safnast saman á þeim svæðum flatarins þar sem frávikið er minnst. Í einvíðum stöðubylgjum voru hnútarnir punktar á línunni, en í tvívíðum stöðubylgjum eru hnútarnir línur á fletinum (í þrívíðum stöðubylgjum eru hnútarnir tvívíðir fletir innan þrívíðs rýmis).



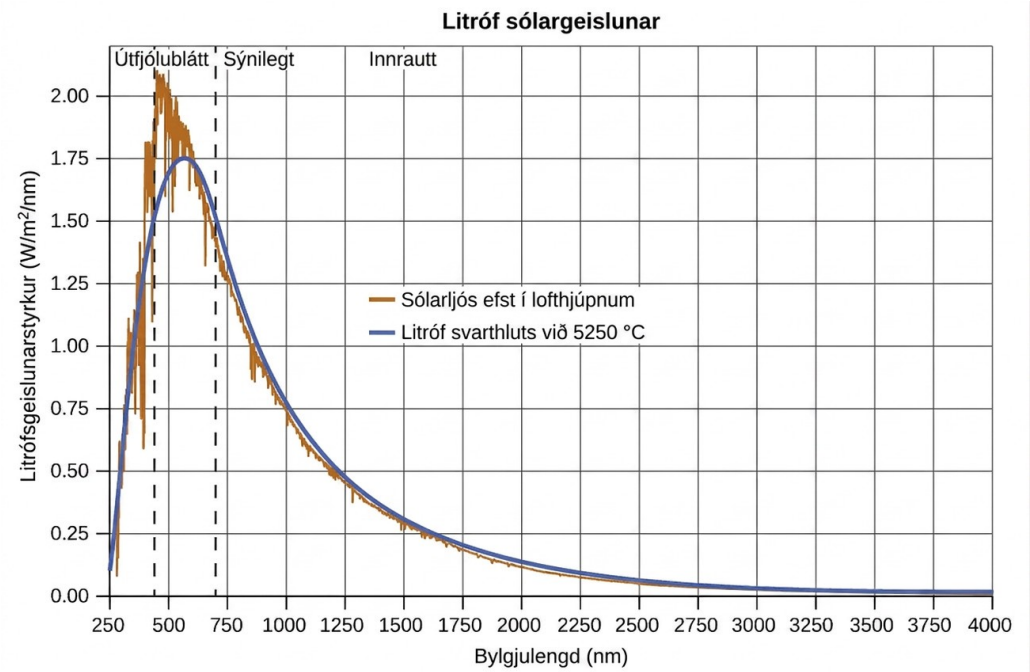
Mynd 6.8 Hægt er að gera tvívíðar stöðubylgjur sýnilegar á titrandi fleti. Dufti hefur verið stráð yfir flötinn og það safnast saman nálægt hnútalínunum. Tvær gerðir hnúta eru sýnilegar: geislahnútar (hringir) og hornahnútar (geislar).

TENGILL Á NÁMSEFNI

Hér er hægt að fylgjast með myndun ýmissa geislahnúta þegar söngkonan Imogen Heap beinir rödd sinni yfir pákutrommu.

Svarthlutsgeislun og útfjólublá stórslysið

Á síðustu áratugum nítjándu aldar fór fram mikil rannsóknarvinna við að markaðssetja nýuppgötvaða raflýsingu. Til þess þurfti að öðlast betri skilning á dreifingu ljóss sem stafaði frá hinum ýmsu ljósgjöfum sem til greina komu. Gervilýsing er venjulega hönnuð til að líkja eftir náttúrulegu sólarljósi, innan þeirra marka sem undirliggjandi tækni setur. Slík lýsing samanstendur af breiðu bili tíðna sem mynda samfellt litróf. Mynd 6.9 sýnir bylgjulengdardreifingu sólarljóss. Mesta geislunin er á sýnilega sviðinu, en styrkurinn fellur hratt fyrir útfjólublátt (UV) ljós með styttri bylgjulengd, og hægar fyrir innrautt (IR) ljós með lengri bylgjulengd.



Mynd 6.9 Litrófsdreifing (ljósstyrkur gagnvart bylgjulengd) sólarljóss nær til lofthjúps jarðar sem útfjólublátt ljós, sýnilegt ljós og innrautt ljós. Ógleypt sólarljós efst í lofthjúpnum hefur dreifingu sem samsvarar nokkurn veginn fræðilegri dreifingu svarthluts við 5250 °C, sem sýnd er með bláu kúrfunni. (heimild: breytt verk frá American Society for Testing and Materials (ASTM) Terrestrial Reference Spectra for Photovoltaic Performance Evaluation)

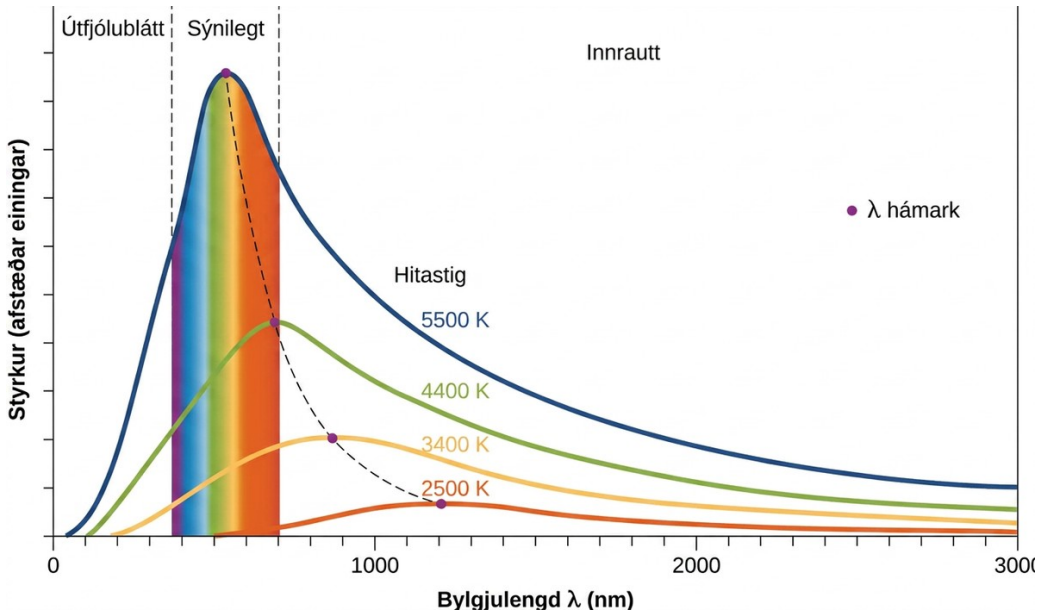
Á mynd 6.9 er dreifing sólarljóss borin saman við dæmigerða dreifingu, sem kallast litróf svarthluts, og samsvarar hitastiginu 5250 °C. Litróf svarthlutsins passar nokkuð vel við sólarlitrófið. Svarthlutur er hentugur, kjörinn geislagjafi sem líkir eftir hegðun margra efna þegar þau eru hituð. Hann er „kjörinn“ í sama skilningi og kjörgas er hentug og einföld framsetning á raunverulegum lofttegundum sem virkar vel, að því tilskildu að þrýstingurinn sé ekki of hár né hitastigið of lágt. Góð nálgun á svarthlut, sem hægt er að nota til að rannsaka svarthlutsgeislun, er málmofn sem hægt er að hita upp í mjög hátt hitastig. Ofninn hefur lítið gat sem gerir kleift að rannsaka ljósið sem geislar inni í honum með litrófsmæli, svo hægt sé að mæla bylgjulengdirnar og styrk þeirra. Mynd 6.10 sýnir kúrfurnar sem fást fyrir nokkur dæmigerð hitastig. Hver dreifing er aðeins háð einni breytu: hitastiginu. Hámark svarthlutskúrfunnar, λmax , færist yfir á styttri bylgjulengdir þegar hitastigið hækkar. Þetta endurspeglar þá athugun að málmar sem hitaðir eru upp í hátt hitastig byrja að glóa í dökkrauðum lit sem verður bjartari eftir því sem hitastigið hækkar, og verða að lokum hvítglóandi við mjög hátt hitastig þegar styrkur allra sýnilegu bylgjulengdanna verður umtalsverður. Þessi algenga athugun var kjarninn í fyrstu þversögninni sem sýndi fram á grundvallartakmarkanir sígildrar eðlisfræði, sem við munum nú skoða.

Eðlisfræðingar leiddu út stærðfræðilegar jöfnur fyrir svarthlutskúrfurnar með því að nota viðurkennd hugtök úr kenningum sígildrar aflfræði og sígildrar rafsegulfræði. Fræðilegu jöfnurnar sem föll af hitastigi pössuðu vel við tilraunakúrfurnar fyrir svarthluti við lengri bylgjulengdir, en sýndu verulegt misræmi við styttri bylgjulengdir. Ekki aðeins sýndu fræðilegu kúrfurnar engan topp, heldur sýndu þær þá fjarstæðu að styrkurinn yrði óendanlega mikill eftir því sem bylgjulengdin minnkaði. Það myndi þýða að hversdagslegir

hlutir við stofuhita ættu að geisla frá sér miklu magni af útfjólublláu ljósi. Þetta varð þekkt sem „útfjólublláa stórslysið“ vegna þess að enginn gat fundið neina galla í fræðilegu nálguninni sem gætu leitt til slíkrar óraunhæfrar hegðunar við stuttar bylgjulengdir. Loks, um árið 1900, leiddi Max Planck út fræðilega jöfnu fyrir svarthlutsgeislun sem passaði nákvæmlega við tilraunaniðurstöður (innan skekkjumarka). Planck þróaði fræðilega nálgun sína með því að byggja á fyrri rannsóknum sem gengu út frá því að frumeindirnar sem mynduðu ofninn titruðu á æ hærri tíðni (eða styttri bylgjulengdum) eftir því sem hitastigið hækkaði, og að þessi titringur væri uppspretta rafsegulgeislunarinnar. En þar sem fyrri nálganir höfðu gert ráð fyrir að titrandi frumeindir gætu haft hvaða orkugildi sem er úr samfelldu mengi orkugilda (sem var fullkomlega rökrétt samkvæmt sígildri eðlisfræði), komst Planck að því að með því að takmarka titringsorkuna við stakræn gildi fyrir hverja tíðni, gæti hann leitt út jöfnu fyrir svarthlutsgeislun þar sem styrkurinn féll hratt fyrir stuttar bylgjulengdir á útfjólublláa sviðinu, eins og rétt var.

$$E = nhv, n = 1, 2, 3, \ldots$$

Stærðin h er fasti sem nú er þekktur sem Planck-fastinn, honum til heiðurs. Þótt Planck væri ánægður með að hafa leyst þversögnina um svarthlutsgeislunina fannst honum óþægilegt að til þess þurfti hann að gera ráð fyrir að titrandi frumeindir hefðu skammtaða orku, sem hann gat ekki útskýrt. Gildi Planck-fastans er mjög lítið, 6,626 × 10^{-34} júlsekúndur (J s), sem hjálpar til við að útskýra hvers vegna orkuskömmtun hafði ekki áður sést í stórsæjum fyrirbærum.×



Mynd 6.10 Sýndar eru litrófsdreifingarkúrfur fyrir svarthlut við nokkur dæmigerð hitastig.

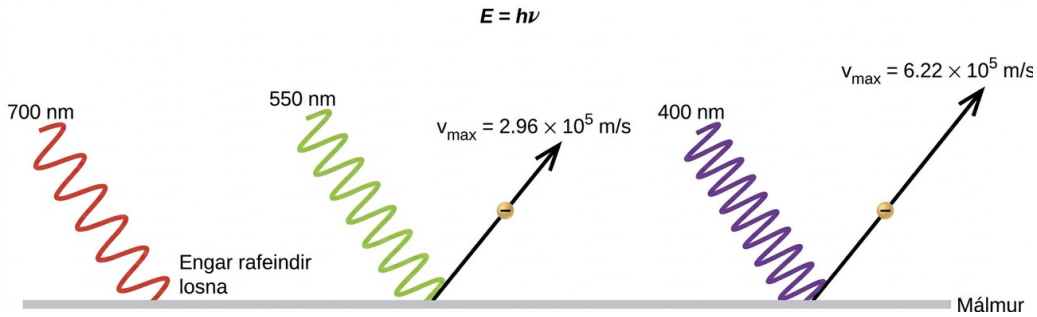
Ljósröfunin

Næsta þversögn í sígildu kenningunni sem þurfti að leysa varðaði ljósröfunina (mynd 6.11). Tekið hafði verið eftir því að rafeindir gátu losnað frá hreinu yfirborði málms þegar ljósi með tíðni yfir ákveðinni þröskuldstíðni var beint að því. Það kom á óvart að hreyfiorka losnaðra

rafeinda var ekki háð birtustigi ljóssins, heldur jókst hún með aukinni tíðni þess. Þar sem rafeindirnar í málminum höfðu ákveðna bindiorku sem hélt þeim þar, þurfti innfallandi ljósið að hafa meiri orku til að losa þær. Samkvæmt sígildri bylgjukenningu er orka bylgju háð styrk hennar (sem ræðst af sveifluvíddinni), en ekki tíðni hennar. Hluti af þessum athugunum var að fjöldi rafeinda sem losnuðu á tilteknum tíma virtist aukast eftir því sem birtan jókst. Árið 1905 tókst Albert Einstein að leysa þversögnina með því að fella skömmtunaruppgötvanir Plancks inn í hina afskrifuðu eindakenningu um ljós (Einstein hlaut reyndar Nóbelsverðlaun sín fyrir þetta verk, en ekki fyrir afstæðiskenningar sínar sem hann er frægastur fyrir).

Einstein færði rök fyrir því að skömmtuðu orkuna sem Planck hafði gert ráð fyrir í umfjöllun sinni um svarthlutsgeislun mætti heimfæra á ljósið í ljósröfuninni. Þannig ætti ekki að líta á ljósið sem lendir á málmyfirborðinu sem bylgju, heldur sem straum agna (síðar kallaðar ljóseindir) þar sem orkan er háð tíðni samkvæmt jöfnu Plancks, E = hν (eða, út frá bylgjulengd með því að nota c = νλ, E = hc/λ). Rafeindir losnuðu þegar ljóseindir með nægilega orku (tíðni yfir þröskuldinum) rákust á þær. Því hærri sem tíðnin var, því meiri hreyfiorku fengu rafeindirnar sem sluppu við árekstrana. Einstein hélt því einnig fram að ljósstyrkurinn væri ekki háður sveifluvídd innfallandi bylgju, heldur svaraði hann til fjölda ljóseinda sem rækjust á yfirborðið á tilteknum tíma. Þetta útskýrir hvers vegna fjöldi losnaðra rafeinda jókst með aukinni birtu: eftir því sem innfallandi ljóseindum fjölgaði, jukust líkurnar á að þær rækjust á einhverjar rafeindanna. $E = \frac{hc}{\lambda}$

Með uppgötvunum Einsteins fékk eðli ljóssins á sig nýjan blæ dulúðar. Þótt mörg ljósfyrirbæri mætti útskýra ýmist með bylgjum eða ögnum, voru ákveðin fyrirbæri, eins og samliðunarmynstrið sem fæst þegar ljós fer í gegnum tvöfalda raufu, algjörlega í mótsögn við eindakenningu ljóss. Önnur fyrirbæri, eins og ljósröfunin, voru hins vegar algjörlega í mótsögn við bylgjukenningu ljóss. Einhvern veginn, á djúpstæðum grundvelli sem enn er ekki að fullu skilinn, er ljós bæði bylgjukennt og eindakennt. Þetta kallast bylgju-einda-tvíeðli.



Mynd 6.11 Ljóseindir með lága tíðni hafa ekki næga orku til að valda því að rafeindir losni fyrir tilstilli ljósröfunar. Fyrir alla tíðni ljóss sem er ofan við þröskuldstíðni mun hreyfiorka losaðrar rafeindar aukast línulega með orku innkomandi ljóseindar.

DÆMI 6.2

Útreikningur á orku geislunar

Þegar við sjáum ljós frá neonskilti erum við að fylgjast með geislun frá örvuðum neonfrumeindum. Ef þessi geislun hefur bylgjulengdina 640 nm, hver er þá orka ljóseindarinnar sem er losuð?

Lausn

Við notum þann hluta jöfnu Plancks sem inniheldur bylgjulengdina,

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

$$E = \frac{(6.626 \times 10^{-34}\text{J}\cdot\cancel{\text{s}})(2.998 \times 10^{8}\text{m}\cdot\cancel{\text{s}}^{-1})}{(640\,\cancel{\text{nm}})\left(\frac{1\,\text{m}}{10^{9}\,\cancel{\text{nm}}}\right)}$$

$$E = 3.10 \times 10^{-19}\text{J}$$

Prófaðu þig

Örbylgjurnar í ofni hafa ákveðna tíðni sem hitar vatnssameindirnar í matnum. (Þetta er ástæðan fyrir því að flest plastefni og gler hitna ekki í örbylgjuofni — þau innihalda ekki vatnssameindir.) Þessi tíðni er um 3 × 10⁹ Hz. Hver er orka einnar ljóseindar í þessum örbylgjum?×

SVAR:

$2 \times 10^{-24}\ \text{J}$

TENGILL Á NÁMSEFNI

Notaðu þetta hermiforrit til að gera tilraunir með ljósröfun og fylgjast með áhrifum ljósstyrks, tíðni ljóss, tegundar málms og annarra tilraunabreyta á rafeindirnar sem losna.

DÆMI 6.3

Ljósröfun

Tilgreindu hverjar af eftirfarandi fullyrðingum eru ósannar og breyttu skáletruðu orðunum eða orðasamböndunum þar sem þörf krefur til að gera þær sannar, í samræmi við skýringu Einsteins á ljósröfun.

(a) Aukin birta innkomandi ljóss eykur hreyfiorku rafeindanna sem losna.

(b) Aukin bylgjulengd innkomandi ljóss eykur hreyfiorku rafeindanna sem losna.

(c) Aukin birta innkomandi ljóss fjölgar rafeindunum sem losna.

(d) Aukin tíðni innkomandi ljóss getur fjölgað rafeindunum sem losna.

Lausn

(a) Rangt. Að auka birtu innfallandi ljóss hefur engin áhrif á hreyfiorku rafeindanna sem losna. Aðeins orka ljóseindanna, ekki fjöldi þeirra eða útslag, hefur áhrif á hreyfiorku rafeindanna.

(b) Ósatt. Aukin tíðni innkomandi ljóss eykur hreyfiorku rafeindanna sem losna. Tíðni er í réttu hlutfalli við orku og í öfugu hlutfalli við bylgjulengd. Tíðni sem er hærri en þröskuldsgildið flytur umframorkuna yfir í hreyfiorku rafeindanna.

(c) Satt. Þar sem árekstrum við ljóseindir fjölgar með bjartara ljósi, eykst fjöldi rafeinda sem losna.

(d) Satt, að því er varðar þröskuldsorkuna sem bindur rafeindirnar við málminn. Neðan við þennan þröskuld losna rafeindir ekki, en ofan við hann gera þær það. Þegar þröskuldsgildinu er náð, eykur frekari aukning tíðninnar ekki fjölda rafeinda sem losna.

Prófaðu þig

(d) Satt, að því er varðar þröskuldsorkuna sem bindur rafeindirnar við málminn. Neðan við þennan þröskuld losna rafeindir ekki, en ofan við hann gera þær það. Þegar þröskuldsgildinu er náð, eykur frekari aukning tíðninnar ekki fjölda rafeinda sem losna. ×

SVAR:

394 kJ/mol

Línulitróf

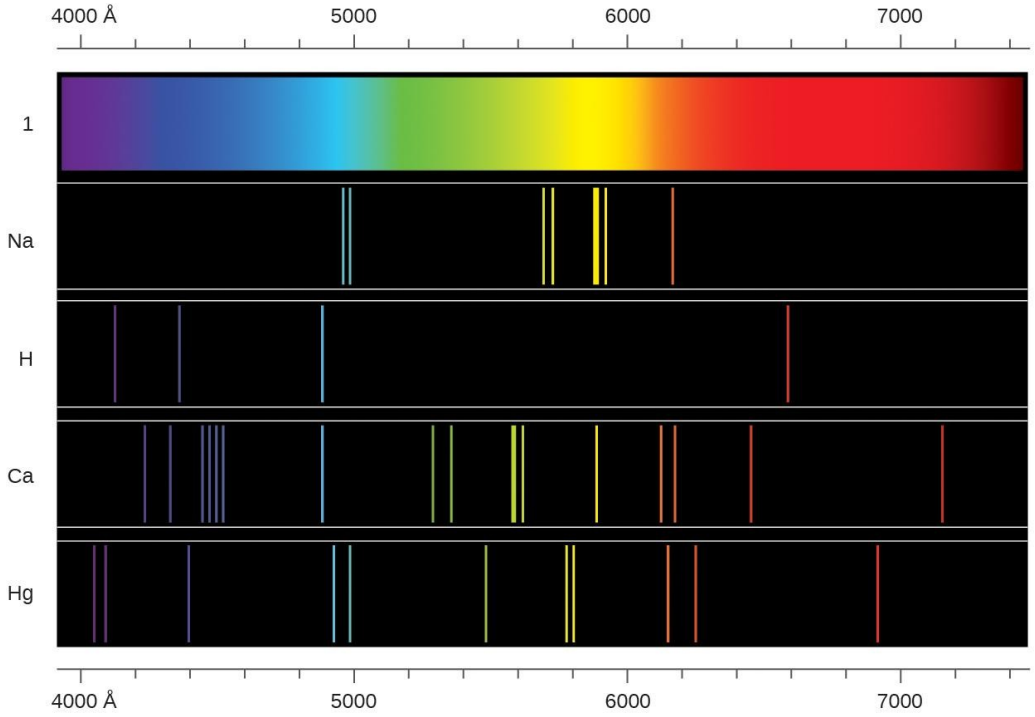
Önnur þversögn innan sígildrar rafsegulfræði, sem vísindamenn á ofanverðri nítjándu öld glímdu við, varðaði ljós sem frumeindir og sameindir gefa frá sér. Þegar föst efni, vökvar eða þéttaðar lofttegundir eru hituð nægilega mikið, geisla þau hluta umframorkunnar frá sér sem ljósi. Ljóseindir sem verða til á þennan hátt hafa margvíslega orku og mynda þannig samfellt litróf þar sem óslitin röð bylgjulengda er til staðar. Stærsti hluti ljóss frá stjörnum (þar á meðal sólinni okkar) verður til á þennan hátt. Hægt er að sjá allar sýnilegar bylgjulengdir ljóss í sólarljósi með því að nota prisma til að aðskilja þær. Eins og sjá má á mynd 6.9 inniheldur sólarljós einnig útfjólublátt ljós (styttri bylgjulengdir) og innrautt ljós (lengri bylgjulengdir) sem hægt er að nema með mælitækjum en eru ósýnileg mannlegu auga. Glóandi föst efni, eins og wolframþræðir í glóperum, gefa einnig frá sér ljós sem inniheldur allar bylgjulengdir sýnilegs ljóss. Oft er hægt að nálga þessi samfelldu litróf með geislunarferlum svarthluta við viðeigandi hitastig, líkt og sýnt er á mynd 6.10.

Í andstöðu við samfellt litróf getur ljós einnig birst sem ósamfellt litróf, eða línulitróf, með mjög mjóum línum sem dreifast um litrófssviðin, líkt og sýnt er á mynd 6.13. Ef gas við lágan hlutþrýsting er örvað með rafstraumi eða hitað myndast línulitróf. Flúrlampar og neonskilti virka á þennan hátt (mynd 6.12). Hvert frumefni sýnir sitt eigið einkennandi mengi af línum, og það gera sameindir einnig, þótt litróf þeirra séu yfirleitt mun flóknari.



Mynd 6.12 Neonskilti virka þannig að gas við lágan hlutþrýsting er örvað með rafstraumi. Þetta skilti sýnir þau flóknu listrænu áhrif sem hægt er að ná fram. (ljósmynd: Dave Shaver)

Hver geislunarlína samanstendur af einni bylgjulengd ljóss, sem gefur til kynna að ljósið sem gas gefur frá sér samanstandi af mengi stakrænna orkugilda. Til dæmis, þegar rafafhleðsla fer í gegnum rör sem inniheldur vetnisgas við lágan þrýsting, brotna H_2-sameindirnar upp í aðskilin H-atóm og við sjáum blábleikan lit. Ef ljósinu er hleypt í gegnum prisma myndast línulitróf, sem gefur til kynna að þetta ljós sé samsett úr ljóseindum af fjórum sýnilegum bylgjulengdum, eins og sýnt er á mynd 6.13.



Mynd 6.13 Berðu saman þessar tvær gerðir geislunarlitrófa: samfellt litróf hvíts ljóss (efst) og línulitróf ljóss frá örvuðum natríum-, vetnis-, kalsíum- og kvikasilfursfrumeindum. Athugið: Bylgjulengdarás þessara litrófa notar lengdareininguna ångström (1 Å = 0,1 nm).

Uppruni ósamfelldra litrófa í frumeindum og sameindum var vísindamönnum seint á nítjándu öld mikil ráðgáta, þar sem samkvæmt sígildri rafsegulfræði ætti aðeins að sjást

samfellt litróf. Enn meiri ráðgáta var þegar Johanni Balmer tókst árið 1885 að leiða út reynslujöfnu sem tengdi fjórar sýnilegar bylgjulengdir ljóss frá vetnisfrumeindum við heiltölur. Sú jafna er eftirfarandi, þar sem k er fasti:

$$\frac{1}{\lambda} = k\left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2}\right), n = 3, 4, 5, 6$$

Aðrar ósamfelldar línur fyrir vetnisfrumeindina fundust á útfjólublåa og innrauða svæðinu. Johannes Rydberg alhæfði vinnu Balmers og þróaði reynslujöfnu sem spáði fyrir um allar geislunarlínur vetnis, ekki aðeins þær sem takmörkuðust við sýnilega sviðið, þar sem n_1 og n_2 eru heiltölur, $n_1 < n_2$, og R_∞ er Rydberg-fastinn ($1{,}097 \times 10^7\ m^{-1}$).

$$R_\infty$$

$$\times$$

$$\frac{1}{\lambda} = R_\infty\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

Jafnvel seint á nítjándu öld var litrófsgreining mjög nákvæm vísindagrein og því voru bylgjulengdir vetnis mældar af mikilli nákvæmni, sem þýddi að einnig var hægt að ákvarða Rydberg-fastann mjög nákvæmlega. Að svo einföld jafna sem Rydberg-jafnan gæti útskýrt svo nákvæmar mælingar þótti ótrúlegt á þeim tíma, en það var endanleg útskýring Neils Bohr á geislunarlitrófum árið 1913 sem sannfærði vísindamenn að lokum um að yfirgefa sígilda eðlisfræði og hvatti til þróunar nútíma skammtafræði.

6.2 Bohr-líkanið

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- lýsa Bohr-líkaninu af vetnisfrumeindinni
- nota Rydberg-jöfnuna til að reikna út orku ljóss sem vetnisfrumeindir gefa frá sér eða gleypa

Í kjölfar rannsókna Ernest Rutherford og samstarfsmanna hans snemma á tuttugustu öld var sú mynd vel staðfest að frumeindir væru gerðar úr litlum, þéttum kjarna sem væri umkringdur léttari og enn smærri rafeindum sem hreyfðust stöðugt umhverfis hann. Þessi mynd kallaðist plánetulíkanið, þar sem hún sýndi frumeindina sem smækkað „sólkerfi“ þar sem rafeindirnar gengu á braut um kjarnann líkt og plánetur um sólina. Einfaldasta frumeindin er vetni, sem samanstendur af einni róteind sem kjarna og einni rafeind sem hreyfist umhverfis hann. Rafstöðukrafturinn sem dregur rafeindina að róteindinni er aðeins háður fjarlægðinni milli eindanna tveggja. Þessi lýsing sígildrar aflfræði á frumeindinni er þó ófullkomin. Rafeind sem hreyfist á sporöskjulaga braut væri í hröðun, þar sem hún breytir um stefnu, og samkvæmt sígildri rafsegulfræði ætti hún stöðugt að gefa frá sér

rafsegulgeislun. Þetta tap á brautarorku ætti að leiða til þess að braut rafeindarinnar minnkaði stöðugt þar til hún félli í spíral inn í kjarnann, sem gefur til kynna að frumeindir séu í eðli sínu óstöðugar.

Árið 1913 reyndi Niels Bohr að leysa þessa þversögn frumeindarinnar með því að hunsa spá sígildrar rafsegulfræði um að rafeind á braut í vetni myndi stöðugt gefa frá sér ljós. Þess í stað fléttaði hann hugmyndum Plancks um skömmtun og uppgötvun Einsteins um að ljós væri samsett úr ljóseindum, sem hefðu orku í réttu hlutfalli við tíðni sína, inn í lýsingu sígildrar aflfræði á frumeindinni. Bohr gerði ráð fyrir að rafeindin á braut um kjarnann gæfi venjulega ekki frá sér neina geislun (tilgátan um kyrrstöðuástand), en hún gæfi frá sér eða gleypti ljóseind ef hún færðist yfir á aðra braut. Orkan sem gleyptist eða var gefin frá sér endurspeglaði muninn á brautarorkunni samkvæmt þessari jöfnu:

$$| \Delta E | = | E_{\mathrm{f}} - E_{\mathrm{i}} | = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Í þessari jöfnu er h Planck-fastinn og E_i og E_f eru upphafs- og lokabrautarorka. Algildi orkumunarins er notað þar sem tíðni og bylgjulengd eru alltaf jákvæðar stærðir. Í stað þess að leyfa samfelld orkugildi gerði Bohr ráð fyrir að orka þessara rafeindabrauta væri skömmtuð:

$$E_n = -\frac{k}{n^2}, n = 1, 2, 3, \ldots$$

Í þessari stæðu er k fasti sem samanstendur af grunnföstum á borð við massa og hleðslu rafeindarinnar og Planck-fastann. Ef stæðan fyrir brautarorkuna er sett inn í jöfnuna fyrir ΔE fæst:

$$\Delta E = k\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) = \frac{hc}{\lambda}$$

or

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{k}{hc}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

sem er nákvæmlega eins og Rydberg-jafnan þar sem R∞ = k/hc. Þegar Bohr reiknaði fræðilegt gildi sitt fyrir Rydberg-fastann, R∞, og bar það saman við viðurkennt tilraunagildi fékk hann framúrskarandi samræmi. Þar sem Rydberg-fastinn var einn af nákvæmast mældu föstunum á þeim tíma var þetta samræmi undravert. Það leiddi til þess að líkan Bohrs var tekið alvarlega, þrátt fyrir þær mörgu forsendur sem Bohr þurfti að gefa sér til að leiða það út.

$$R_\infty = \frac{k}{hc}.$$

$$R_\infty,$$

Lægstu orkuþrepin eru sýnd á mynd 6.14. Eitt af grundvallarlögmálum eðlisfræðinnar er að efni er stöðugast þegar orka þess er sem minnst. Því hreyfist rafeindin í vetnisfrumeind venjulega á brautinni n = 1, en á þeirri braut hefur hún minnsta orku. Þegar rafeindin er á

þessari lægstu orkubraut er frumeindin sögð vera í grunnástandi. Ef frumeindin fær orku frá ytri gjafa getur rafeindin færst á braut með hærra n-gildi og frumeindin er þá komin í örvað ástand með meiri orku. Þegar rafeind færist úr örvuðu ástandi (orkumeiri braut) í minna örvað ástand, eða grunnástand, losnar orkumunurinn sem ljóseind. Á sama hátt, ef frumeind gleypir ljóseind, flytur orka ljóseindarinnar rafeind af orkuminni braut upp á meira örvaða braut. Við getum tengt orku rafeinda í frumeindum við það sem við lærðum áður um orku. Lögmálið um varðveislu orkunnar segir að við getum hvorki búið til né eytt orku. Því losnar sama orkumagn þegar rafeind snýr aftur í upphafsástand sitt og þurfti til að örva hana frá einu orkuþrepi til annars (mynd 6.15).

Þar sem líkan Bohrs gerði aðeins ráð fyrir einni rafeind var einnig hægt að beita því á einrafeindajónirnar He^{+}, Li^{2+}, Be^{3+} og svo framvegis. Þær eru aðeins frábrugðnar vetni hvað varðar kjarnahleðslu og því kallast einrafeindafrumeindir og -jónir einu nafni vetnislík kerfi. Orkuformúlan fyrir vetnislík kerfi er alhæfing á orku vetnisfrumeindarinnar, þar sem Z er kjarnahleðslan (+1 fyrir vetni, +2 fyrir He, +3 fyrir Li og svo framvegis) og k hefur gildið $2{,}179 \times 10^{-18}$ J.×

$$E_n = -\frac{k\,Z^2}{n^2}$$

Stærðir hringlaga brauta fyrir vetnislík kerfi eru gefnar upp með geisla þeirra í eftirfarandi jöfnu, þar sem ao er fasti sem kallast Bohr-geislinn og hefur gildið $5{,}292 \times 10^{-11}$ m:

$$a_0$$

$$\times$$

$$r = \frac{n^2}{Z} a_0$$

Jafnan sýnir einnig að eftir því sem orka rafeindarinnar eykst (þegar n stækkar) finnst rafeindin í meiri fjarlægð frá kjarnanum. Þetta leiðir af því að rafstöðuaðdráttaraflið er í öfugu hlutfalli við fjarlægðina. Þegar rafeindin færist lengra frá kjarnanum minnkar rafstöðuaðdráttaraflið milli hennar og kjarnans og hún binst frumeindinni veikar. Taktu eftir að þegar n stækkar og brautirnar stækka nálgast orka þeirra núll. Því gefa mörkin $n \longrightarrow \infty$ og $r \longrightarrow \infty$ til kynna að E = 0 samsvari jónunarmörkunum, þar sem rafeindin er að fullu fjarlægð frá kjarnanum. Þannig væri jónunarorkan fyrir vetni í grunnástandi n = 1:

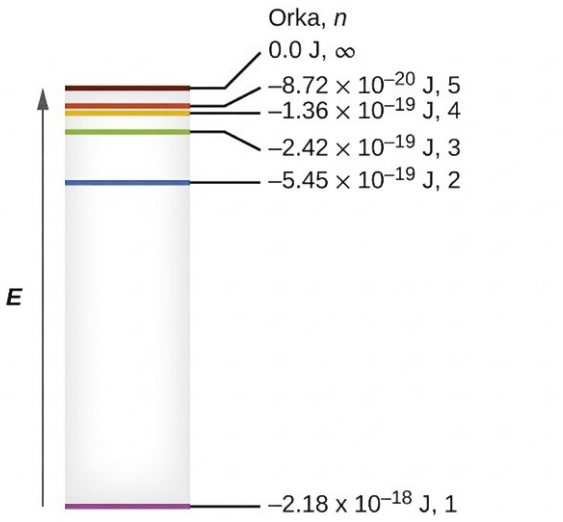
$$n \to \infty$$

$$r \to \infty$$

$$\Delta E = E_{n \to \infty} - E_1 = 0 + k = k$$

Þegar þrjár afar torskildar þverstæður höfðu verið leystar (svarthlutsgeislun, ljósröfun og vetnisfrumeindin), og allar tengdust þær Planck-fastanum á grundvallarhátt, varð flestum eðlisfræðingum þess tíma ljóst að sígildu kenningarnar sem virkuðu svo vel í stórsæja heiminum voru í grundvallaratriðum gallaðar. Ekki var hægt að yfirfæra þær á hið smásæja svið frumeinda og sameinda. Þrátt fyrir ótrúlegan árangur Bohrs við að leiða út fræðilega

jöfnu fyrir Rydberg-fastann tókst honum því miður ekki að útvíkka kenningu sína yfir á næsteinföldustu frumeindina, He, sem hefur aðeins tvær rafeindir. Líkan Bohrs var mjög gallað þar sem það byggðist enn á hugmyndum sígildrar aflfræði um nákvæmar brautir. Sú hugmynd reyndist síðar óhaldbær á hinu smásæja sviði þegar viðeigandi skammtafræðilíkan var þróað til að koma í stað sígildrar aflfræði.



Mynd 6.14 Skammtatölur og orkuþrep í vetnisfrumeind. Því neikvæðara sem reiknaða gildið er, því lægri er orkan.

DÆMI 6.4

Útreikningur á orku rafeindar á Bohr-braut

Fyrstu rannsakendurnir urðu mjög spenntir þegar þeir gátu spáð fyrir um orku rafeindar í ákveðinni fjarlægð frá kjarnanum í vetnisfrumeind. Ef neisti færir rafeindina í vetnisfrumeind á braut með n = 3, hver er þá reiknuð orka rafeindarinnar í joulum?

Prófaðu þig

Rafeindin á mynd 6.15 er færð enn ofar á braut með n = 6. Hver er nýja orkan hennar?

$$E = \frac{-kZ^2}{n^2}$$

Sætistala vetnis, Z, er 1; k = 2,179 × 10^{-18} J; og rafeindin einkennist af n-gildinu 3. Því gildir:
×

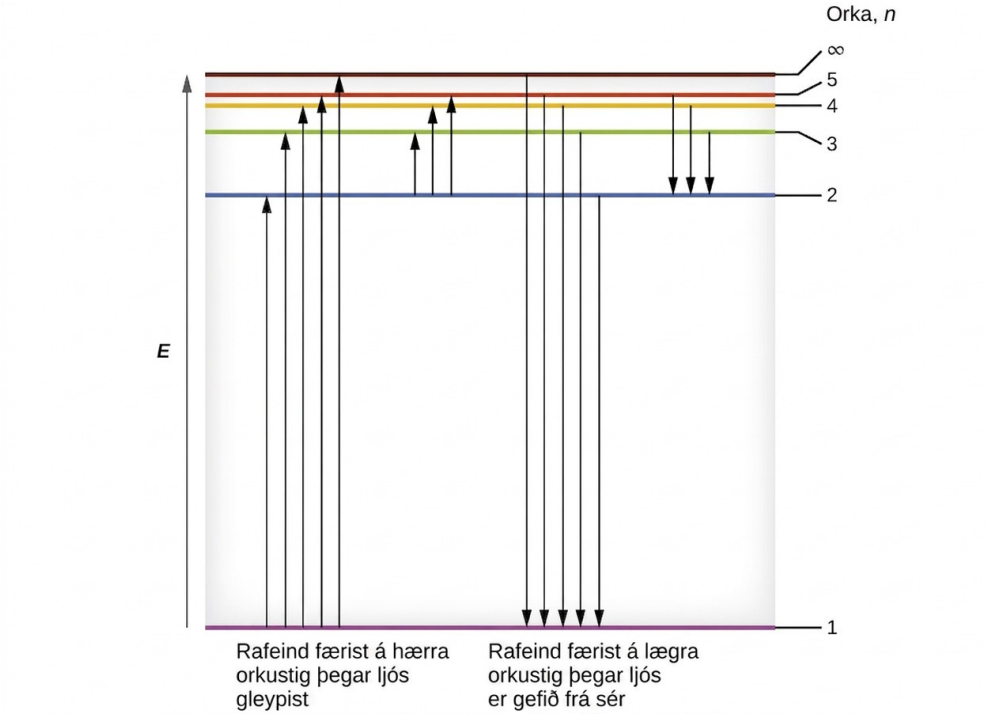
$$E = \frac{-\left(2.179 \times 10^{-18}\,\text{J}\right) \times (1)^2}{(3)^2} = -2.421 \times 10^{-19}\,\text{J}$$

Prófaðu þig

Rafeindin á mynd 6.15 er færð enn ofar á braut með n = 6. Hver er nýja orkan hennar?

SVAR:

$-6.053 \times 10^{-20}\ \text{J}$



Mynd 6.15 Láréttu línurnar sýna hlutfallslega orku brauta í Bohr-líkani vetnisfrumeindarinnar og lóðréttu örvarnar sýna orku ljóseinda sem gleypast (til vinstri) eða losna (til hægri) þegar rafeindir færast á milli þessara brauta.

DÆMI 6.5

Útreikningur á orku og bylgjulengd rafeindafærslna í einrafeindakerfi (Bohr-kerfi)

Hver er orkan (í joulum) og bylgjulengdin (í metrum) fyrir línuna í litrófi vetnis sem táknar færslu rafeindar úr Bohr-braut með n = 4 yfir í brautina með n = 6? Í hvaða hluta rafsegulrófsins finnum við þessa geislun?

Prófaðu þig

Í þessu tilviki byrjar rafeindin með n = 4, þannig að $n_1 = 4$. Hún endar á n = 6 brautinni, þannig að $n_2 = 6$. Orkumunurinn milli ástandanna tveggja er gefinn með þessari jöfnu:

$$\Delta E = E_1 - E_2 = 2.179 \times 10^{-18}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

$$\Delta E = 2.179 \times 10^{-18}\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{6^2}\right)\text{J}$$

$$\Delta E = 2.179 \times 10^{-18}\left(\frac{1}{16} - \frac{1}{36}\right)\text{J}$$

$$\Delta E = 7.566 \times 10^{-20}\ \text{J}$$

Þessi orkumunur er jákvæður, sem gefur til kynna að ljóseind komi inn í kerfið (sé gleypt) til að örva rafeindina úr n = 4 brautinni upp í n = 6 brautina. Bylgjulengd ljóseindar með þessa orku fæst með jöfnunni E = hc/λ. Umröðun gefur: $E = \frac{hc}{\lambda}$.

$$\lambda = \frac{hc}{E}$$

$$= \left(6.626 \times 10^{-34}\ \cancel{\text{J}}\ \cancel{\text{s}}\right) \times \frac{2.998 \times 10^{8}\ \text{m}\ \cancel{\text{s}}^{-1}}{7.566 \times 10^{-20}\ \cancel{\text{J}}}$$
$$= 2.626 \times 10^{-6}\ \text{m}$$

Af myndinni af rafsegulrófinu í kaflanum um rafsegulorku má sjá að þessi bylgjulengd er á innrauða hluta rafsegulrófsins.

Prófaðu þig

Hver er orkan í joulum og bylgjulengdin í metrum fyrir ljóseindina sem myndast þegar rafeind fellur úr n = 5 niður í n = 3 brautina í He^+-jón (Z = 2 fyrir He^+)?

SVAR:

6.198×10^{-19} J; 3.205×10^{-7} m

Líkan Bohrs af vetnisfrumeindinni veitir innsýn í hegðun efnis á smásæja sviðinu, en það gerir ekki grein fyrir víxlverkunum milli rafeinda í frumeindum með fleiri en eina rafeind. Það kynnir þó til sögunnar nokkra mikilvæga eiginleika allra líkana sem notuð eru til að lýsa dreifingu rafeinda í frumeind. Þessir eiginleikar eru meðal annars eftirfarandi:

- Orka rafeinda (orkuþrep) í frumeind er skömmtuð og lýst með skammtatölum: heiltölum sem taka aðeins ákveðin leyfileg gildi og eru notaðar til að lýsa uppröðun rafeinda í frumeind.
- Orka rafeindar eykst með aukinni fjarlægð frá kjarnanum.
- Stök orkugildi (línur) í litrófi frumefna stafa af skammtaðri orku rafeinda.

Af þessum eiginleikum er mikilvægust tilgátan um skömmtuð orkuþrep rafeindar í frumeind. Þar af leiðandi lagði líkanið grunninn að skammtafræðilegu líkani frumeindarinnar. Bohr hlaut Nóbelsverðlaunin í eðlisfræði fyrir framlag sitt til skilnings okkar á byggingu frumeinda og því hvernig hún tengist útgeislun línulitrófa.

6.3 Þróun skammtafræðinnar

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

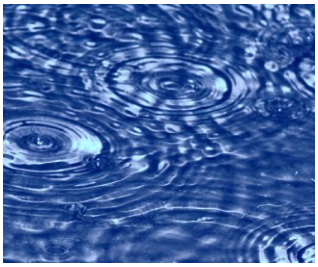
- yfirfæra hugtakið um bylgju-einda-tvíeðli, sem sást í rafsegulgeislun, yfir á efni
- skilja almenna hugmynd skammtafræðilegrar lýsingar á rafeindum í frumeind og að hún noti hugtakið um þrívíð bylgjuföll, eða svigrúm, sem skilgreina líkindadreifingu þess að finna rafeind í tilteknum hluta rýmis
- telja upp og lýsa eiginleikum skammtatalnanna fjögurra sem mynda grunninn að því að tilgreina ástand rafeindar í frumeind að fullu

Líkan Bohrs skýrði tilraunagögn fyrir vetnisfrumeindina og naut mikillar viðurkenningar, en það vakti einnig margar spurningar. Hvers vegna gengu rafeindir aðeins á brautum í föstum fjarlægðum sem skilgreindust af einni skammtatölu, n = 1, 2, 3 og svo framvegis, en aldrei þar á milli? Hvers vegna virkaði líkanið svo vel til að lýsa vetni og einrafeindajónum en gat ekki spáð rétt fyrir um útgeislunarlitróf helíums eða stærri frumeinda? Til að svara þessum spurningum þurftu vísindamenn að endurskoða algjörlega hvernig þeir hugsuðu um efni.

Hegðun í smásæja heiminum

Við vitum hvernig efni hegðar sér í stórsæja heiminum: hlutir sem eru nógu stórir til að sjást með berum augum fylgja lögmálum sígildrar eðlisfræði. Billjarðkúla á hreyfingu á borði hegðar sér eins og eind: Hún heldur áfram í beinni línu nema hún rekist á aðra kúlu eða borðbrúnina, eða annar kraftur (eins og núningur) verki á hana. Kúlan hefur vel skilgreinda staðsetningu og hraða (eða vel skilgreindan skriðþunga, p = mv, sem ræðst af massa m og hraða v) á hverju augnabliki. Með öðrum orðum hreyfist kúlan eftir sígildum ferli. Þetta er dæmigerð hegðun sígilds hlutar.

Þegar bylgjur víxlverka hver við aðra mynda þær samliðunarmynstur sem stórsæjar eindir á borð við billjarðkúluna sýna ekki. Til dæmis geta víxlverkandi bylgjur á vatnsyfirborði myndað samliðunarmynstur svipuð þeim sem sýnd eru á mynd 6.16. Hér er um að ræða bylgjuhegðun á stórsæjum kvarða og ljóst er að eindir og bylgjur eru mjög ólík fyrirbæri í stórsæja heiminum.



Mynd 6.16 Samliðunarmynstur á vatnsyfirborði myndast við víxlverkun bylgna. Bylgjurnar verða til við endurkast vatnsins frá klettunum. (mynd: breytt verk eftir Sukanto Debnath)

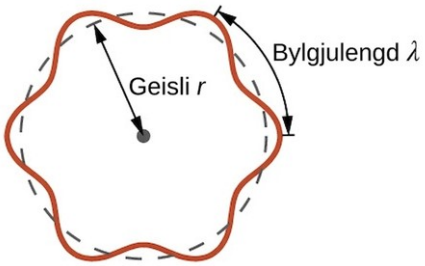
Eftir því sem tækniframfarir gerðu vísindamönnum kleift að rannsaka smásæja heiminn í meiri smáatriðum varð sífellt ljósara á þriðja áratug 20. aldar að mjög smáar einingar efnis fylgja öðrum lögmálum en þeim sem við sjáum hjá stórum hlutum. Hin skýra aðgreining bylgna og einda átti ekki lengur við í smásæja heiminum.

Einn af þeim fyrstu til að veita sérstakri hegðun smásæja heimsins athygli var Louis de Broglie. Hann varpaði fram spurningunni: Ef rafsegulgeislun getur haft eindareiginleika, geta rafeindir og aðrar undirsmásæjar eindir sýnt bylgjueiginleika? Í doktorsritgerð sinni árið

1925 útvíkkaði de Broglie bylgju-einda-tvíeðli ljóssins, sem Einstein notaði til að leysa þversögn ljósröfunarinnar, yfir á efniseindir. Hann spáði því að eind með massanum m og hraðanum v (þ.e. með línulegan skriðþunga p) ætti einnig að sýna hegðun bylgju með bylgjulengdinni λ, sem gefin er með þessari jöfnu þar sem h er hinn þekkti Planck-fasti:

$$\lambda = \frac{h}{m\,v} = \frac{h}{p}$$

Þetta kallast de Broglie-bylgjulengdin. Ólíkt öðrum gildum á λ sem rædd eru í þessum kafla er de Broglie-bylgjulengdin eiginleiki einda og annarra hluta, en ekki rafsegulgeislunar (athugið að þessi jafna inniheldur hraða [v, m/s], en ekki tíðni [ν, Hz]. Þótt þessi tvö tákn líti nánast eins út merkja þau mjög ólíka hluti). Þar sem Bohr hafði gert ráð fyrir að rafeindin væri eind á braut um kjarnann á skömmtuðum brautum, færði de Broglie rök fyrir því að skömmtunarforsendu Bohrs mætti skýra ef litið væri á rafeindina ekki sem eind, heldur sem hringlaga stöðubylgju þannig að aðeins heiltala af bylgjulengdum kæmist nákvæmlega fyrir á brautinni (mynd 6.17).



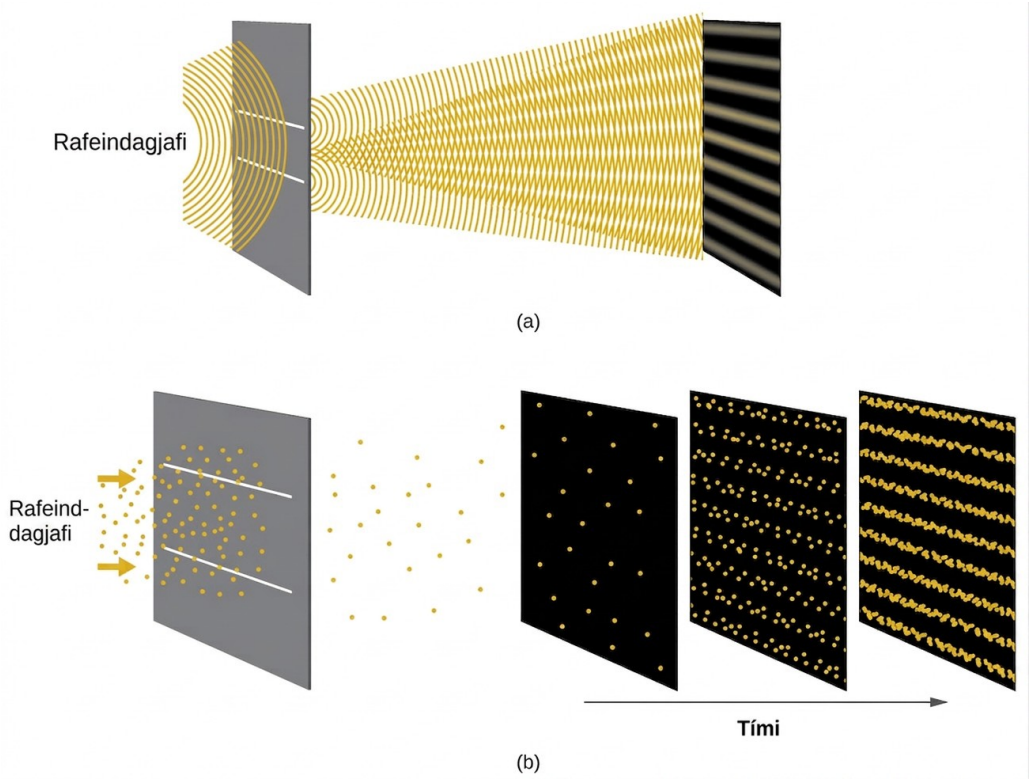
Mynd 6.17 Ef litið er á rafeind sem bylgju á hringferð um kjarnann verður heiltala af bylgjulengdum að komast fyrir á brautinni til að þessi stöðubylgjuhegðun sé möguleg.

Fyrir hringlaga braut með geislanum r er ummálið 2πr og því er skilyrði de Broglies svohljóðandi:

$$2\pi r = n\lambda, n = 1, 2, 3, \ldots$$

Stuttu eftir að de Broglie setti fram tilgátu sína um bylgjueðli efnis sýndu tveir vísindamenn við Bell-rannsóknarstofurnar, C. J. Davisson og L. H. Germer, fram á það með tilraunum að rafeindir geta sýnt bylgjuhegðun með því að kalla fram samliðunarmynstur fyrir rafeindir sem ferðast í gegnum reglulegt atómaskipan í kristal. Regluleg atómalögin þjónuðu sem raufar, líkt og notaðar eru í öðrum samliðunartilraunum. Þar sem bilið á milli laganna sem þjóna sem raufar þarf að vera af svipaðri stærð og bylgjulengd prófuðu bylgjunnar til að samliðunarmynstur myndist, notuðu Davisson og Germer kristallað nikkel sem „raufar“ sínar, þar sem bilið á milli atómanna í grindinni var um það bil það sama og de Broglie-bylgjulengdir rafeindanna sem þeir notuðu. Mynd 6.18 sýnir samliðunarmynstur. Það er sláandi líkt samliðunarmynstrum fyrir ljós sem sýnd eru í kaflanum um rafsegulorku fyrir ljós sem fer í gegnum tvær þröngar raufar sem liggja þétt saman. Bylgju-einda-tvíeðli efnis má sjá á mynd 6.18 með því að fylgjast með því hvað gerist ef árekstrar rafeinda eru skráðir yfir langan tíma. Í upphafi, þegar aðeins fáar rafeindir hafa verið skráðar, sýna þær skýra eindahegðun og koma í litlum, staðbundnum skömmtum sem virðast handahófskenndir.

Eftir því sem fleiri og fleiri rafeindir komu og voru skráðar kom í ljós skýrt samliðunarmynstur sem er aðalsmerki bylgjuhegðunar. Þannig virðist sem rafeindir séu litlar, staðbundnar eindir, en hreyfing þeirra fylgi þó ekki hreyfijöfnum sígildrar aflfræði, heldur stjórnist hún af einhvers konar bylgjujöfnu. Þannig er bylgju-einda-tvíeðlið, sem fyrst sást hjá ljóseindum, í raun grundvallarhegðun sem er eðlislæg öllum skammtaeindum.



Mynd 6.18 (a) Samliðunarmynstrið fyrir rafeindir sem fara í gegnum raufar sem liggja mjög þétt saman sýnir að skammtaeindir á borð við rafeindir geta sýnt bylgjuhegðun. (b) Tilraunaniðurstöðurnar sem hér eru sýndar sýna fram á bylgju-einda-tvíeðli rafeinda.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Horfðu á teiknimyndina um Dr. Quantum og tvíraufartilraunina til að fá auðskiljanlega lýsingu á bylgju-einda-tvíeðlinu og tilheyrandi tilraunum.

DÆMI 6.6

Útreikningur á bylgjulengd eindar

Ef rafeind ferðast á hraðanum $1{,}000 \times 10^{7}$ m s^{-1} og hefur massann $9{,}109 \times 10^{-28}$ g, hver er þá bylgjulengd hennar?

×

×

Lausn

Við getum notað jöfnu de Broglies til að leysa þetta dæmi, en fyrst verðum við að breyta einingum Planck-fastans. Þú lærðir áður að 1 J = 1 kg m²/s². Því getum við skrifað h = 6,626 × 10⁻³⁴ J s sem 6,626 × 10⁻³⁴ kg m²/s.

$$\times$$

$$\times$$

$$\lambda = \frac{h}{m\,v}$$

$$= \frac{6.626 \times 10^{-34}\ \text{kg m}^2/\text{s}}{\left(9.109 \times 10^{-31}\ \text{kg}\right)\left(1.000 \times 10^{7}\ \text{m/s}\right)}$$
$$= 7.274\ \times\ 10^{-11}\text{m}$$

Þetta er lítið gildi, en það er talsvert stærra en stærð rafeindar samkvæmt sígildri (einda-) sýn. Þessi stærð er af sömu stærðargráðu og stærð frumeindar. Þetta þýðir að bylgjueiginleikar rafeindar verða greinanlegir í frumeind.

Prófaðu þig

Reiknaðu bylgjulengd mjúkbolta sem hefur massann 100 g og ferðast á hraðanum 35 m s⁻¹, að því gefnu að hægt sé að líkja honum við staka eind.

SVAR:

1.9 × 10⁻³⁴ m.

Við hugsum aldrei um að kastaður mjúkbolti hafi bylgjulengd, þar sem þessi bylgjulengd er svo lítil að skynfæri okkar eða þekkt mælitæki geta ómögulega numið hana.

Werner Heisenberg velti fyrir sér takmörkunum á því hversu nákvæmlega við getum mælt eiginleika rafeindar eða annarra smásærra einda. Hann komst að því að það er grundvallartakmörkun á því hversu nákvæmlega hægt er að mæla bæði staðsetningu og skriðþunga eindar á sama tíma. Því nákvæmlegar sem við mælum skriðþunga eindar, því ónákvæmar getum við ákvarðað staðsetningu hennar á þeim tíma, og öfugt. Þetta er tekið saman í því sem við köllum nú óvissulögmál Heisenbergs: Það er í grundvallaratriðum ómögulegt að ákvarða bæði skriðþunga og staðsetningu eindar nákvæmlega á sama tíma. Fyrir eind með massann m sem hreyfist með hraðanum v_x í x-stefnu (eða jafngilt með skriðþungann p_x), verður margfeldi óvissunnar í staðsetningu, Δx, og óvissunnar í skriðþunga, Δp_x, að vera stærra en eða jafnt og $\hbar/2$ (þar sem $\hbar = h/(2\pi)$, gildi Plancks-fasta deilt með 2π).

$$\frac{\hbar}{2}$$

$$\hbar = \frac{h}{2\,\pi},$$

$$\Delta x \times \Delta p_x = (\Delta x)(m\Delta v) \geq \frac{\hbar}{2}$$

Þessi jafna gerir okkur kleift að reikna út mörkin fyrir því hversu nákvæmlega við getum þekkt bæði staðsetningu hlutar og skriðþunga hans á sama tíma. Til dæmis, ef við bætum mælingu okkar á staðsetningu rafeindar þannig að óvissan í staðsetningunni (Δx) hafi gildið, segjum, 1 pm (10^{-12} m, sem er um 1% af þvermáli vetnisfrumeindar), þá verður ákvörðun okkar á skriðþunga hennar að hafa óvissu sem er að minnsta kosti

$$\left[\Delta p = m\Delta v = \frac{\hbar}{(2\Delta x)}\right) = \frac{\left(1.055 \times 10^{-34}\,\text{kg m}^2/\text{s}\right)}{\left(2 \times 1 \times 10^{-12}\,\text{m}\right)} = 5 \times 10^{-23}\,\text{kg m/s}.$$

Gildi ħ er ekki stórt, þannig að óvissan í staðsetningu eða skriðþunga stórsæs hlutar eins og hafnabolta er of óveruleg til að hægt sé að greina hana. Hins vegar er massi smásæs hlutar eins og rafeindar nógu lítill til að óvissan geti verið stór og marktæk.

Taka skal fram að óvissulögmál Heisenbergs takmarkast ekki aðeins við óvissu í staðsetningu og skriðþunga, heldur tengir það einnig aðrar breytur hreyfifræðinnar. Til dæmis, þegar frumeind gleypir ljóseind og færist úr einu orkuástandi í annað, eru óvissan í orkunni og óvissan í þeim tíma sem þarf fyrir færsluna tengdar á svipaðan hátt, sem ΔEΔt ≥ $\hbar/2$.$\frac{\hbar}{2}$.

Lögmál Heisenbergs setur endanleg mörk á það sem hægt er að vita í vísindum. Sýna má fram á að óvissulögmálið sé afleiðing af tvíeðli bylgju og eindar, sem er kjarninn í því sem aðgreinir nútíma skammtafræði frá sígildri aflfræði.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Lestu þessa grein sem lýsir nýlegri stórsærri sýnikennslu á óvissulögmálinu þegar því er beitt á smásæja hluti.

Skammtafræðilegt líkan af frumeind

Stuttu eftir að de Broglie birti hugmyndir sínar um að betra væri að líta á rafeindina í vetnisfrumeind sem hringlaga stöðubylgju fremur en eind á skömmtuðum hringbrautum, byggði Erwin Schrödinger ofan á vinnu hans með því að leiða út það sem í dag kallast Schrödinger-jafnan. Þegar Schrödinger beitti jöfnu sinni á vetnislíkar frumeindir tókst honum að endurskapa stæðu Bohrs fyrir orkuna og þar með Rydberg-jöfnuna sem stýrir vetnisrófum. Schrödinger lýsti rafeindum sem þrívíðum stöðubylgjum, eða bylgjuföllum, sem táknuð eru með gríska stafnum psí, ψ. Nokkrum árum síðar lagði Max Born til túlkun á bylgjufallinu ψ sem enn er viðurkennd í dag: Rafeindir eru ennþá eindir, og því eru bylgjurnar sem ψ táknar ekki efnislegar bylgjur heldur tvinngildar líkindaamplitúður. Ferningsstærð bylgjufallsins $|\psi|^2$ lýsir líkunum á því að skammtaeindin sé nálægt ákveðnum stað í rýminu. Þetta þýðir að hægt er að nota bylgjuföll til að ákvarða dreifingu rafeindaþéttleikans miðað við kjarnann í frumeind. Í sinni almennustu mynd er hægt að rita Schrödinger-jöfnuna sem: $|\psi|^2$

$$\hat{H}\,\psi = E\,\psi$$

$\hat{H}$ Hér er Ĥ Hamilton-virkinn, sem er mengi stærðfræðilegra aðgerða sem tákna heildarorku skammtaeindarinnar (eins og rafeindar í frumeind), ψ er bylgjufall þessarar eindar sem nota má til að finna rýmisdreifingu líkinda á því að finna eindina, og E er raunverulegt gildi heildarorku eindarinnar. E

Vinna Schrödingers, sem og Heisenbergs og margra annarra vísindamanna sem fylgdu í fótspor þeirra, kallast almennt skammtafræði.

TENGILL Á NÁMSEFNI

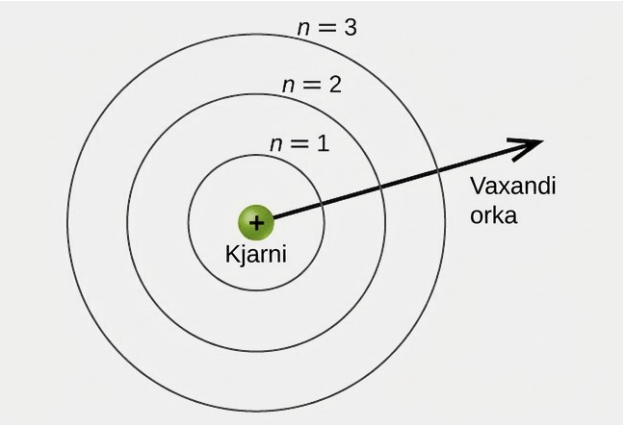
Þú gætir einnig hafa heyrt um Schrödinger vegna frægrar hugsanatilraunar hans. Þessi saga útskýrir hugtökin ofurstaða og skammtaflækja í tengslum við kött í kassa með eitri.

Skilningur á skammtafræði rafeinda í frumeindum

Markmið þessa kafla er að skilja rafeindasvigrúm (staðsetningu rafeinda í frumeindum), mismunandi orku þeirra og aðra eiginleika. Notkun skammtafræðinnar veitir bestan skilning á þessum viðfangsefnum. Þessi þekking er undanfari efnatengja.

Eins og áður hefur verið lýst geta rafeindir í frumeindum aðeins verið á afmörkuðum orkuþrepum en ekki á milli þeirra. Sagt er að orka rafeindar í frumeind sé skömmtuð, það er að segja, hún getur aðeins tekið ákveðin gildi og getur stokkið frá einu orkuþrepi til annars en ekki færst mjúklega á milli eða dvalið á milli þessara þrepa.

Orkuþrepin eru merkt með n-gildi, þar sem n = 1, 2, 3, …. Almennt séð er orka rafeindar í frumeind meiri eftir því sem gildi n er hærra. Þessi tala, n, kallast höfuðskammtatala. Höfuðskammtatalan skilgreinir staðsetningu orkuþrepsins. Hún er í raun sama hugtak og n í lýsingu Bohrs á frumeindinni. Annað heiti yfir höfuðskammtatöluna er hvolfnúmer. Hægt er að hugsa sér hvolf frumeindar sem sammiðja hringi sem geisla út frá kjarnanum. Líklegast er að rafeindir sem tilheyra ákveðnu hvolfi finnist innan samsvarandi hringlaga svæðis. Því lengra sem farið er frá kjarnanum, því hærra er hvolfnúmerið og þar með hærra orkuþrep (mynd 6.19). Jákvætt hlaðnar róteindir í kjarnanum halda rafeindasvigrúmunum stöðugum með rafstöðukröftum milli jákvæðra hleðslna róteindanna og neikvæðra hleðslna rafeindanna. Því lengra sem rafeindin er frá kjarnanum, því meiri orku hefur hún.



Mynd 6.19 Mismunandi hvolf eru tölusett með höfuðskammtatölum.

Þetta skammtafræðilega líkan af staðsetningu rafeinda í frumeind nýtist til að skoða rafeindafærslur, það er þegar rafeind færist á milli orkuþrepa. Ef færslan er á hærra orkuþrep gleypist orka og orkubreytingin fær jákvætt gildi. Til að fá þá orku sem þarf til að færast á hærra orkuþrep gleypir frumeindin_fjóseind. Færsla á lægra orkuþrep felur í sér losun orku og þá er orkubreytingin neikvæð. Þessu ferli fylgir það að frumeindin gefur frá sér ljóseind. Eftirfarandi jafna tekur saman þessi tengsl og byggist á vetnisfrumeindinni:

$$\Delta E = E_{\text{final}} - E_{\text{initial}}$$

$$= -2.18 \times 10^{-18} \left(\frac{1}{n_{\text{f}}^2} - \frac{1}{n_{\text{i}}^2} \right) \text{J}$$

Gildin n_f og n_i eru loka- og upphafsorkuástand rafeindarinnar. Dæmi 6.5 í fyrri hluta kaflans sýnir útreikninga á slíkum orkubreytingum.

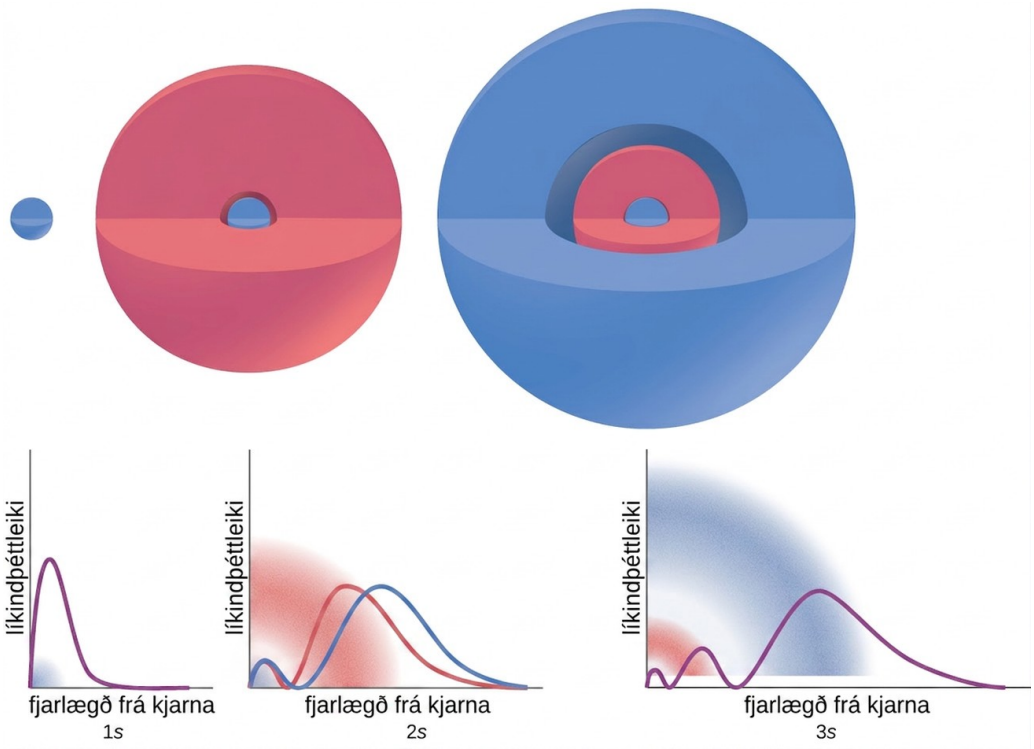
Höfuðskammtatalan er ein þriggja skammtatalna sem notaðar eru til að lýsa svigrúmi. Svigrúm frumeindar er almennt svæði í frumeind þar sem líklegast er að rafeind sé að finna. Skammtafræðilíkanið tilgreinir líkurnar á því að finna rafeind í þrívíðu rými umhverfis kjarnann og byggist á lausnum á Schrödinger-jöfnunni. Að auki skilgreinir höfuðskammtatalan orku rafeindar í vetni, vetnislíkri frumeind eða jón (frumeind eða jón með aðeins eina rafeind) og það almenna svæði þar sem aðskilin orkuþrep rafeinda í fjölrafeinda frumeindum og jónum eru staðsett.

Önnur skammtatala er l, aukaskammtatalan (hverfiþungaskammtatalan). Hún er heiltala sem getur tekið gildin_f = 0, 1, 2, …, n − 1. Þetta þýðir að svigrúm með n = 1 getur aðeins haft eitt gildi á l, l = 0, en n = 2 leyfir l = 0 og l = 1, og svo framvegis. Þar sem höfuðskammtatalan, n, skilgreinir almenna stærð og orku svigrúmsins, tilgreinir aukaskammtatalan_f lögun þess. Svigrúm með sama gildi á l mynda undirhvolf.

Svigrúm með l = 0 kallast s-svigrúm og þau mynda s-undirhvolfin. Gildið l = 1 samsvarar p-svigrúmum. Fyrir tiltekið n mynda p-svigrúm p-undirhvolf (t.d. 3p ef n = 3). Svigrúmin með l = 2 kallast d-svigrúm, og þar á eftir koma f-, g- og h-svigrúm fyrir l = 3, 4 og 5.

Til eru ákveðnar fjarlægðir frá kjarnanum þar sem líkindaþéttleiki þess að finna rafeind í tilteknu svigrúmi er núll. Með öðrum orðum er gildi bylgjufallsins ψ núll í þessari fjarlægð

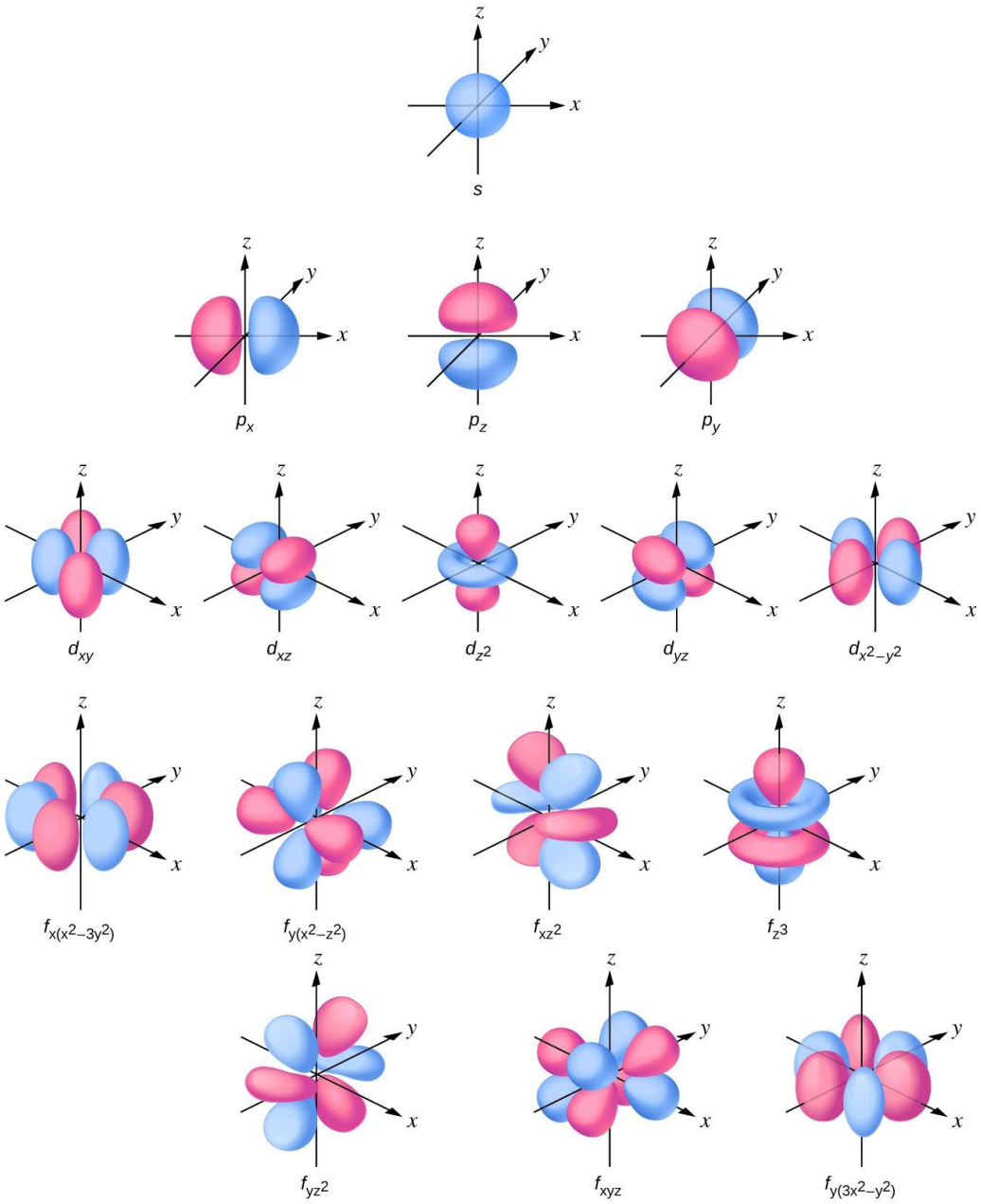
fyrir þetta svigrúm. Slíkt gildi á geislanum r kallast geislahnútur. Fjöldi geislahnúta í svigrúmi er n – l – 1.



Línuritin sýna líkurnar (y-ás) á því að finna rafeind fyrir 1s, 2s og 3s svigrúmin sem fall af fjarlægð frá kjarnanum.

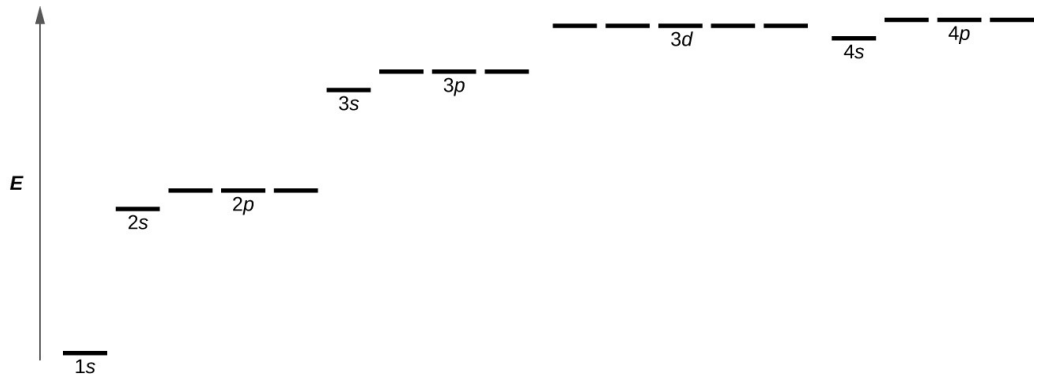
Skoðum dæmin á mynd 6.20. Svigrúmin sem sýnd eru eru af s-gerð, þannig að l = 0 fyrir þau öll. Sjá má á línuritum líkindaþéttleikans að það eru 1 – 0 – 1 = 0 staðir þar sem þéttleikinn er núll (hnútar) fyrir 1s (n = 1), 2 – 0 – 1 = 1 hnútur fyrir 2s, og 3 – 0 – 1 = 2 hnútar fyrir 3s svigrúmin.

Dreifing rafeindaþéttleika í s-undirhvolfi er kúlulaga en p-undirhvolfið hefur handlóðslögun. d- og f-svigrúmin eru flóknari. Þessi form tákna þau þrívíðu svæði þar sem líklegt er að rafeind sé að finna.



Mynd 6.21 Lögun s-, p-, d- og f-svigrúma.

Segulskammtatalan, m_l, tilgreinir afstæða rýmislega stefnu tiltekins svigrúms. Almennt séð getur m_l verið jafnt og $-l$, $-(l - 1)$, ..., 0, ..., $(l - 1)$, l. Heildarfjöldi mögulegra svigrúma með sama gildi á l (þ.e. í sama undirhvolfi) er $2l + 1$. Þannig er eitt s-svigrúm í s-undirhvolfi ($l = 0$), þrjú p-svigrúm í p-undirhvolfi ($l = 1$), fimm d-svigrúm í d-undirhvolfi ($l = 2$), sjö f-svigrúm í f-undirhvolfi ($l = 3$) og svo framvegis. Höfuðskammtatalan ákvarðar almennt gildi rafeindaorkunnar. Hverfiþungaskammtatalan ákvarðar lögun svigrúmsins. Segulskammtatalan tilgreinir síðan stefnu svigrúmsins í rýminu, eins og sjá má á mynd 6.21.



Mynd 6.22 Línuritið sýnir orku rafeindasvigrúma í fjölrafeinda frumeind.

Mynd 6.22 sýnir orkuþrep ýmissa svigrúma. Talan á undan heiti svigrúmsins (eins og 2s, 3p og svo framvegis) stendur fyrir höfuðskammtatöluna, n. Bókstafurinn í heiti svigrúmsins skilgreinir undirhvolfið með tiltekinni hverfiþungaskammtatölu: l = 0 fyrir s-svigrúm, 1 fyrir p-svigrúm og 2 fyrir d-svigrúm. Að lokum eru fleiri en eitt mögulegt svigrúm fyrir l ≥ 1, þar sem hvert þeirra samsvarar tilteknu gildi á m_l. Þegar um er að ræða vetnisfrumeind eða jón með eina rafeind (eins og He^+, Li^{2+} og svo framvegis) er orka allra svigrúma með sama n sú sama. Þetta kallast jafnorka og orkuþrepin fyrir sömu höfuðskammtatölu, n, kallast jafnorkusvigrúm. Í frumeindum með fleiri en eina rafeind er þessari jafnorku hins vegar eytt vegna víxlverkana milli rafeinda. Svigrúm sem tilheyra mismunandi undirhvolfum hafa þá mismunandi orku, eins og sýnt er á mynd 6.22. Svigrúm innan sama undirhvolfs eru þó enn jafnorkusvigrúm og hafa sömu orku.

Þótt skammtatölurnar þrjár sem fjallað var um í fyrri málsgreinum lýsi rafeindasvigrúmum vel, sýndu sumar tilraunir að þær duga ekki til að skýra allar mældar niðurstöður. Á þriðja áratug 20. aldar var sýnt fram á að þegar línulitróf vetnis eru skoðuð í afar mikilli upplausn eru sumar línur í raun ekki einstakir toppar heldur þétt liggjandi línupör. Þetta er svokölluð fínbygging litrófsins, og hún felur í sér að til sé smávægilegur orkumunur á rafeindum jafnvel þótt þær séu í sama svigrúmi. Þessar athuganir leiddu til þess að Samuel Goudsmit og George Uhlenbeck stungu upp á því að rafeindir hefðu fjórðu skammtatöluna. Þeir kölluðu hana spunaskammtatöluna, eða m_s.

Hinar þrjár skammtatölurnar, n, l og m_l, eru eiginleikar tiltekinna frumeindasvigrúma sem skilgreina einnig í hvaða hluta rýmisins rafeind er líklegust til að vera. Svigrúmin fást með því að leysa Schrödinger-jöfnuna fyrir rafeindir í frumeindum. Spuni rafeindar er annars konar eiginleiki. Hann er algerlega skammtafræðilegt fyrirbæri sem á sér enga hliðstæðu í sígildri eðlisfræði. Auk þess er ekki hægt að leiða hann út með því að leysa Schrödinger-jöfnuna og hann tengist ekki venjulegum rýmishnitum (eins og x, y og z í hnitakerfi Descartes). Spuni rafeindar lýsir innri „snúningi“ hennar. Hver rafeind hegðar sér eins og örlítill segull eða lítill snúningshlutur með hverfiþunga, eða eins og lykkja með rafstraumi, þótt ekki sé hægt að fylgjast með þessum snúningi eða straumi út frá rýmishnitum.

Stærð heildarspuna rafeindar getur aðeins haft eitt gildi og rafeind getur aðeins verið í öðru af tveimur skömmtuðum spunaástandum. Annað kallast α-ástand, þar sem z-þáttur spunans er í jákvæða stefnu z-ássins. Þetta samsvarar spunaskammtatölunni $m_s = 1/2$. Hitt

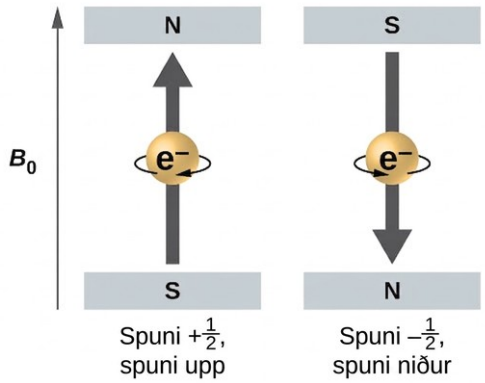
kallast β-ástand, þar sem z-þáttur spunans er neikvæður og $m_s = -1/2$. Sérhver rafeind, óháð því í hvaða frumeindasvigrúmi hún er, getur aðeins haft annað þessara tveggja gilda á spunaskammtatölunni. Orka rafeinda með $m_s = -1/2$ og $m_s = 1/2$ er mismunandi ef ytra segulsviði er beitt.

$$m_s = \frac{1}{2}.$$

$$m_s = -\frac{1}{2}.$$

$$m_s = -\frac{1}{2}$$

$$m_s = \frac{1}{2}$$



Mynd 6.23 Rafeindir með spuna í ytra segulsviði. $\pm\frac{1}{2}$

Mynd 6.23 sýnir þetta fyrirbæri. Rafeind hegðar sér eins og örlítill segull. Segulvægi hennar vísar upp (í jákvæða stefnu z-ássins) fyrir spunaskammtatöluna 1/2 og niður (í neikvæða z-stefnu) fyrir spunaskammtatöluna −1/2. Segull hefur lægri orku ef segulvægi hans er samsíða ytra segulsviðinu (vinstri rafeindin á mynd 6.23) og hærri orku ef segulvægið er andstætt beitta sviðinu. Þess vegna hefur rafeind með $m_s = 1/2$ aðeins lægri orku í ytra sviði í jákvæða z-stefnu, en rafeind með $m_s = -1/2$ hefur aðeins hærri orku í sama sviði. Þetta á jafnvel við um rafeind sem er í sama svigrúmi í frumeind. Litrófslína sem samsvarar færslu rafeinda úr sama svigrúmi getur því klofnað í tvær þétt liggjandi línur.

$$\frac{1}{2}$$

$$-\frac{1}{2}.$$

$$m_s = \frac{1}{2}$$

$$m_s = -\frac{1}{2}$$

Einsetulögmál Paulis

Rafeind í frumeind er lýst að fullu með fjórum skammtatölum: n, l, m_l og m_s. Fyrstu þrjár skammtatölurnar skilgreina svigrúmið en fjórða skammtatalan lýsir innri eiginleika rafeindarinnar sem kallast spuni. Austurríski eðlisfræðingurinn Wolfgang Pauli setti fram almennt lögmál sem veitir síðustu upplýsingarnar sem við þurfum til að skilja almenna hegðun rafeinda í frumeindum. Einsetulögmál Paulis má orða á eftirfarandi hátt: Engar tvær rafeindir í sömu frumeind geta haft nákvæmlega sama mengi allra fjögurra skammtatalnanna. Þetta þýðir að tvær rafeindir geta aðeins deilt sama svigrúmi (sama mengi skammtatalnanna n, l og m_l) ef spunaskammtatölur þeirra eru ólíkar. Þar sem spunaskammtatalan getur aðeins haft tvö gildi, $m_s = +1/2$ og $m_s = -1/2$, geta mest tvær rafeindir verið í sama svigrúmi, og þær verða að hafa gagnstæðan spuna. $\left(\pm\frac{1}{2}\right)$,

Eiginleikar og merking skammtatalna rafeinda í frumeindum eru tekin stuttlega saman í töflu 6.1.

Tafla 6.1

Skammtatölur, eiginleikar þeirra og merking

Heiti	Tákn	Allowed values	Physical meaning
höfuðskammtatala	n	1, 2, 3, 4, ...	hvel, almennt svið orkugildis rafeindar í svigrúminu
hverfiþungaskammtatala eða aukaskammtatala	l	$0 \le l \le n-1$	undirhvel, lögun svigrúmsins
segulskammtatala	m_l	$-l \le m_l \le l$	stefna svigrúmsins
spunaskammtatala	m_s	$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	stefna innbyggðs skammtaspuna rafeindarinnar

DÆMI 6.7

Unnið með hvolf og undirhvolf

Tilgreindu fjölda undirhvolfa, fjölda svigrúma í hverju undirhvolfi og gildi l og m_l fyrir svigrúmin í n = 4 hvolfi frumeindar.

Lausn

Fyrir n = 4 getur l tekið gildin 0, 1, 2 og 3. Því eru s-, p-, d- og f-undirhvolf í n = 4 hvolfi frumeindar. Fyrir l = 0 (s-undirhvolfið) getur m_l aðeins verið 0, þannig að aðeins er eitt 4s-svigrúm. Fyrir l = 1 (p-undirhvolfið) getur m_l tekið gildin −1, 0 og +1, þannig að við finnum þrjú 4p-svigrúm. Fyrir l = 2 (d-undirhvolfið) getur m_l tekið gildin −2, −1, 0, +1 og +2, þannig

að við höfum fimm 4d-svigrúm. Þegar l = 3 (f-undirhvolfið) getur m_l tekið gildin −3, −2, −1, 0, +1, +2 og +3, og við getum haft sjö 4f-svigrúm. Þannig finnum við alls 16 svigrúm í n = 4 hvolfi frumeindar.

Prófaðu þig

Tilgreindu undirhvolfið þar sem rafeindir með eftirfarandi skammtatölur finnast: (a) n = 3, l = 1; (b) n = 5, l = 3; (c) n = 2, l = 0.

SVAR:

(a) 3*p* (b) 5*f* (c) 2s

DÆMI 6.8

Hámarksfjöldi rafeinda

Reiknaðu hámarksfjölda rafeinda sem geta verið á hvolfi með (a) n = 2, (b) n = 5 og (c) n sem breytu. Athugaðu að þú ert aðeins að skoða svigrúmin með tilgreindu n-gildi, ekki þau sem eru á lægri orkustigum.

Lausn

(a) Þegar n = 2 eru fjögur svigrúm (eitt 2s-svigrúm og þrjú 2p-svigrúm). Þessi fjögur svigrúm geta innihaldið átta rafeindir.

(b) Þegar n = 5 eru fimm undirhvolf svigrúma sem við þurfum að leggja saman:

$$\begin{aligned} &1 \text{ orbital labeled } 5s \\ &3 \text{ orbitals labeled } 5p \\ &5 \text{ orbitals labeled } 5d \\ &7 \text{ orbitals labeled } 5f \\ +&9 \text{ orbitals labeled } 5g \\ \hline &25 \text{ orbitals total} \end{aligned}$$

Aftur rúmar hvert svigrúm tvær rafeindir, þannig að 50 rafeindir komast fyrir á þessu hvolfi.

(c) Fjöldi svigrúma á hvaða hvolfi n sem er jafngildir n^2. Allt að tvær rafeindir geta verið í hverju svigrúmi, þannig að hámarksfjöldi rafeinda verður $2 \times n^2$.×

Prófaðu þig

Ef hvolf inniheldur að hámarki 32 rafeindir, hver er þá höfuðskammtatalan n?

SVAR:

$n = 4$

DÆMI 6.9

Unnið með skammtatölur

Fylltu út eftirfarandi töflu fyrir frumeindasvigrúm:

Svigrúm	*n*	*l*	m_l degeneracy	Geislahnútar (fjöldi)
4*f*				
	4	1		
	7		7	3
5*d*				

Lausn

Hægt er að fylla út töfluna með því að nota eftirfarandi reglur:

- Heiti svigrúmsins er nl, þar sem l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, … samsvarar stafaröðinni s, p, d, f, g, h, …
- Jafnorka m_l er fjöldi svigrúma innan l-undirhvolfs og er því 2l + 1 (það er eitt s-svigrúm, þrjú p-svigrúm, fimm d-svigrúm, sjö f-svigrúm og svo framvegis).
- Fjöldi geislahnúta er jafn n – l – 1.

Svigrúm	*n*	*l*	m_l degeneracy	Geislahnútar (fjöldi)
4*f*	4	3	7	0
4*p*	4	1	3	2
7*f*	7	3	7	3
5*d*	5	2	5	2

Prófaðu þig

Hversu mörg svigrúm hafa l = 2 og n = 3?

SVAR:

The five degenerate 3*d* orbitals

6.4 Rafeindabygging atóma (rafeindaskipan)

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

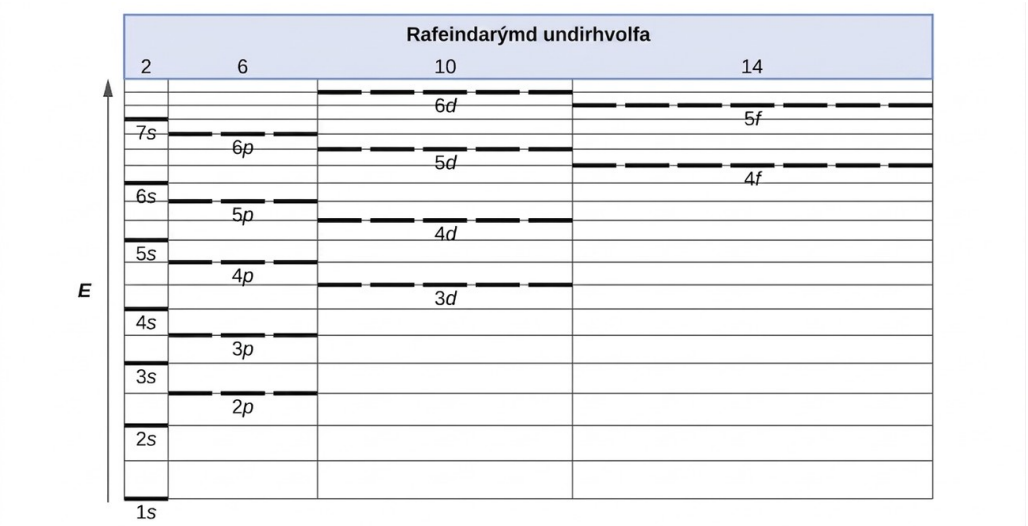
- leiða út spáða rafeindaskipan frumeinda í grunnástandi
- bera kennsl á og útskýra undantekningar frá spáðri rafeindaskipan frumeinda og jóna

- tengja rafeindaskipan við flokkun frumefna í lotukerfinu

Nú þegar við höfum kynnt grunnatriði frumeindabyggingar og skammtafræði, getum við notað skilning okkar á skammtatölum til að ákvarða hvernig svigrúm frumeinda tengjast innbyrðis. Þetta gerir okkur kleift að ákvarða hvaða svigrúm eru skipuð rafeindum í hverri frumeind. Hin tiltekna röðun rafeinda í svigrúmum frumeindar ræður mörgum af efnaeiginleikum hennar.

Orka svigrúma og frumeindabygging

Orka frumeindasvigrúma eykst eftir því sem höfuðskammtatalan, n, hækkar. Í öllum frumeindum með tveimur eða fleiri rafeindum veldur hrindingin milli rafeindanna því að orka undirhvolfa með mismunandi gildi á l verður ólík, þannig að orka svigrúmanna eykst innan hvolfs í röðinni s < p < d < f. Mynd 6.24 sýnir hvernig þessar tvær tilhneigingar til orkuaukningar tengjast. Svigrúmið 1s neðst á myndinni er það svigrúm sem hefur rafeindir með minnstu orkuna. Orkan eykst þegar farið er upp í svigrúmin 2s og síðan 2p, 3s og 3p. Þetta sýnir að hækkandi gildi á n hefur meiri áhrif á orku en hækkandi gildi á l fyrir litlar frumeindir. Þetta mynstur gildir þó ekki fyrir stærri frumeindir. Svigrúmið 3d hefur meiri orku en svigrúmið 4s. Slík skörun á sér oft stað eftir því sem ofar dregur í kerfinu.



Mynd 6.24 Almennt orkuþreparit fyrir frumeindasvigrúm í frumeind með tveimur eða fleiri rafeindum (ekki í réttum hlutföllum).

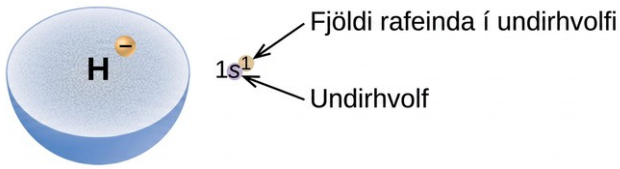
Rafeindir í röð frumeinda í lotukerfinu hafa tilhneigingu til að fylla fyrst svigrúm með lága orku. Því finnst mörgum nemendum ruglandi að til dæmis 5p svigrúmin fyllist strax á eftir 4d og strax á undan 6s. Fyllingarröðin byggist á mældum tilraunaniðurstöðum og hefur verið staðfest með fræðilegum útreikningum. Eftir því sem höfuðskammtatalan, n, hækkar, stækkar svigrúmið og rafeindirnar verja meiri tíma lengra frá kjarnanum. Þar af leiðandi er aðdráttaraflið að kjarnanum veikara og orkan sem tengist svigrúminu er meiri (minna stöðug). En þetta eru ekki einu áhrifin sem þarf að taka með í reikninginn. Innan hvers hvolfs, eftir því sem gildið á l hækkar, smjúga rafeindirnar síður inn (sem þýðir að minni rafeindaþéttleiki finnst nálægt kjarnanum), í röðinni s > p > d > f. Rafeindir sem eru nær

kjarnanum hrinda lítillega frá sér rafeindum sem eru utar. Þetta vegur lítillega upp á móti ríkjandi aðdráttarafli milli rafeinda og kjarna (munum að allar rafeindir hafa −1 hleðslu, en kjarnar hafa + Z hleðslu). Þetta fyrirbæri kallast skygging og verður rætt nánar í næsta kafla. Rafeindir í svigrúmum sem verða fyrir meiri skyggingu eru minna stöðugar og hafa því meiri orku. Fyrir lítil svigrúm (1s til 3p) er orkuaukningin vegna n mun meiri en aukningin vegna l. Fyrir stærri svigrúm eru þessar tvær tilhneigingar hins vegar sambærilegar og ekki er hægt að spá fyrir um þær á einfaldan hátt. Við munum ræða aðferðir til að muna þessa röð.

Uppröðun rafeinda í svigrúmum frumeindar kallast rafeindaskipan frumeindarinnar. Við lýsum rafeindaskipan með tákni sem inniheldur þrenns konar upplýsingar (mynd 6.25):

1. Númer hvolfsins (höfuðskammtatalan, n),
2. Bókstafurinn sem tilgreinir gerð svigrúmsins (undirhvolfið, l), og
3. Háletruð tala sem tilgreinir fjölda rafeinda í því tiltekna undirhvolfi.

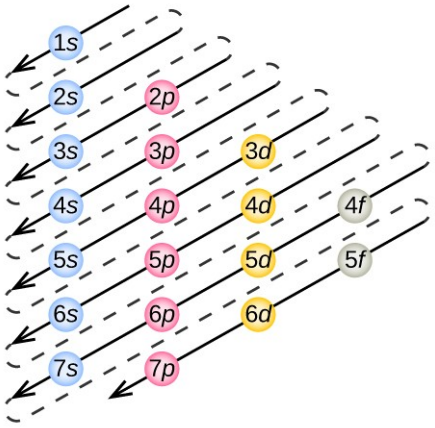
Til dæmis gefur ritháttur inn $2p^4$ (lesið „tvö-p-fjögur“) til kynna fjórar rafeindir í p-undirhvolfi (l = 1) með höfuðskammtatöluna n = 2. Ritháttur inn $3d^8$ (lesið „þrjú-d-átta“) gefur til kynna átta rafeindir í d-undirhvolfi (l = 2) hvolfsins þar sem n = 3.



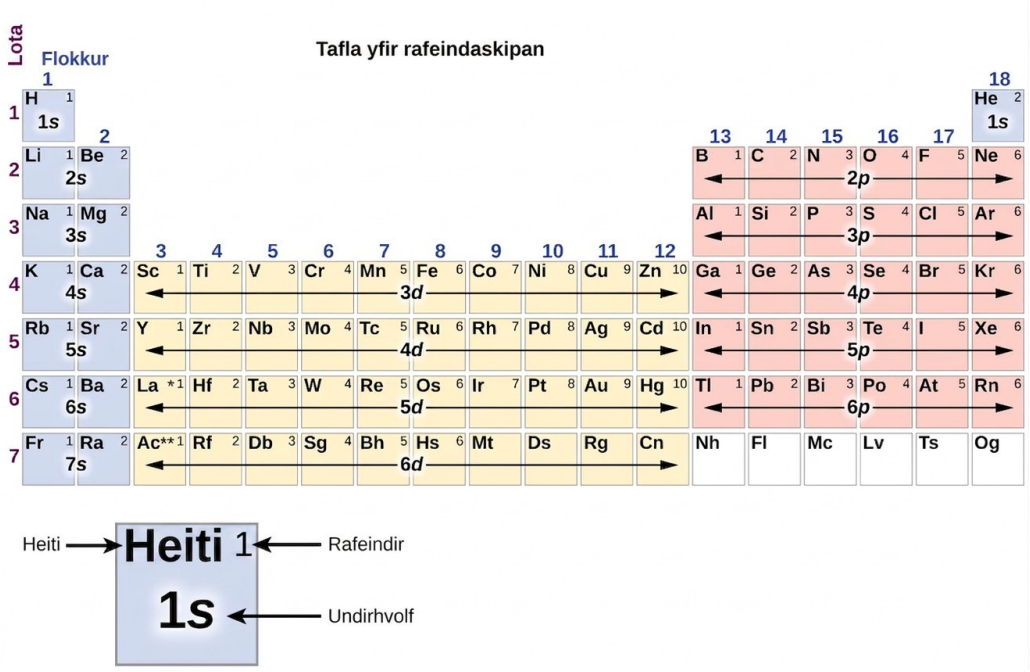
Mynd 6.25 Skýringarmynd af rafeindaskipan tilgreinir undirhvolfið (gildi n og l, ásamt bókstafstákni) og fjölda rafeinda í hávísi.

Uppbyggingarreglan

Til að ákvarða rafeindaskipan tiltekinnar frumeindar getum við byggt rafeindaskipanina upp í röð sætistalna. Við byrjum á vetni og förum áfram yfir lotur lotukerfisins, bætum einni róteind í senn við kjarnann og einni rafeind í viðeigandi undirhvolf þar til við höfum lýst rafeindaskipan allra frumefnanna. Þessi aðferð kallast uppbyggingarreglan, dregin af þýska orðinu Aufbau („að byggja upp“). Hver ný rafeind fer í það undirhvolf sem hefur lægstu tiltæku orkuna, í samræmi við uppbyggingarröðina.

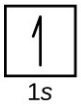


Mynd 6.26 Þessi skýringarmynd sýnir orkuröð frumeindasvigrúma og er gagnleg til að leiða út rafeindaskipan í grunnástandi.



Mynd 6.27 Þessi hluti lotukerfisins sýnir rafeindaskipan fyrir gildisundirhvolf frumeinda. Með því að „byggja upp“ frá vetni er hægt að nota þessa töflu til að ákvarða rafeindaskipan fyrir frumeindir flestra frumefna í lotukerfinu. (Rafeindaskipan lantaníða og aktiníða er ekki spáð nákvæmlega fyrir um með þessari einföldu nálgun. Sjá mynd 6.29.)

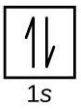
Við setjum nú fram rafeindaskipan í grunnástandi og svigrúmamynd fyrir valdar frumeindir í fyrstu og annarri lotu lotukerfisins. Svigrúmamyndir eru myndrænar framsetningar á rafeindaskipan sem sýna einstök svigrúm og pörun rafeinda. Við byrjum á einni vetnisfrumeind (sætistala 1), sem samanstendur af einni róteind og einni rafeind. Með vísun í mynd 6.26 eða mynd 6.27 mætti búast við að finna rafeindina í 1s-svigrúminu. Samkvæmt venju er gildið m_s = +1/2 venjulega fyllt fyrst. Rafeindaskipan vetnis og svigrúmamynd þess eru: $m_s = +\frac{1}{2}$

H $1s^1$ 

Á eftir vetni kemur eðalgasið helín, sem hefur sætistöluna 2. Helínfrumeindin inniheldur tvær róteindir og tvær rafeindir. Fyrri rafeindin hefur sömu fjórar skammtatölur og rafeind vetnisfrumeindarinnar (n = 1, l = 0, m_l = 0, m_s = +1/2). Seinni rafeindin fer einnig í 1s-svigrúmið og fyllir það. Hún hefur sömu skammtatölur fyrir n, l og m_l, en verður að hafa andstæða spunaskammtatölu, m_s = −1/2. Þetta er í samræmi við einsetulögmál Paulis: Engar tvær rafeindir í sömu frumeind geta haft nákvæmlega sama mengi allra fjögurra skammtatalnanna.

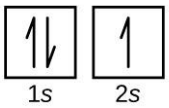
$$m_s = +\frac{1}{2}$$

$$m_s = -\frac{1}{2}.$$

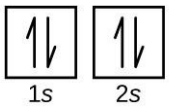
He $1s^2$ 

Hvolfið n = 1 er að fullu fyllt í helínfrumeind.

Næsta frumeind er alkalímálmurinn litín með sætistöluna 3. Fyrstu tvær rafeindirnar í litíni fylla 1s-svigrúmið og hafa sama mengi fjögurra skammtatalna og rafeindirnar tvær í helíni. Eftirstandandi rafeind verður að fara í svigrúmið með næstlægstu orkuna, 2s-svigrúmið (mynd 6.26 eða mynd 6.27). Þannig eru rafeindaskipan og svigrúmamynd litíns:

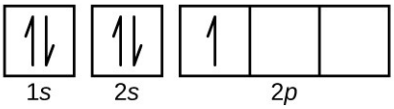
Li $1s^2 2s^1$ 

Frumeind jarðalkalímálmsins beryllíns, með sætistöluna 4, inniheldur fjórar róteindir í kjarnanum og fjórar rafeindir umhverfis kjarnann. Fjórða rafeindin fyllir það rými sem eftir er í 2s-svigrúminu.

Be $1s^2 2s^2$ 

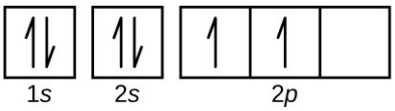
Frumeind bórs (sætistala 5) inniheldur fimm rafeindir. n = 1 hvolfið er fyllt með tveimur rafeindum og þrjár rafeindir fara í n = 2 hvolfið. Þar sem hvert s-undirhvolf getur aðeins innihaldið tvær rafeindir verður fimmta rafeindin að fara á næsta orkuþrep, sem er 2p-svigrúm. Til eru þrjú jafnorku 2p-svigrúm (m_l = −1, 0, +1), og rafeindin getur farið í hvert þeirra. Þegar svigrúmamyndir eru teiknaðar setjum við inn tóma kassa til að sýna öll tóm svigrúm í sama undirhvolfi.

B $1s^2 2s^2 2p^1$



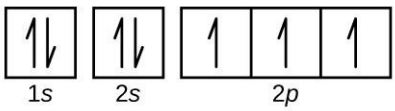
Kolefni (sætistala 6) hefur sex rafeindir. Fjórar þeirra fylla 1s- og 2s-svigrúmin. Eftirstandandi tvær rafeindir fara í 2p-undirhvolfið. Nú er hægt að velja milli þess að fylla eitt 2p-svigrúm og para rafeindirnar eða að hafa þær óparaðar í tveimur mismunandi en jafnorku p-svigrúmum. Svigrúmin fyllast samkvæmt reglu Hunds: lægsta orka fyrir frumeind með rafeindir í mengi jafnorkusvigrúma fæst þegar fjöldi óparaðra rafeinda er hámarkaður.

C $1s^2 2s^2 2p^2$

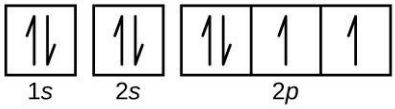


Köfnunarefni (sætistala 7) fyllir 1s- og 2s-undirhvolfin og hefur eina rafeind í hverju þriggja 2p-svigrúmanna, í samræmi við reglu Hunds. Þessar þrjár rafeindir hafa óparaðan spuna. Súrefni (sætistala 8) hefur rafeindapar í einu 2p-svigrúmi (rafeindirnar hafa andstæðan spuna) og eina rafeind í hvoru hinna tveggja. Flúor (sætistala 9) hefur aðeins eitt 2p-svigrúm með óparaða rafeind. Allar rafeindirnar í eðalgasinu neoni (sætistala 10) eru paraðar og öll svigrúmin í n = 1 og n = 2 hvolfunum eru fyllt.

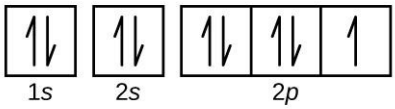
N $1s^2 2s^2 2p^3$



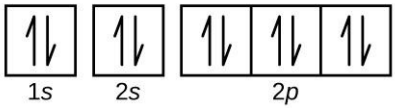
O $1s^2 2s^2 2p^4$



F $1s^2 2s^2 2p^5$



Ne $1s^2 2s^2 2p^6$



Alkalímálmurinn natrín (sætistala 11) hefur einni rafeind meira en neonfrumeindin. Þessi rafeind fer í lægsta tiltæka undirhvolfið, 3s-svigrúmið, sem gefur rafeindaskipanina $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$. Rafeindirnar sem eru í svigrúmum ysta hvolfsins (hæsta gildið á n) kallast gildisrafeindir, en rafeindir í innri hvolfum kallast kjarnarafeindir (mynd 6.28). Þar sem hvolf kjarnarafeinda samsvara rafeindaskipan eðalgasa getum við stytt rafeindaskipan með því að skrifa tákn viðeigandi eðalgass í hornklofa.



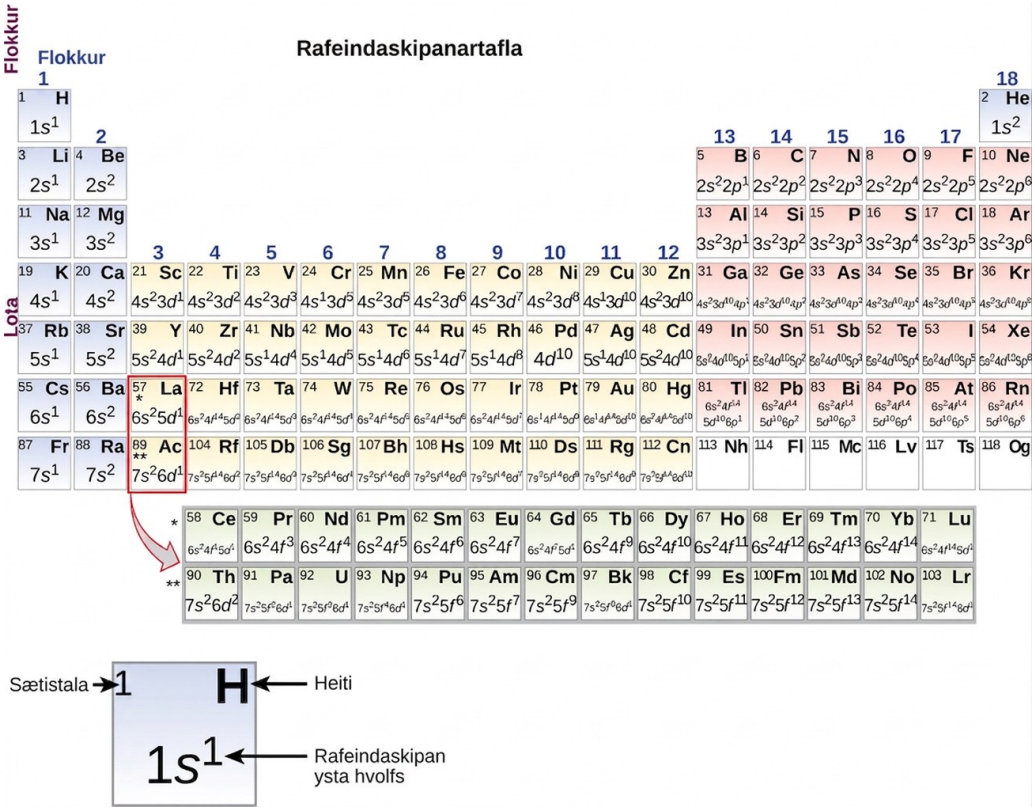
Mynd 6.28 Stytt rafeindaskipan (til hægri) skiptir út kjarnarafeindunum fyrir tákn þess eðalgass sem hefur rafeindaskipan sem samsvarar kjarnarafeindaskipan hins frumefnisins.

Á sama hátt má tákna stytta rafeindaskipan litíns sem [He]2s¹, þar sem [He] stendur fyrir rafeindaskipan helínfrumeindarinnar, sem er nákvæmlega eins og fyllt innra hvolf litíns. Þessi ritháttur leggur áherslu á líkindin milli rafeindaskipanar litíns og natríns. Báðar frumeindirnar, sem tilheyra alkalímálmum, hafa aðeins eina rafeind í s-undirhvolfi gildishvolfsins utan við fyllt mengi innri hvolfa.

$$\text{Li: } [\text{He}]2s^1$$
$$\text{Na: } [\text{Ne}]3s^1$$

Jarðalkalímálmurinn magnesín (sætistala 12), með 12 rafeindir í rafeindaskipaninni [Ne]3s², er hliðstæður fjölskyldumeðlimi sínum beryllíni, [He]2s². Báðar frumeindirnar hafa fyllt s-undirhvolf utan við fyllt innri hvolf sín. Ál (sætistala 13), með 13 rafeindir og rafeindaskipanina [Ne]3s² 3p¹, er hliðstætt fjölskyldumeðlimi sínum bór, [He]2s² 2p¹.

Rafeindaskipan kísils (14 rafeindir), fosfórs (15 rafeindir), brennisteins (16 rafeindir), klórs (17 rafeindir) og argons (18 rafeindir) er hliðstæð rafeindaskipan ytri hvolfa samsvarandi fjölskyldumeðlima þeirra, kolefnis, köfnunarefnis, súrefnis, flúors og neons, að því undanskildu að höfuðskammtatala ytra hvolfs þyngri frumefnanna hefur hækkað um einn í n = 3. Mynd 6.29 sýnir rafeindaskipan lægstu orku, eða grunnástands, fyrir þessi frumefni sem og fyrir frumeindir allra þekktra frumefna.



Mynd 6.29 Þessi útgáfa af lotukerfinu sýnir rafeindaskipan ysta hvolfs hvers frumefnis. Takið eftir að niður hvern flokk er rafeindaskipanin oft svipuð.

Þegar við komum að næsta frumefni í lotukerfinu, alkalímálminum kalíni (sætistala 19), mætti búast við að byrjað væri að bæta rafeindum í 3d-undirhvolfið. Öll fyrirliggjandi efna- og eðlisfræðileg gögn benda hins vegar til þess að kalín líkist litíni og natríni og að næsta rafeind fari ekki í 3d-þrepið heldur í 4s-þrepið (mynd 6.29). Eins og áður hefur verið rætt hefur 3d-svigrúmið án geislahnúta hærri orku vegna þess að það smýgur síður inn að kjarnanum og er meira varið frá kjarnahleðslunni en 4s-svigrúmið.

Byrjað er á hliðarmálminum skandíni (sætistala 21) og viðbótarrafeindum er bætt í röð við 3d-undirhvolfið. Þetta undirhvolf fyllist með 10 rafeindum (munið að fyrir $l = 2$ [d-svigrúm] eru $2l + 1 = 5$ gildi á m_l, sem þýðir að fimm d-svigrúm hafa samanlagt rými fyrir 10 rafeindir). 4p-undirhvolfið fyllist næst. Takið eftir að í þremur röðum frumefna, skandíni (Sc) til kopars (Cu), yttríni (Y) til silfurs (Ag) og lantani (La) til gulls (Au), er alls 10 d-rafeindum bætt við $(n - 1)$d-undirhvolfið næst fyrir neðan ysta ns-undirhvolfið.

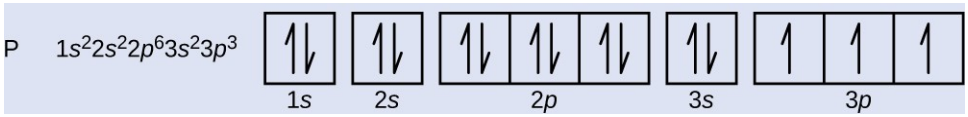
DÆMI 6.10

Skammtatölur og rafeindaskipan

Hver er rafeindaskipan og svigrúmamynd fosfórfrumeindar? Hverjar eru skammtatölurnar fjórar fyrir síðustu rafeindina sem bætt var við?

Lausn

Sætistala fosfórs er 15. Því inniheldur fosfórfrumeind 15 rafeindir. Orkuþrepin fyllast í röðinni 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s,... Rafeindirnar 15 í fosfórfrumeindinni fylla upp að 3p-svigrúmunum, sem innihalda þrjár rafeindir:



Síðasta rafeindin sem bætt er við er 3p-rafeind. Þess vegna er n = 3 og, fyrir p-svigrúm, l = 1. Gildið á m_l gæti verið −1, 0 eða +1. p-svigrúmin þrjú eru jafnorkusvigrúm, þannig að hvert þessara m_l-gilda er rétt. Fyrir óparaðar rafeindir er venjan að úthluta gildinu +1/2 fyrir spunaskammtatöluna; því er $m_s = +1/2$.

$$+\frac{1}{2}$$

$$m_s = +\frac{1}{2}.$$

Prófaðu þig

Greindu frumeindirnar út frá eftirfarandi rafeindaskipan:

(a) $[Ar]4s^2 3d^5$

(b) $[Kr]5s^2 4d^{10} 5p^6$

SVAR:

(a) Mn (b) Xe

Lotukerfið getur verið öflugt verkfæri til að spá fyrir um rafeindaskipan frumefnis. Hins vegar finnum við undantekningar frá þeirri röð sem svigrúm fyllast í, eins og sýnt er á mynd 6.26 eða mynd 6.27. Til dæmis er rafeindaskipan hliðarmálmanna króms (Cr; sætistala 24) og kopars (Cu; sætistala 29), meðal annarra, ekki sú sem við myndum búast við. Almennt fela slíkar undantekningar í sér undirhvolf með mjög svipaða orku, og lítil áhrif geta breytt fyllingarröðinni.

Í tilfelli Cr og Cu kemur í ljós að hálffyllt og fullfyllt undirhvolf virðast hafa aukinn stöðugleika. Stöðugleikinn er nægur til þess að rafeind færist úr 4s-svigrúminu yfir í 3d-svigrúmið til að mynda hálffyllt 3d-undirhvolf í Cr eða fullfyllt 3d-undirhvolf í Cu. Aðrar undantekningar koma einnig fyrir. Til dæmis er spáð að níóbín (Nb, sætistala 41) hafi rafeindaskipanina $[Kr]5s^2\ 4d^3$. Tilraunir sýna hins vegar að rafeindaskipan þess í grunnástandi er $[Kr]5s^1\ 4d^4$.

Rafeindaskipan og lotukerfið

Eins og áður hefur komið fram raðar lotukerfið frumeindum eftir vaxandi sætistölu þannig að frumefni með sömu efnaeiginleika endurtaka sig með reglulegu millibili. Þegar rafeindaskipan þeirra er bætt við töfluna (mynd 6.29) sjáum við einnig reglubundna

endurtekningu á svipaðri rafeindaskipan í ystu hvolfum þessara frumefna. Þar sem gildisrafeindir eru í ystu hvolfum frumeindar gegna þær mikilvægasta hlutverkinu í efnahvörfum. Ystu rafeindirnar hafa mesta orku allra rafeinda í frumeindinni og eiga auðveldara með að tapast eða deilast en kjarnarafeindirnar. Gildisrafeindir eru einnig ráðandi þáttur í sumum eðliseiginleikum frumefnanna.

Frumefni í sama flokki (eða dálki) hafa sama fjölda gildisrafeinda; alkalímálmarnir litín og natrín hafa aðeins eina gildisrafeind hvor, jarðalkalímálmarnir beryllín og magnesín hafa tvær hvor og halógenin flúor og klór hafa sjö gildisrafeindir hvert. Líkindin í efnaeiginleikum frumefna í sama flokki stafa af því að þau hafa sama fjölda gildisrafeinda. Það er tap, viðtaka eða deiling gildisrafeinda sem ræður því hvernig frumefni hvarfast.

Mikilvægt er að muna að lotukerfið var þróað á grundvelli efnafræðilegrar hegðunar frumefnanna, löngu áður en nokkur hugmynd um frumeindabyggingu þeirra kom fram. Nú getum við skilið hvers vegna lotukerfið er uppsett eins og það er — uppsetningin setur frumefni sem hafa sama fjölda gildisrafeinda í sama flokk. Þessi uppsetning er áréttuð á mynd 6.29, sem sýnir á formi lotukerfis rafeindaskipan síðasta undirhvolfsins sem fyllist samkvæmt uppbyggingarreglunni. Lituðu hlutarnir á mynd 6.29 sýna þrjá flokka frumefna sem flokkuð eru eftir þeim svigrúmum sem verið er að fylla: aðalflokksfrumefni, hliðarmálma og innri hliðarmálma. Þessar flokkanir ákvarða hvaða svigrúm teljast til gildishvolfsins, eða svigrúma á hæsta orkuþrepi frumeindar.

1. **Aðalflokksfrumefni (stundum kölluð dæmigerð frumefni) eru þau þar sem síðasta rafeindin sem bætist við fer í s- eða p-svigrúm í ysta hvolfi, sýnd með bláu og rauðu á mynd 6.29. Þessi flokkur nær yfir öll málmleysingjaefnin, auk margra málma og hálfmálma. Gildisrafeindir aðalflokksfrumefna eru þær sem hafa hæsta n-gildið. Til dæmis hefur gallín (Ga, sætistala 31) rafeindaskipanina $[Ar]4s^2\ 3d^{10}\ 4p^1$, sem inniheldur þrjár gildisrafeindir. Fullfylltu d-svigrúmin teljast til kjarnarafeinda, ekki gildisrafeinda.**
2. **Hliðarfrumefni eða hliðarmálmar eru málmar þar sem síðasta rafeindin sem bætist við fer í d-svigrúm. Gildisrafeindirnar, það er rafeindirnar sem bætast við eftir síðustu rafeindaskipan eðalgass, innihalda ns- og (n − 1)d-rafeindir. Opinber skilgreining IUPAC á hliðarmálmum tilgreinir frumefni með hlutfyllt d-svigrúm. Því eru frumefni með fullfyllt d-svigrúm (Zn, Cd, Hg, auk Cu, Ag og Au á mynd 6.29) tæknilega séð ekki hliðarmálmar. Hugtakið er þó oft notað um alla d-blokkina (lituð gul á mynd 6.29), og við notum það þannig í þessari kennslubók.**
3. **Innri hliðarmálmar eru málmar þar sem síðasta rafeindin sem bætist við fer í f-svigrúm. Þeir eru sýndir með grænu á mynd 6.29. Gildishvolf innri hliðarmálma samanstanda af (n − 2)f-, (n − 1)d- og ns-undirhvolfum. Það eru tvær raðir innri hliðarmálma:**
   a. Lantaníðröðin: lantan (La) til lútetíns (Lu)
   b. Aktiníðröðin: aktín (Ac) til lárensíns (Lr)

Lantan og aktín eru tekin með og notuð til að nefna raðirnar vegna líkinda þeirra við aðra meðlimi raðarinnar, þó að þau séu hliðarmálmar án f-rafeinda.

Rafeindaskipan jóna

Jónir myndast þegar frumeindir bæta við sig eða tapa rafeindum. Katjón (jákvætt hlaðin jón) myndast þegar ein eða fleiri rafeindir eru fjarlægðar frá upprunalegri frumeind. Fyrir aðalflokksfrumefni eru þær rafeindir sem síðast var bætt við þær fyrstu sem eru fjarlægðar. Fyrir hliðarmálma og innri hliðarmálma er hins vegar auðveldara að fjarlægja rafeindir úr s-svigrúmi en úr d- eða f-svigrúmum. Því tapast ystu ns-rafeindirnar fyrst og síðan eru (n – 1)d- eða (n – 2)f-rafeindir fjarlægðar. Anjón (neikvætt hlaðin jón) myndast þegar ein eða fleiri rafeindir bætast við upprunalega frumeind.

DÆMI 6.11

Að spá fyrir um rafeindaskipan jóna

Hver er rafeindaskipan:

(a) Na^{+}

(b) P^{3-}

(c) Al^{2+}

(d) Fe^{2+}

(e) Sm^{3+}

Lausn

Fyrst skal skrifa upp rafeindaskipan fyrir hverja upprunalega frumeind. Við höfum valið að sýna fulla, óstutta rafeindaskipan til að veita nemendum sem þess óska meiri þjálfun, en einnig er ásættanlegt að skrá stutta rafeindaskipan með eðalgaskjarna.

Næst skal ákvarða hvort rafeind bætist við eða tapist. Munum að rafeindir eru neikvætt hlaðnar, þannig að jónir með jákvæða hleðslu hafa tapað rafeind. Fyrir frumefni í aðalflokkum bætir síðasta svigrúmið við sig eða tapar rafeindinni. Fyrir hliðarmálma tapar síðasta s-svigrúmið rafeind á undan d-svigrúmunum.

(a) Na: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$. Natrínkatjón tapar einni rafeind, þannig að Na^{+}: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$.

(b) P: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^3$. Fosfórþríanjón fær þrjár rafeindir, þannig að P^{3-}: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$.

(c) Al: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^1$. Áltvíkatjón tapar tveimur rafeindum, þannig að Al^{2+}: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$.

Al^{2+}: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$.

(d) Fe: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^6$. Járn(II) tapar tveimur rafeindum og þar sem það er hliðarmálmur eru þær fjarlægðar úr 4s-svigrúminu: Fe^{2+}: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^6$.

(e) Sm: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6\ 6s^2\ 4f^6$. Samaríumþríkatjón tapar þremur rafeindum. Fyrstu tvær tapast úr 6s-svigrúminu og sú síðasta er fjarlægð úr 4f-svigrúminu: Sm^{3+}: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6\ 4f^5$.

Prófaðu þig

Hvaða jón með hleðsluna +2 hefur rafeindaskipanina 1

SVAR:

Tc^{2+}, Ru^{3+}

6.5 Lotubundnar breytingar á eiginleikum frumefna

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- lýsa og útskýra sýnilegar tilhneigingar í stærð frumeinda, jónunarorku og rafeindafíkn frumefna

Frumefni í flokkum (lóðréttum dálkum) lotukerfisins sýna svipaða efnafræðilega hegðun. Þessi líkindi stafa af því að frumefnin í hverjum flokki hafa sama fjölda gildisrafeinda og sömu uppröðun þeirra á gildishvolfinu. Það koma þó einnig fram önnur mynstur í efnafræðilegum eiginleikum á lotukerfinu. Til dæmis eykst málmeðli frumeindanna eftir því sem farið er niður flokk. Súrefni, sem er efst í flokki 16 (6A), er litlaus lofttegund; um miðbik flokksins er selen hálfleiðandi fast efni; og neðst er pólóníum silfurgrátt fast efni sem leiðir rafmagn.

Þegar farið er yfir lotu frá vinstri til hægri bætist ein róteind við kjarnann og ein rafeind við gildishvolfið með hverju nýju frumefni. Þegar farið er niður eftir flokki frumefna helst fjöldi rafeinda á gildishvolfi stöðugur, en höfuðskammtatalan hækkar um einn í hvert sinn. Skilningur á rafeindaskipan frumefna gerir okkur kleift að skoða suma af þeim eiginleikum sem stjórna efnafræðilegri hegðun þeirra. Þessir eiginleikar breytast lotubundið eftir því sem rafeindaskipan frumefnanna breytist. Þeir eru (1) stærð (geisli) frumeinda og jóna, (2) jónunarorka og (3) rafeindafíkn.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Skoðaðu myndrænar framsetningar á þeirri lotubundnu tilhneigingu sem rædd er í þessum kafla (og mörgum fleirum). Með örfáum smellum geturðu búið til þrívíddarútgáfur af lotukerfinu sem sýna stærð frumeinda eða línurit af jónunarorku allra mældra frumefna.

Breytingar á samgildisgeisla

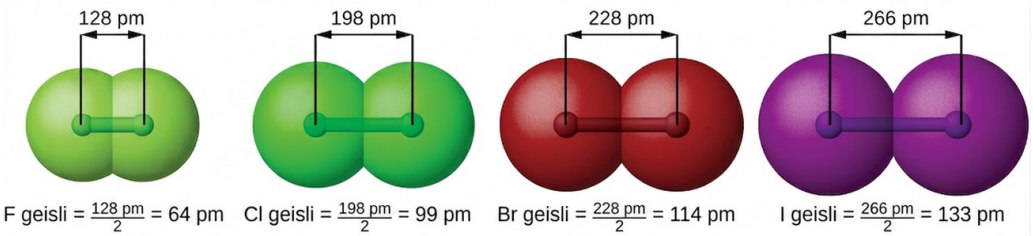
Skammtafræðilega myndin gerir það erfitt að ákvarða nákvæma stærð frumeindar. Hins vegar eru til nokkrar hagnýtar leiðir til að skilgreina geisla frumeinda og þar með ákvarða hlutfallslega stærð þeirra sem gefa nokkurn veginn svipuð gildi. Við munum nota samgildan geisla (mynd 6.30), sem skilgreinist sem helmingur fjarlægðarinnar milli kjarna tveggja eins frumeinda þegar þær eru tengdar með samgildu tengi (þessi mæling er möguleg vegna þess

að frumeindir í sameindum halda enn miklu af frumeindaeinkennum sínum). Við vitum að þegar farið er niður flokk hækkar höfuðskammtatalan, n, um einn fyrir hvert frumefni. Þannig bætast rafeindirnar við svæði sem er sífellt lengra frá kjarnanum. Þar af leiðandi hlýtur stærð frumeindarinnar (og samgildisgeisli hennar) að stækka eftir því sem fjarlægð ystu rafeindanna frá kjarnanum eykst. Þessi tilhneiging er sýnd fyrir samgilda geisla halógenanna í töflu 6.2 og á mynd 6.30. Tilhneiginguna fyrir allt lotukerfið má sjá á mynd 6.30.

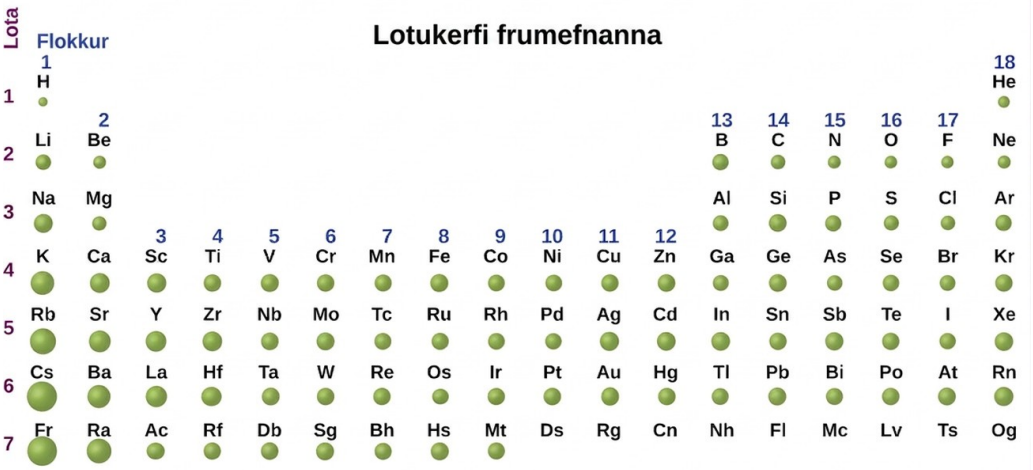
Samgildir geislar frumefna í halógenaflokknum

Tafla 6.2

Frumeind	Samgildisgeisli (pm)	Kjarnhleðsla
F	64	+9
Cl	99	+17
Br	114	+35
I	133	+53
At	148	+85

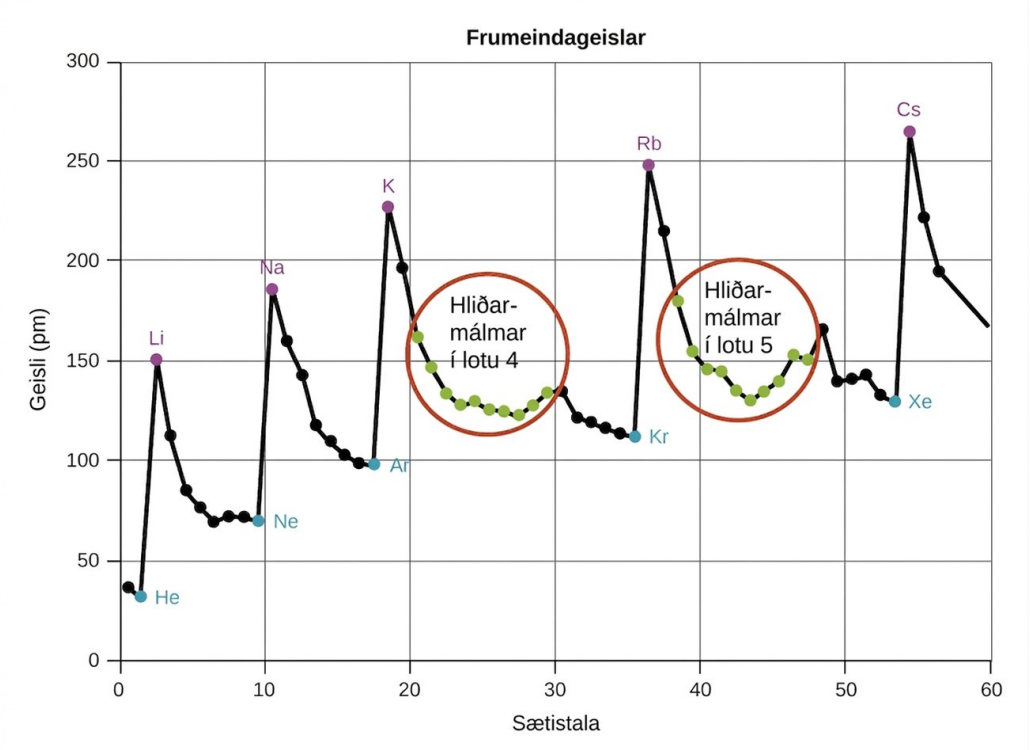


(a)



(b)

Mynd 6.30 (a) Geisli frumeindar skilgreinist sem helmingur fjarlægðarinnar milli kjarnanna í sameind sem samanstendur af tveimur eins frumeindum tengdum með samgildu tengi. Frumeindageisli halógena stækkar niður flokkinn eftir því sem n stækkar. (b) Samgildisgeislar frumefnanna eru sýndir í réttum hlutföllum. Almenn tilhneiging er sú að geislar stækka niður flokk og minnka þvert yfir lotu.



Mynd 6.31 Innan hverrar lotu er tilhneigingin sú að frumeindageisli minnkar eftir því sem Z stækkar; til dæmis frá K til Kr. Innan hvers flokks (t.d. alkalímálmarnir sem sýndir eru í fjólublá) er tilhneigingin sú að frumeindageisli stækkar eftir því sem Z stækkar.

Eins og sýnt er á mynd 6.31 kemur í ljós að þegar farið er þvert yfir lotu frá vinstri til hægri hefur hvert frumefni almennt minni samgildisgeisla en frumefnið á undan því. Þetta gæti virst skjóta skökku við þar sem það gefur til kynna að frumeindir með fleiri rafeindir hafi minni frumeindageisla. Þetta má skýra með hugtakinu virk kjarnhleðsla, Z_eff. Hér er átt við það tog sem kjarninn beitir á tiltekna rafeind, að teknu tilliti til allrar fráhrindingar milli rafeinda. Vetni hefur aðeins eina rafeind og því eru kjarnhleðslan (Z) og virka kjarnhleðslan (Z_eff) jafnar. Hjá öllum öðrum frumeindum skyggja innri rafeindirnar að hluta til á ytri rafeindirnar fyrir togi kjarnans, og þar af leiðandi:

$$Z_{\text{eff}} = Z - shielding$$

Skygging ræðst af líkunum á því að önnur rafeind sé á milli viðkomandi rafeindar og kjarnans, sem og af þeirri fráhrindingu frá öðrum rafeindum sem viðkomandi rafeind verður fyrir. Kjarnarafeindir eru mjög virkar við skyggingu, en rafeindir í sama gildishvolfi skýla hver annarri síður vel fyrir togi kjarnans. Þannig eykst Z um einn í hvert sinn sem farið er frá einu frumefni til þess næsta þvert yfir lotu, en skyggingin eykst aðeins lítillega. Þar af leiðandi stækkar Z_eff þegar farið er frá vinstri til hægri þvert yfir lotu. Sterkara tog (hærri virk kjarnhleðsla) sem rafeindir hægra megin í lotukerfinu verða fyrir dregur þær nær kjarnanum, sem gerir samgildisgeislana minni.

Eins og við má búast er því auðveldast að fjarlægja ystu rafeindirnar, eða gildisrafeindirnar, þar sem þær hafa mesta orku, njóta mestrar skyggingar og eru lengst frá kjarnanum. Sem almenn regla gildir að þegar aðalflokksfrumefni mynda katjónir, gera þau

það með því að tapa ns- eða np-rafeindunum sem bætt var við síðast í Aufbau-ferlinu. Hliðarmálmarnir tapa hins vegar ns-rafeindunum áður en þeir byrja að tapa (n – 1)d-rafeindunum, þrátt fyrir að ns-rafeindunum sé bætt við fyrst samkvæmt Aufbau-lögmálinu.

DÆMI 6.12

Röðun frumeindageisla

Spáðu fyrir um röð vaxandi samgildisgeisla fyrir Ge, Fl, Br og Kr.

Lausn

Geislinn stækkar þegar farið er niður flokk, þannig að Ge < Fl (Athugið: Fl er táknið fyrir fleróvín, frumefni 114, EKKI flúor). Geislinn minnkar þegar farið er yfir lotu, þannig að Kr < Br < Ge. Ef þessar tilhneigingar eru teknar saman fáum við Kr < Br < Ge < Fl.

Prófaðu þig

Nefndu dæmi um frumeind sem er minni en flúor.

SVAR:

Ne eða He

Breytileiki jónageisla

Jónageisli er sá mælikvarði sem notaður er til að lýsa stærð jónar. Katjón hefur alltaf færri rafeindir og sama fjölda róteinda og upprunalega frumeindin. Hún er því minni en frumeindin sem hún er mynduð úr (mynd 6.32). Til dæmis er samgildisgeisli áls ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^1$) 118 pm, en jónageisli Al^{3+} ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6$) er 68 pm. Þegar rafeindir eru fjarlægðar úr ysta gildishvolfinu finna eftirstandandi kjarnarafeindir í minni hvolfum fyrir meiri virkri kjarnhleðslu, Z_eff, vegna þess að skyggingin minnkar.



Mynd 6.32 Geisli katjónar er minni en upprunalegu frumeindarinnar (Al) vegna rafeindanna sem töpuðust; geisli anjónar er stærri en upprunalegu frumeindarinnar (S) vegna rafeindanna sem bættust við.

Katjónir með hærri hleðslu eru minni en katjónir með lægri hleðslu (t.d. hefur V^{2+} jónageislann 79 pm, en jónageisli V^{3+} er 64 pm). Þegar farið er niður flokka lotukerfisins kemur í ljós að katjónir frumefna sem koma hvert á eftir öðru og hafa sömu hleðslu hafa almennt stærri geisla, sem samsvarar hækkun höfuðskammtatölunnar, n.

Anjón (neikvæð jón) myndast þegar einni eða fleiri rafeindum er bætt við gildishvolf frumeindar. Þetta leiðir til meiri hrindingar milli rafeinda og lægra Z_eff á hverja rafeind. Bæði þessi áhrif, fjölgun rafeinda og lægra Z_eff, valda því að geisli anjónar verður stærri en geisli upprunalegu frumeindarinnar (mynd 6.32). Til dæmis hefur brennisteinsfrumeind ($[Ne]3s^2\ 3p^4$) samgildisgeislann 104 pm, en jónageisli súlfíðanjónarinnar ($[Ne]3s^2\ 3p^6$) er 170 pm.

Frumeindir og jónir sem hafa sömu rafeindaskipan eru sagðar vera samrafeindar. Dæmi um samrafeindar efniseindir eru N^{3-}, O^{2-}, F^{-}, Ne, Na^{+}, Mg^{2+} og Al^{3+} ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6$). Önnur samrafeindaröð er P^{3-}, S^{2-}, Cl^{-}, Ar, K^{+}, Ca^{2+} og Sc^{3+} ([Ne]$3s^2\ 3p^6$). Fyrir frumeindir eða jónir sem eru samrafeindar ræður fjöldi róteinda stærðinni. Því meiri sem kjarnhleðslan er, því minni er geislinn í samrafeindaröð jóna og frumeinda.

Breytileiki í jónunarorku

Sú orka sem þarf til að fjarlægja lausbundnustu rafeindina frá frumeind í gasfasa og grunnástandi kallast fyrsta jónunarorka hennar (IE_1). Fyrsta jónunarorka frumefnis, X, er sú orka sem þarf til að mynda katjón með hleðsluna +1:

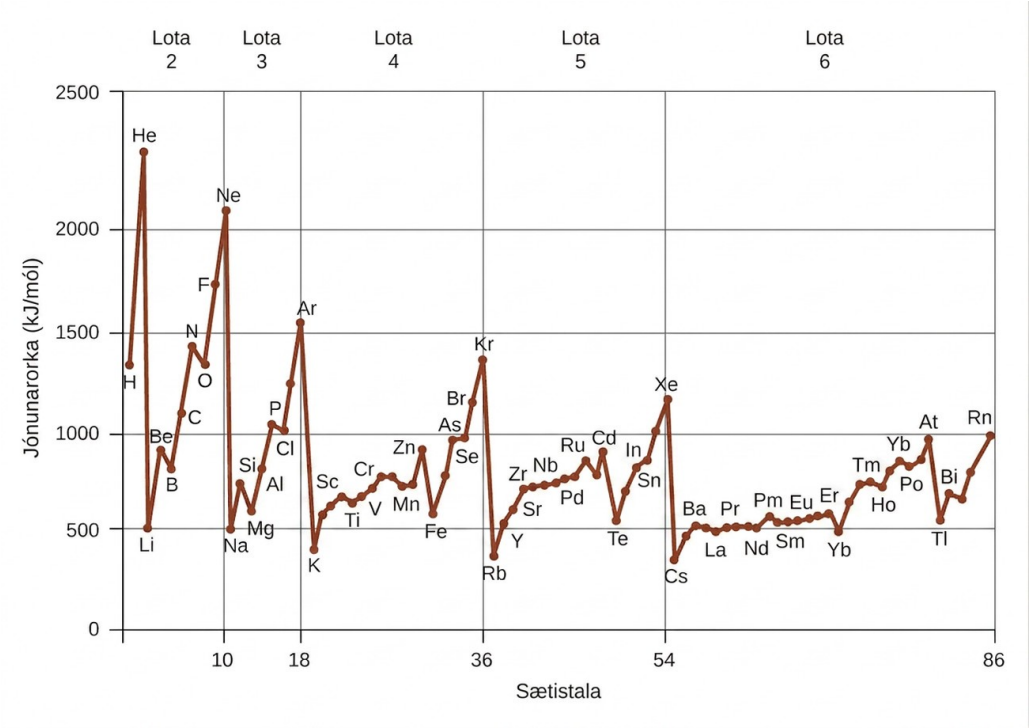
$$X(g) \rightarrow X^{+}(g) + e^{-}\ IE_1$$

Sú orka sem þarf til að fjarlægja næstlausbundnustu rafeindina kallast önnur jónunarorka (IE_2).

$$X^{+}(g) \rightarrow X^{2+}(g) + e^{-}\ IE_2$$

Orkan sem þarf til að fjarlægja þriðju rafeindina er þriðja jónunarorkan, og svo framvegis. Það þarf alltaf orku til að fjarlægja rafeindir frá frumeindum eða jónum, þannig að jónunarferli eru innvermin og gildi jónunarorku eru alltaf jákvæð. Hjá stærri frumeindum er lausbundnasta rafeindin lengra frá kjarnanum og því auðveldara að fjarlægja hana. Þar af leiðandi ætti jónunarorkan að minnka eftir því sem stærðin (frumeindageislinn) eykst. Ef við tengjum þessa röksemdafærslu við það sem við höfum nýlega lært um geisla, mætti búast við að fyrsta jónunarorka minnki niður flokk og aukist þvert yfir lotu.

Mynd 6.33 sýnir samband fyrstu jónunarorku og sætistölu nokkurra frumefna. Gildi fyrstu jónunarorku frumefnanna eru gefin upp á mynd 6.34. Innan lotu eykst IE_1 almennt með vaxandi Z. Niður eftir flokki minnkar gildi IE_1 almennt með vaxandi Z. Það eru þó nokkur kerfisbundin frávik frá þessari tilhneigingu. Taktu eftir að jónunarorka bórs (sætistala 5) er minni en beryllíums (sætistala 4) þrátt fyrir að kjarnhleðsla bórs sé stærri sem nemur einni róteind. Þetta má skýra með því að orka undirhvolfanna eykst eftir því sem l stækkar, vegna inngengni og skyggingar (eins og rætt var áður í þessum kafla). Innan hvers hvolfs hafa s-rafeindir lægri orku en p-rafeindir. Þetta þýðir að erfiðara er að fjarlægja s-rafeind frá frumeind en p-rafeind á sama hvolfi. Rafeindin sem er fjarlægð við jónun beryllíums ([He]$2s^2$) er s-rafeind, en rafeindin sem er fjarlægð við jónun bórs ([He]$2s^2\ 2p^1$) er p-rafeind; þetta leiðir til lægri fyrstu jónunarorku fyrir bór, þrátt fyrir að kjarnhleðsla þess sé stærri sem nemur einni róteind. Þannig sjáum við lítið frávik frá spáðri tilhneigingu í hvert sinn sem nýtt undirhvolf byrjar.



Mynd 6.33 Fyrsta jónunarorka frumefnanna í fyrstu sex lotunum er teiknuð upp á móti sætistölu þeirra.

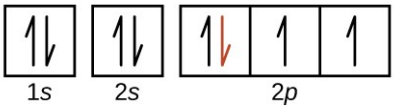
Fyrstu jónunarorkur nokkurra frumefna (kJ/mól)

Lota \ Flokkur	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H 1310																	He 2370
2	Li 520	Be 900											B 800	C 1090	N 1400	O 1310	F 1680	Ne 2080
3	Na 490	Mg 730											Al 580	Si 780	P 1060	S 1000	Cl 1250	Ar 1520
4	K 420	Ca 590	Sc 630	Ti 660	V 650	Cr 660	Mn 710	Fe 760	Co 760	Ni 730	Cu 740	Zn 910	Ga 580	Ge 780	As 960	Se 950	Br 1140	Kr 1350
5	Rb 400	Sr 550	Y 620	Zr 660	Nb 670	Mo 680	Tc 700	Ru 710	Rh 720	Pd 800	Ag 730	Cd 870	In 560	Sn 700	Sb 830	Te 870	I 1010	Xe 1170
6	Cs 380	Ba 500	La 540	Hf 540	Ta 760	W 770	Re 760	Os 840	Ir 890	Pt 870	Au 890	Hg 1000	Tl 590	Pb 710	Bi 800	Po 810	At . . .	Rn 1030
7	Fr . . .	Ra 510																

Þessi útgáfa af lotukerfinu sýnir fyrstu jónunarorku (IE^1), í kJ/mól, fyrir valin frumefni.

Önnur frávik koma fram þegar svigrúm verða meira en hálffyllt. Fyrsta jónunarorka súrefnis er aðeins minni en köfnunarefnis, þrátt fyrir þá tilhneigingu að gildi IE_1 hækki yfir lotuna. Ef litið er á svigrúmamynd súrefnis má sjá að það að fjarlægja eina rafeind eyðir rafeindahrindingu sem stafar af pörun rafeindanna í 2p-svigrúminu og skilar hálffylltu svigrúmi, sem er orkulega hagstætt. Hliðstæðar breytingar eiga sér stað í næstu lotum á eftir.

O $1s^2 2s^2 2p^4$



Erfiðara er að fjarlægja rafeind frá katjón en frá hlutlausri frumeind vegna meiri rafstöðuaðdráttar að katjóninni. Sömuleiðis er erfiðara að fjarlægja rafeind frá katjón með hærri jákvæða hleðslu en frá jón með lægri hleðslu. Þannig hækkar jónunarorkan alltaf með hverri rafeind sem fjarlægð er frá sama frumefni. Eins og sjá má í töflu 6.3, verður mikil aukning á jónunarorku fyrir hvert frumefni. Þetta stökk samsvarar því að fjarlægja kjarnarafeindir, sem er erfiðara að fjarlægja en gildisrafeindir. Til dæmis hafa bæði Sc og Ga þrjár gildisrafeindir, þannig að hröð aukning á jónunarorku á sér stað eftir þriðju jónunina.
Jónunarorka í röð fyrir valin frumefni (kJ/mól)

Tafla 6.3

Frumefni	IE_1	IE_2	IE_3	IE_4	IE_5	IE_6	IE_7
K	418.8	3051.8	4419.6	5876.9	7975.5	9590.6	11343
Ca	589.8	1145.4	4912.4	6490.6	8153.0	10495.7	12272.9
Sc	633.1	1235.0	2388.7	7090.6	8842.9	10679.0	13315.0
Ga	578.8	1979.4	2964.6	6180	8298.7	10873.9	13594.8
Ge	762.2	1537.5	3302.1	4410.6	9021.4	Ekki tiltækt	Ekki tiltækt
As	944.5	1793.6	2735.5	4836.8	6042.9	12311.5	Ekki tiltækt

DÆMI 6.13

Röðun jónunarorku

Spáðu fyrir um röð vaxandi orku fyrir eftirfarandi ferli: IE_1 fyrir Al, IE_1 fyrir In, IE_2 fyrir Na og IE_3 fyrir Al.

Lausn

Að fjarlægja $5p^1$-rafeindina frá In er auðveldara en að fjarlægja $3p^1$-rafeindina frá Al vegna þess að hærra n-svigrúmið er lengra frá kjarnanum, þannig að $IE_1(In) < IE_1(Al)$. Að fjarlægja þriðju rafeindina við jónun frá Al ($Al^{2+} \longrightarrow Al^{3+} + e^-$) krefst meiri orku þar sem katjónin Al^{2+} togar fastar í rafeindina en hlutlausa Al-frumeindin, þannig að $IE_1(Al) < IE_3(Al)$. Önnur jónunarorka natríums fjarlægir innri rafeind, sem krefst mun meiri orku en að fjarlægja gildisrafeindir. Þegar þetta er tekið saman fæst: $IE_1(In) < IE_1(Al) < IE_3(Al) < IE_2(Na)$.

Al: $\left(Al^{2+} \rightarrow Al^{3+} + e^-\right)$

Prófaðu þig

Hvað hefur lægsta gildið fyrir IE_1: O, Po, Pb eða Ba?

SVAR:

Ba

Breytingar á rafeindafíkn

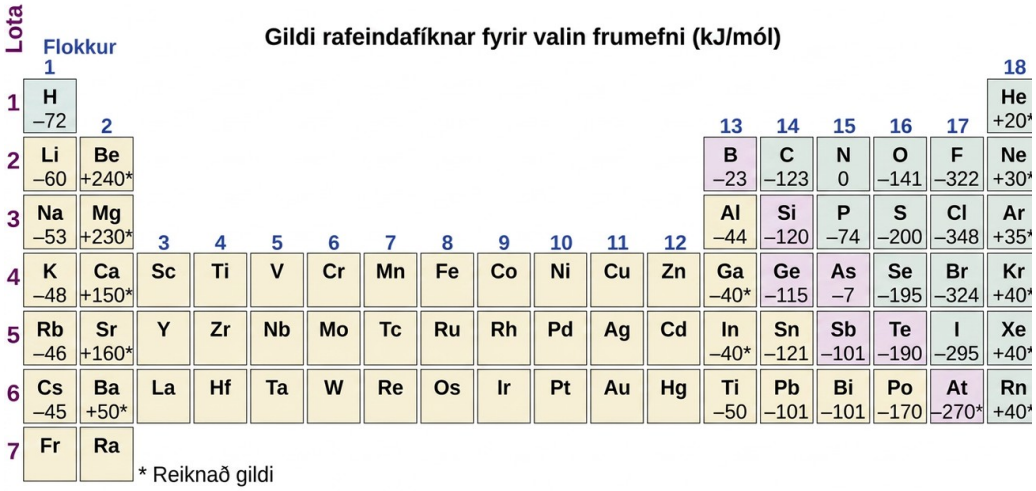
Rafeindafíkn (EA) er sú orkubreyting sem verður þegar rafeind er bætt við frumeind á gasformi til að mynda anjón (neikvæða jón).

$$X(g) + e^- \rightarrow X^-(g) EA_1$$

Þetta ferli getur verið annaðhvort innvermið eða útvermið, allt eftir því um hvaða frumefni ræðir. Rafeindafíkn nokkurra frumefna er sýnd á mynd 6.35. Sjá má að mörg þessara frumefna hafa neikvæð gildi rafeindafíknar, sem þýðir að orka losnar þegar frumeindin á gasformi tekur við rafeind. Fyrir sum frumefni þarf hins vegar orku til að frumeindin verði neikvætt hlaðin og er gildi rafeindafíknar þeirra þá jákvætt. Rétt eins og á við um jónunarorku tengjast síðari gildi rafeindafíknar því að mynda jónir með meiri hleðslu. Önnur rafeindafíkn er sú orka sem tengist því að bæta rafeind við anjón til að mynda –2 jón, og svo framvegis.

Eins og við má búast verður auðveldara að bæta rafeind við þegar virk kjarnhleðsla frumeindanna í röð eykst. Við sjáum að þegar farið er frá vinstri til hægri þvert yfir lotu hafa gildi rafeindafíknar tilhneigingu til að verða neikvæðari. Þau frávik sem koma fram hjá frumefnum í flokki 2 (2A), flokki 15 (5A) og flokki 18 (8A) má skilja út frá rafeindaskipan þessara flokka. Eðalgastegundirnar í flokki 18 (8A) hafa fullskipað hvolf og því þarf að bæta nýju rafeindinni við hærra n-orkuþrep, sem er erfiðara. Flokkur 2 (2A) hefur fullsetið ns-undirhvolf, þannig að næsta rafeind sem bætist við fer í hærra orkuþrepið np og því er mælda gildi rafeindafíknarinnar ekki í samræmi við spáða tilhneigingu. Loks hefur flokkur 15 (5A) hálffyllt np-undirhvolf og næstu rafeind verður að para við þá np-rafeind sem fyrir er. Í öllum þessum tilvikum truflar upphaflegur stöðugleiki rafeindaskipanarinnar tilhneigingu rafeindafíknarinnar.

Einnig mætti búast við því að frumeindin efst í hverjum flokki hefði neikvæðustu rafeindafíknina; fyrsta jónunarorka þeirra bendir til þess að þessar frumeindir hafi stærstu virku kjarnhleðsluna. Þegar farið er niður flokk má hins vegar sjá að annað frumefnið í flokknum hefur oftast neikvæðustu rafeindafíknina. Þetta má rekja til þess hve n = 2 hvolfið er lítið og þeirrar miklu fráhrindingar milli rafeinda sem af því hlýst. Til dæmis hefur klór, með rafeindafíknina –348 kJ/mól, hæsta gildi allra frumefna í lotukerfinu. Rafeindafíkn flúors er –322 kJ/mól. Þegar rafeind er bætt við flúorfrumeind til að mynda flúoríðanjón (F^-) er rafeindinni bætt við n = 2 hvolfið. Kjarninn togar í rafeindina, en það er einnig veruleg fráhrinding frá hinum rafeindunum sem þegar eru til staðar í þessu litla gildishvolfi. Klórfrumeindin hefur sömu rafeindaskipan í gildishvolfinu, en þar sem nýja rafeindin fer í n = 3 hvolfið tekur hún mun stærra rými og fráhrinding milli rafeinda minnkar. Nýja rafeindin verður ekki fyrir jafn mikilli fráhrindingu og klórfrumeindin tekur auðveldar við viðbótarrafeind, sem leiðir til neikvæðari rafeindafíknar.



Mynd 6.35 Þessi útgáfa af lotukerfinu sýnir gildi rafeindafíknar (í kJ/mól) fyrir valin frumefni.

Þeir eiginleikar sem fjallað er um í þessum kafla (stærð frumeinda og jóna, virk kjarnhleðsla, jónunarorkur og rafeindafíknir) eru lykilatriði til að skilja efnafræðilega hvarfgirni. Vegna þess að flúor hefur orkulega hagstæða rafeindafíkn (EA) og mikinn orkuþröskuld fyrir jónun (IE) er til dæmis mun auðveldara að mynda flúoranjónir en katjónir. Málmeiginleikar, þar á meðal rafleiðni og mótanleiki (getan til að mótast í þynnur), byggjast á því að hafa rafeindir sem auðvelt er að fjarlægja. Þess vegna eykst málmeðli þegar farið er niður flokk og minnkar þegar farið er yfir lotu, í samræmi við sömu tilhneigingu og sést fyrir stærð frumeinda, þar sem auðveldara er að fjarlægja rafeind sem er lengra frá kjarnanum.

Lykilhugtök

sveifluvídd
: stærð þeirrar færslu sem bylgja veldur

frumeindasvigrúm
: stærðfræðilegt fall sem lýsir hegðun rafeindar í frumeind (einnig kallað bylgjufall)

uppbyggingarreglan
: aðferð þar sem rafeindaskipan frumefna er ákvörðuð með því að „byggja“ þau upp í röð eftir sætistölum, þar sem einni róteind er bætt við kjarnann og einni rafeind í viðeigandi undirhvolf í einu

svarthlutur
: hugsaður, fullkominn gleypir allrar innfallandi rafsegulgeislunar; slíkir hlutir gefa frá sér rafsegulgeislun með einkennandi samfelldu rófi sem kallast svarthlutargeislun

Bohr-líkan vetnisfrumeindarinnar
: byggingarlíkan þar sem rafeind hreyfist eingöngu á hringlaga brautum umhverfis kjarnann, og hver braut hefur ákveðinn, leyfilegan geisla

samfellt litróf
rafsegulgeislun sem losnar í óslitinni röð bylgjulengda (t.d. hvítt ljós frá sólinni)

kjarnarafeind
rafeind í frumeind sem er á svigrúmum innri hvolfa

samgildisgeisli
helmingur fjarlægðarinnar milli kjarna tveggja eins frumeinda þegar þær tengjast með samgildu tengi

***d*-svigrúm**
svæði í rýminu með miklum rafeindaþéttleika sem er annaðhvort fjórblaða eða hefur lögun handlóðs og kleinuhrings; lýsir svigrúmum með $l = 2$

jafnorkusvigrúm
svigrúm sem hafa sömu orku

virk kjarnhleðsla
hleðsla sem veldur Coulomb-krafti sem kjarninn verkar með á rafeind, reiknuð sem kjarnhleðslan að frádreginni skyggingu

rafsegulgeislun
orka sem berst með bylgjum sem hafa bæði rafsviðs- og segulsviðsþátt

rafsegulróf
orkusvið sem rafsegulgeislun getur spannað, þar á meðal útvarpsbylgjur, örbylgjur, innrautt ljós, sýnilegt ljós, útfjólublátt ljós, röntgengeislar og gammageislar

rafeindafíkn
orkubreyting sem fylgir því þegar rafeind bætist við frumeind eða jón á gasformi

rafeindaskipan
skráning sem sýnir hvernig rafeindir skipa sér í hvolf og undirhvolf frumeindar

rafeindaþéttleiki
mælikvarði á líkurnar á því að finna rafeind á tilteknu svæði í rýminu; hann er jafngildur öðru veldi algildis bylgjufallsins, $|\psi|^2$

örvað ástand
ástand þar sem orkan er meiri en grunnástandsorkan

***f*-svigrúm**
fjölblaða svæði í rýminu með miklum rafeindaþéttleika; lýsir svigrúmum með $l = 3$

tíðni (ν)
fjöldi bylgjulota (toppa eða dala) sem fara framhjá tilteknum punkti í rými á tímaeiningu

grunnástand
ástand þar sem rafeindir í frumeind, jón eða sameind hafa minnstu mögulegu orku

óvissulögmál Heisenbergs
lögmál sem kveður á um að ómögulegt sé að ákvarða nákvæmlega á sama tíma ákveðnar samoka hreyfistærðir, svo sem skriðþunga og staðsetningu eindar. Óvissulögmálið er afleiðing þess að skammtaeindir sýna bylgju-einda-tvíeðli

hertz (Hz)
mælieining tíðni, sem er fjöldi lota á sekúndu, s^{-1}

regla Hunds
hvert svigrúm í undirhvolfi er skipað einni rafeind áður en nokkurt svigrúm fær tvær rafeindir, og allar rafeindir í hálfskipuðum svigrúmum hafa sama spuna

styrkur
eiginleiki orku sem berst með bylgjum og tengist sveifluvídd bylgjunnar, svo sem birta ljóss eða hljóðstyrkur

samliðunarmynstur
mynstur sem samanstendur venjulega af ljósum og dökkum rákum á víxl. Það verður til við styrkjandi og eyðandi samliðun bylgna

jónunarorka
orka sem þarf til að fjarlægja rafeind frá frumeind eða jón í gasfasa

samrafeindar
hópur jóna eða frumeinda sem hafa sömu rafeindaskipan

línulitróf
rafsegulgeislun sem tiltekin frumeind (eða frumeindir) í örvuðu ástandi gefur frá sér á stökum bylgjulengdum

segulskammtatala (m_l)
skammtatala sem tilgreinir stefnu frumeindasvigrúms umhverfis kjarnann

hnútur
sérhver punktur á stöðubylgju þar sem útslagið er núll

svigrúmamynd
myndræn framsetning á rafeindaskipan þar sem hvert svigrúm er sýnt sem kassi og hver rafeind sem ör

***p*-svigrúm**
handlóðslaga svæði í rýminu með miklum rafeindaþéttleika; lýsir svigrúmum með $l = 1$

einsetulögmál Paulis
kveður á um að engar tvær rafeindir í sömu frumeind geti haft sömu gildi á öllum fjórum skammtatölunum

ljóseind
minnsti mögulegi skammtur rafsegulgeislunar, eind ljóss

höfuðskammtatala (n)
skammtatala sem tilgreinir hvaða hvolf rafeind skipar í frumeind

skömmtun
takmörkun einhvers eiginleika við ákveðin, aðskilin gildi, ekki samfelld

skammtafræði
fræðigrein sem notar skömmtun orku, bylgju-einda-tvíeðli og óvissulögmál Heisenbergs til að lýsa efni

skammtatala
tala sem tekur aðeins ákveðin leyfileg gildi og er notuð til að lýsa uppröðun rafeinda í frumeind

***s*-svigrúm**
kúlulaga svæði í rýminu með miklum rafeindaþéttleika; lýsir svigrúmum með l = 0

hverfiþungaskammtatala eða aukaskammtatala (l)
skammtatala sem greinir mismunandi lögun svigrúma; hún er einnig mælikvarði á hverfiþunga svigrúmsins

hvolf
frumeindasvigrúm með sömu höfuðskammtatölu, n

spunaskammtatala (m_s)
tala sem tilgreinir spunastefnu rafeindar, annaðhvort +1/2 eða −1/2

$$+\frac{1}{2}$$

$$-\frac{1}{2}$$

stöðubylgja
(einnig kyrrstæð bylgja) staðbundið bylgjufyrirbæri sem einkennist af stakrænum bylgjulengdum sem ákvarðast af jaðarskilyrðum sem notuð eru til að mynda bylgjurnar; stöðubylgjur eru í eðli sínu skammtaðar

undirhvolf
frumeindasvigrúm með sömu gildum á n og l

gildisrafeindir
rafeindir á ysta hvolfi (eða hvolfum) frumeindar sem hafa mikla orku

gildishvolf
ysta hvolf (eða hvolf) frumeindar sem hefur mikla orku

bylgja
sveifla eiginleika í tíma eða rúmi; getur flutt orku frá einum stað til annars

bylgju-einda-tvíeðli
sú athugun að öreindir geti sýnt bæði bylgju- og eindaeiginleika

bylgjufall (ψ)
stærðfræðileg lýsing á frumeindasvigrúmi sem lýsir lögun þess; hana má nota til að reikna líkurnar á því að finna rafeindina á hvaða stað sem er í svigrúminu, sem og hreyfibreytur á borð við orku og hverfiþunga

bylgjulengd (λ)
fjarlægð milli tveggja samliggjandi toppa eða dala í bylgju

Lykiljöfnur

$c = \lambda \nu$
$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$, where $h = 6.626 \times 10^{-34}$ J s
$\frac{1}{\lambda} = R_\infty \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$
$E_n = -\frac{kZ^2}{n^2}, n = 1, 2, 3, \ldots$
$\Delta E = kZ^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$
$r = \frac{n^2}{Z} a_0$

Samantekt

6.1 Rafsegulorka

Ljós og aðrar gerðir rafsegulgeislunar ferðast um lofttæmi á föstum hraða, c, sem er 2,998 × 10^8 m s^{-1}. Þessi geislun sýnir bylgjuhegðun sem einkennist af tíðni, ν, og bylgjulengd, λ, þannig að c = λν. Ljós er dæmi um ferðabylgju. Önnur mikilvæg bylgjufyrirbæri eru stöðubylgjur, reglubundnar sveiflur og titringur. Stöðubylgjur sýna skömmtun, því bylgjulengdir þeirra eru bundnar við stök heiltölumargfeldi af einhverjum einkennislengdum. Þegar rafsegulgeislun fer í gegnum tvær þröngar raufar með litlu millibili, sem hafa stærðir áþekkar bylgjulengdinni, myndar hún samliðunarmynstur sem stafar af styrkjandi og eyðandi samliðun bylgnanna. Rafsegulgeislun sýnir einnig eiginleika einda sem kallast ljóseindir. Orka ljóseindar tengist tíðni geislunarinnar (eða bylgjulengd hennar) með jöfnunni E = hν

(eða E = hc/λ), þar sem h er Planck-fastinn. Að ljós sýni bæði bylgju- og eindaeiginleika kallast bylgju-einda-tvíeðli. Allar gerðir rafsegulgeislunar deila þessum eiginleikum, þótt ólíkar gerðir hennar, til dæmis röntgengeislar, sýnilegt ljós, örbylgjur og útvarpsbylgjur, víxlverki á mismunandi hátt við efni og hafi gerólíka hagnýta notkun. Rafsegulgeislun má framkalla með því að örva efni upp í hærra orkustig, til dæmis með upphitun. Ljósið sem berst frá efninu getur ýmist verið samfellt (frá glóandi geislagjöfum eins og sólinni) eða ósamfellt (frá tilteknum gerðum örvaðra frumeinda). Samfelld litróf hafa oft dreifingar sem nálga má sem svarthlutargeislun við viðeigandi hitastig. Línulitróf vetnis fæst með því að beina ljósi frá rafhlöðnu vetnisgasröri í gegnum prisma. Þetta línulitróf var einfalt í sniðum og því var hægt að leiða út reynslujöfnu sem kallast Rydberg-jafnan beint úr litrófinu. Þrjár sögulega mikilvægar þverstæður frá síðari hluta 19. aldar og upphafi þeirrar 20., sem ekki var hægt að skýra innan ríkjandi ramma sígildrar aflfræði og sígildrar rafsegulfræði, voru svarthlutsvandinn, ljósröfunin og ósamfelld litróf frumeinda. Lausnir þessara þverstæðna leiddu á endanum til skammtafræðikenninga sem leystu sígildu kenningarnar af hólmi.

×

$$E = \frac{h\,c}{\lambda}$$

6.2 Bohr-líkanið

Bohr felldi skömmtunarhugmyndir Plancks og Einsteins inn í líkan af vetnisfrumeindinni sem leysti þversögnina um stöðugleika frumeinda og ósamfelld litróf. Bohr-líkan vetnisfrumeindarinnar skýrir tengslin milli skömmtunar ljóseinda og skammtaðrar útgeislunar frá frumeindum. Bohr lýsti vetnisfrumeindinni þannig að rafeind hreyfist á hringlaga braut umhverfis kjarna. Hann setti fram þá tilgátu að rafeindin væri bundin við ákveðnar brautir sem einkennast af ákveðinni orku. Rafeindafærslur milli þessara leyfðu brauta leiða til gleypingar eða útgeislunar ljóseinda. Þegar rafeind færist af braut með meiri orku yfir á stöðugri braut losnar orka í formi ljóseindar. Til að færast af stöðugri braut yfir á braut í örvuðu ástandi þarf rafeindin að gleypa ljóseind. Með Bohr-líkaninu getum við reiknað út orku rafeindar og geisla brautar hennar í hvaða einrafeindakerfi sem er.

6.3 Þróun skammtafræðinnar

Stórsæir hlutir hegða sér eins og eindir. Smásæir hlutir (eins og rafeindir) hafa bæði einda- og bylgjueiginleika. Ekki er hægt að ákvarða nákvæman feril þeirra. Skammtafræðilíkan frumeinda lýsir þrívíðri staðsetningu rafeindarinnar á líkindafræðilegan hátt samkvæmt stærðfræðilegu falli sem kallast bylgjufall, oft táknað með ψ. Bylgjuföll frumeinda kallast einnig frumeindasvigrúm. Annað veldi algildis bylgjufallsins, $|\psi|^2$, lýsir líkindadreifingunni fyrir það að finna rafeindina á tilteknu svæði í rýminu. Þess vegna lýsa frumeindasvigrúm þeim svæðum í frumeind þar sem líklegast er að rafeindir finnist.

Frumeindasvigrúm einkennist af þremur skammtatölum. Höfuðskammtatalan, n, getur verið hvaða jákvæða heiltala sem er. Almennt orkubil svigrúmsins og meðalfjarlægð rafeindar frá kjarnanum tengjast n. Svigrúm sem hafa sama gildi á n eru sögð vera í sama hvolfi. Hverfiþungaskammtatalan (eða aukaskammtatalan), l, getur tekið hvaða heiltölugildi sem er frá 0 til n − 1. Þessi skammtatala lýsir lögun eða gerð svigrúmsins. Svigrúm með sömu höfuðskammtatölu og sama l-gildi tilheyra sama undirhvolfi. Segulskammtatalan, m_l, með 2l + 1 gildi á bilinu frá −l til +l, lýsir stefnu svigrúmsins í rýminu. Að auki hefur hver rafeind spunaskammtatölu, m_s, sem getur verið jöfn ±1/2. Engar tvær rafeindir í sömu frumeind geta haft sama mengi gilda fyrir allar fjórar skammtatölurnar.$\pm\frac{1}{2}$.

6.4 Rafeindabygging atóma (rafeindaskipan)

Hlutfallsleg orka undirhvolfanna ákvarðar í hvaða röð frumeindasvigrúm fyllast (1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p og svo framvegis). Hægt er að ákvarða rafeindaskipan og svigrúmamyndir með því að beita einsetulögmáli Paulis (engar tvær rafeindir geta haft sama mengi fjögurra skammtatalna) og reglu Hunds (þegar þess er kostur eru rafeindir óparaðar og með sama spuna í jafnorkusvigrúmum).

Rafeindir í ystu svigrúmunum, sem kallast gildisrafeindir, bera ábyrgð á stærstum hluta efnafræðilegrar hegðunar frumefna. Í lotukerfinu eru frumefni með hliðstæða rafeindaskipan gildisrafeinda venjulega í sama flokki. Það eru nokkrar undantekningar frá spáðri fyllingarröð, sérstaklega þegar hægt er að mynda hálffyllt eða alveg fyllt svigrúm. Lotukerfinu má skipta í þrjá flokka eftir því í hvaða svigrúm síðasta rafeindin fer: aðalflokksfrumefni (s- og p-svigrúm), hliðarmálmar (d-svigrúm) og innri hliðarmálmar (f-svigrúm).

6.5 Lotubundnar breytingar á eiginleikum frumefna

Rafeindaskipan gerir okkur kleift að skilja margar lotubundnar tilhneigingar. Samgildisgeisli stækkar þegar farið er niður flokk vegna þess að n-gildið (stærð svigrúms) hækkar. Samgildisgeisli minnkar að mestu leyti þegar farið er frá vinstri til hægri yfir lotu. Þetta stafar af því að virk kjarnhleðsla sem rafeindirnar finna fyrir eykst og þær dragast þéttar að kjarnanum. Jónageisli anjóna er stærri en geisli upprunalegu frumeindarinnar, en jónageisli katjóna er minni. Ástæðan er sú að fjöldi gildisrafeinda hefur breyst á meðan kjarnhleðslan helst stöðug. Jónunarorka (orkan sem fylgir því að mynda katjón) minnkar niður flokk og eykst að mestu yfir lotu. Það er vegna þess að auðveldara er að fjarlægja rafeind úr stærra svigrúmi með meiri orku. Rafeindafíkn (orkan sem fylgir því að mynda anjón) er hagstæðari (meira útvermin) þegar rafeindir fara í svigrúm með lægri orku, nær kjarnanum. Þess vegna verður rafeindafíknin sífellt neikvæðari þegar farið er frá vinstri til hægri yfir lotukerfið, en minnkar þegar farið er niður flokk. Fyrir bæði jónunarorku og rafeindafíkn eru þó undantekningar frá þessum tilhneigingum þegar um er að ræða alveg fyllt eða hálffyllt undirhvolf.

Æfingar

6.1 Rafsegulorka

1. Ljósið sem rautt neonskilti gefur frá sér stafar af útgeislun ljóss frá örvuðum neonfrumeindum. Lýstu á eigindlegan hátt litrófinu sem myndast þegar ljósi frá neonlampa er beint í gegnum prisma.

2. FM-útvarpsstöð sem finna má á 103,1 á FM-kvarðanum sendir út á tíðninni $1{,}031 \times 10^{8}$ s^{-1} (103,1 MHz). Hver er bylgjulengd þessara útvarpsbylgna í metrum?×

3. FM-útvarpsstöðin FM-95 sendir út á tíðninni $9{,}51 \times 10^{7}$ s^{-1} (95,1 MHz). Hver er bylgjulengd þessara útvarpsbylgna í metrum?×

4. Skær fjólublá lína kemur fram við 435,8 nm í útgeislunarlitrófi kvikasilfursgufu. Hversu mikilli orku, í joulum, þarf rafeind í kvikasilfursfrumeind að skila frá sér til að mynda ljóseind af þessu ljósi?

5. Ljós með bylgjulengdina 614,5 nm sýnist appelsínugult. Hver er orkan, í joulum, á hverja ljóseind þessa appelsínugula ljóss? Hver er orkan í eV (1 eV = $1{,}602 \times 10^{-19}$ J)?×

6. Hitaðar litínfrumeindir gefa frá sér ljóseindir með orkuna $2{,}961 \times 10^{-19}$ J. Reiknaðu tíðni og bylgjulengd einnar slíkrar ljóseindar. Hver er heildarorkan í 1 móli af þessum ljóseindum? Hver er litur útgeislaða ljóssins?×

7. Ljóseind frá skurðlækningaleysi hefur orkuna $3{,}027 \times 10^{-19}$ J. Reiknaðu tíðni og bylgjulengd ljóseindarinnar. Hver er heildarorkan í 1 móli af ljóseindum? Hver er litur útgeislaða ljóssins?×

8. Þegar rúbidíumjónir eru hitaðar upp í hátt hitastig sjást tvær línur í línulitrófi þeirra við bylgjulengdirnar (a) $7{,}9 \times 10^{-7}$ m og (b) $4{,}2 \times 10^{-7}$ m. Hver er tíðni línanna tveggja? Hvaða lit sjáum við þegar við hitum rúbidíumefnasamband?

×

×

9. Útgeislunarlitróf sesíums inniheldur tvær línur með tíðnina (a) $3{,}45 \times 10^{14}$ Hz og (b) $6{,}53 \times 10^{14}$ Hz. Hver er bylgjulengd og orka á hverja ljóseind fyrir línurnar tvær? Hvaða lit hafa línurnar?

×

×

10. Ljóseindir innrauðrar geislunar valda miklu af þeim yl sem við finnum þegar við höldum höndunum við eld. Þessar ljóseindir hita einnig aðra hluti. Hversu margar innrauðar ljóseindir með bylgjulengdina $1{,}5 \times 10^{-6}$ m þarf vatn að gleypa til að hita vatnsbolla (175 g) úr 25,0 °C í 40 °C?×

11. Eitt af röntgentækjunum sem notuð eru á tannlæknastofum gefur frá sér röntgengeisla með bylgjulengdina $2{,}090 \times 10^{-11}$ m. Hver er orkan, í joulum, og tíðni þessa röntgengeisla?×

12. Augu ákveðinna skriðdýra senda eitt sjónmerki til heilans þegar ljóseindir með bylgjulengdina 850 nm skella á sjónnemunum. Ef heildarorka upp á $3{,}15 \times 10^{-14}$ J þarf til að koma merkinu af stað, hver er þá lágmarksfjöldi ljóseinda sem verður að skella á nemanum?×

13. RGB-litaskjáir í sjónvörpum og tölvum nota bakskautsrör sem framleiða liti með því að blanda saman rauðu, grænu og bláu ljósi. Ef við skoðum skjáinn með stækkunargleri getum við séð einstaka punkta kvikna og slokkna eftir því sem litirnir breytast. Notaðu litróf sýnilegs ljóss til að ákvarða um það bil bylgjulengd hvers þessara lita. Hver er tíðni og orka ljóseindar fyrir hvern þessara lita?

14. Svaraðu eftirfarandi spurningum um Blu-ray leysi:

(a) Leysirinn á Blu-ray spilara hefur bylgjulengdina 405 nm. Á hvaða svæði rafsegulrófsins er þessi geislun? Hver er tíðni hennar?

(b) Blu-ray leysir hefur aflið 5 millivött (1 watt = 1 J s^{-1}). Hversu margar ljóseindir framleiðir leysirinn á 1 klukkustund?

(c) Hámarkssundurgreining spilara sem notar leysi (eins og Blu-ray spilara), sem ákvarðar hversu þétt er hægt að geyma gögn á geisladiski, er ákvörðuð með eftirfarandi jöfnu: Sundurgreining = $0{,}60(\lambda/\mathrm{NA})$, þar sem λ er bylgjulengd leysisins og NA er tölulegt ljósop. Tölulegt ljósop er mælikvarði á stærð ljóspunktsins á diskinum; því stærra sem NA er, því minni er punkturinn. Í dæmigerðu Blu-ray kerfi er NA = 0,95. Ef 405 nm leysir er notaður í Blu-ray spilara, hversu þétt er þá hægt að geyma upplýsingar á Blu-ray diski?

(d) Gagnaþéttleiki Blu-ray disks sem notar 405 nm leysi er $1{,}5 \times 10^{7}$ bitar mm^{-2}. Diskar hafa ytra þvermál upp á 120 mm og gat með 15 mm þvermáli. Hversu marga gagnabita getur diskurinn rúmað? Ef Blu-ray diskur getur geymt 9.400.000 blaðsíður af texta, hversu marga gagnabita þarf fyrir vélritaða blaðsíðu? (Vísbending: Ákvarðaðu flatarmál disksins sem er tiltækt til að geyma gögn. Flatarmál hrings er gefið með $A = \pi r^2$, þar sem geislinn r er helmingur þvermálsins.)×

15. Hver er þröskuldstíðni fyrir natríummálm ef ljóseind með tíðnina $6{,}66 \times 10^{14}$ s^{-1} losar rafeind með $7{,}74 \times 10^{-20}$ J hreyfiorku? Mun ljósröfun sjást ef natríum er lýst með appelsínugulu ljósi?

×

×

6.2 Bohr-líkanið

16. Hvers vegna er rafeindin í vetnisfrumeind samkvæmt Bohr-líkaninu minna bundin þegar hún hefur skammtatöluna 3 en þegar hún hefur skammtatöluna 1?

17. Hvað þýðir það að orka rafeindanna í frumeind sé skömmtuð?

18. Notaðu Bohr-líkanið til að ákvarða þá orku, í joulum, sem þarf til að jóna vetnisfrumeind í grunnástandi. Sýndu útreikningana.

19. Rafeindarvolt (eV) er hentug orkueining til að tákna orku á frumeindakvarða. Það er sú orka sem rafeind fær þegar hún verður fyrir spennunni 1 volt; 1 eV = 1,602 × 10^{-19} J. Notaðu Bohr-líkanið til að ákvarða orku, í rafeindarvoltum, þeirrar ljóseindar sem myndast þegar rafeind í vetnisfrumeind færist úr brautinni með n = 5 yfir á brautina með n = 2. Sýndu útreikningana.×

20. Notaðu Bohr-líkanið til að ákvarða lægstu mögulegu orku, í joulum, fyrir rafeindina í Li^{2+} jóninni.

21. Notaðu Bohr-líkanið til að ákvarða lægstu mögulegu orku fyrir rafeindina í He^{+} jóninni.

22. Notaðu Bohr-líkanið til að ákvarða orku rafeindar með n = 6 í vetnisfrumeind.

23. Notaðu Bohr-líkanið til að ákvarða orku rafeindar með n = 8 í vetnisfrumeind.

24. Hversu langt frá kjarnanum í ångströmum (1 ångström = 1 × 10^{-10} m) er rafeindin í vetnisfrumeind ef hún hefur orkuna −8,72 × 10^{-20} J?

×

×

25. Hver er geisli, í ångströmum, svigrúms rafeindar með n = 8 í vetnisfrumeind?

26. Notaðu Bohr-líkanið til að ákvarða orku í joulum þeirrar ljóseindar sem myndast þegar rafeind í He^{+} jón færist úr brautinni með n = 5 yfir á brautina með n = 2.

27. Notaðu Bohr-líkanið til að ákvarða orku í joulum þeirrar ljóseindar sem myndast þegar rafeind í Li^{2+} jón færist úr brautinni með n = 2 yfir á brautina með n = 1.

28. Gerðu ráð fyrir miklum fjölda vetnisfrumeinda þar sem rafeindir dreifast af handahófi á brautirnar n = 1, 2, 3 og 4.

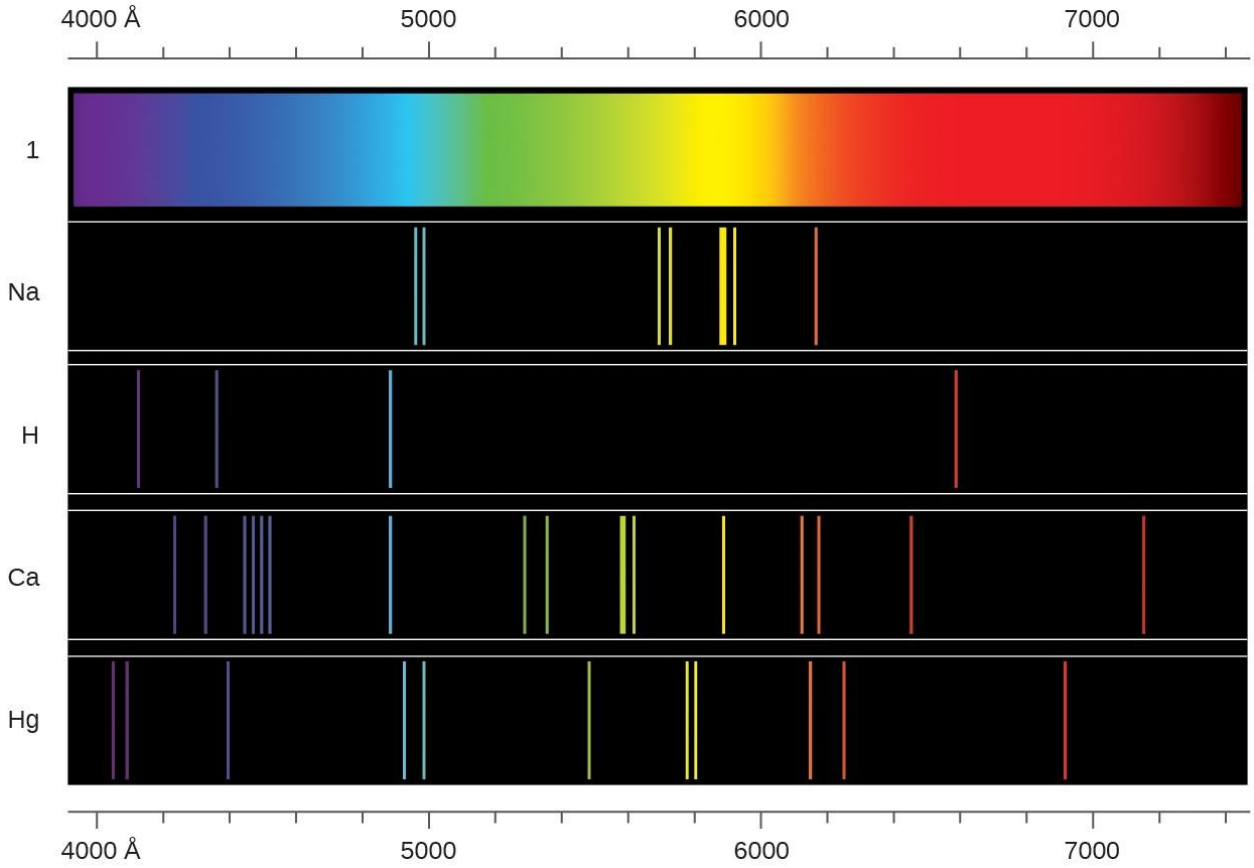
(a) Hversu margar mismunandi bylgjulengdir ljóss gefa þessar frumeindir frá sér þegar rafeindirnar falla á brautir með lægri orku?

(b) Reiknaðu lægstu og hæstu orku ljóss sem verður til við færslurnar sem lýst er í lið (a).

(c) Reiknaðu tíðni og bylgjulengdir ljóssins sem verður til við færslurnar sem lýst er í lið (b).

29. Hvernig eru Bohr-líkanið og Rutherford-líkanið af frumeindinni lík? Hvernig eru þau ólík?

30. Litróf vetnis og kalsíums eru sýnd hér.



Hvað veldur línunum í þessum litrófum? Hvers vegna eru litir línanna mismunandi? Stingdu upp á ástæðu fyrir þeirri athugun að litróf kalsíums er flóknara en litróf vetnis.

6.3 Þróun skammtafræðinnar

31. Hvernig eru Bohr-líkanið og skammtafræðilíkanið af vetnisfrumeindinni lík? Hvernig eru þau ólík?

32. Hver eru leyfileg gildi fyrir hverja af skammtatölunum fjórum: n, l, m_l, og m_s?

33. Lýstu eiginleikum rafeindar sem tengjast hverri af eftirfarandi fjórum skammtatölum: n, l, m_l, og m_s.

34. Svaraðu eftirfarandi spurningum:

(a) Lýstu muninum á hvolfum, undirhvolfum og svigrúmum frumeindar án þess að nota skammtatölur.

(b) Hvernig eru skammtatölur hvolfa, undirhvolfa og svigrúma frumeindar ólíkar?

35. Tilgreindu undirhvolfið þar sem rafeindir með eftirfarandi skammtatölur finnast:

(a) $n = 2, l = 1$
(b) $n = 4, l = 2$
(c) $n = 6, l = 0$

36. Hver af undirhvolfunum sem lýst er í fyrri spurningu innihalda jafnorkusvigrúm? Hversu mörg jafnorkusvigrúm eru í hverju?

37. Tilgreindu undirhvolfið þar sem rafeindir með eftirfarandi skammtatölur finnast:

(a) $n = 3, l = 2$
(b) $n = 1, l = 0$
(c) $n = 4, l = 3$

38. Hver af undirhvolfunum sem lýst er í fyrri spurningu innihalda jafnorkusvigrúm? Hversu mörg jafnorkusvigrúm eru í hverju?

39. Teiknaðu útlínur $d_{x^2-y^2}$ og p_y svigrúms. Gættu þess að sýna og merkja ásana.

40. Teiknaðu px- og dxz-svigrúmin. Gættu þess að sýna og merkja hnitásana.

41. Skoðaðu svigrúmin sem sýnd eru hér í útlínum.



(a) Hver er mesti fjöldi rafeinda sem getur verið í svigrúmi af gerð (x)? Af gerð (y)? Af gerð (z)?

(b) Hversu mörg svigrúm af gerð (x) finnast í hvolfi með n = 2? Hversu mörg af gerð (y)? Hversu mörg af gerð (z)?

(c) Skrifaðu mengi skammtatalna fyrir rafeind í svigrúmi af gerð (x) í hvolfi með n =4. Fyrir svigrúm af gerð (y) í hvolfi með n =2. Fyrir svigrúm af gerð (z) í hvolfi með n =3.

(d) Hvert er minnsta mögulega gildi n fyrir svigrúm af gerð (x)? Af gerð (y)? Af gerð (z)?

(e) Hver eru möguleg gildi á l og m_l fyrir svigrúm af gerð (x)? Af gerð (y)? Af gerð (z)?

42. Settu fram óvissulögmál Heisenbergs. Lýstu stuttlega hvað lögmálið felur í sér.

43. Hversu margar rafeindir gætu rúmast í öðru hvolfi frumeindarinnar ef spunaskammtatalan m_s gæti tekið þrjú gildi í stað tveggja? (Vísbending: Hafðu einsetulögmál Paulis í huga.)

44. Hverjar af eftirfarandi jöfnum lýsa eindaeiginleikum? Hverjar lýsa bylgjueiginleikum? Fela einhverjar þeirra í sér báðar tegundir eiginleika? Rökstuddu svör þín.

(a) $c = \lambda\nu$

(b) $E = \frac{m v^2}{2}$

(c) $r = \frac{n^2 a_0}{Z}$

(d) $E = h\nu$

(e) $\lambda = \frac{h}{m v}$

45. Skrifaðu mengi skammtatalna fyrir hverja rafeind með n jafnt og 4 í Se-frumeind.

6.4 Rafeindabygging frumeinda (rafeindaskipan)

46. Lestu innihaldslýsingar á nokkrum verslunarvörum og finndu einatóma jónir að minnsta kosti fjögurra hliðarmálma sem vörurnar innihalda. Skrifaðu fullkomna rafeindaskipan þessara katjóna.

47. Lestu innihaldslýsingar á nokkrum verslunarvörum og finndu einatóma jónir að minnsta kosti sex aðalflokksfrumefna sem vörurnar innihalda. Skrifaðu fullkomna rafeindaskipan þessara katjóna og anjóna.

48. Notaðu fullkomna undirhvolfarithátt (ekki skammstafanir, $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$, og svo framvegis) til að spá fyrir um rafeindaskipan hverrar af eftirfarandi frumeindum:

(a) C
(b) P
(c) V
(d) Sb
(e) Sm

49. Notaðu fullkomna undirhvolfarithátt ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6$, og svo framvegis) til að spá fyrir um rafeindaskipan hverrar af eftirfarandi frumeindum:

(a) N
(b) Si
(c) Fe
(d) Te
(e) Tb

50. Er $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ tákn fyrir stórsæjan eiginleika eða smásæjan eiginleika frumefnis? Rökstuddu svarið.

51. Hvaða viðbótarupplýsingar þurfum við til að svara spurningunni „Hvaða jón hefur rafeindaskipanina $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$“?

52. Teiknaðu svigrúmamynd fyrir gildishvolf hverrar af eftirfarandi frumeindum:

(a) C
(b) P
(c) V
(d) Sb
(e) Ru

53. Notaðu svigrúmamynd til að lýsa rafeindaskipan á gildishvolfi hverrar af eftirfarandi frumeindum:

(a) N
(b) Si

(c) Fe
(d) Te
(e) Mo

54. Notaðu fullkomna undirhvolfarithátt ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6$, og svo framvegis) til að spá fyrir um rafeindaskipan eftirfarandi jóna.

(a) N^{3-}
(b) Ca^{2+}
(c) S^{-}
(d) Cs^{2+}
(e) Cr^{2+}
(f) Gd^{3+}

55. Hvaða frumeind hefur rafeindaskipanina $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^2$?

56. Hvaða frumeind hefur rafeindaskipanina $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^2$?

57. Hvaða jón með +1 hleðslu hefur rafeindaskipanina $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6$? Hvaða jón með −2 hleðslu hefur þessa rafeindaskipan?

58. Hver af eftirfarandi frumeindum hefur aðeins þrjár gildisrafeindir: Li, B, N, F, Ne?

59. Hver af eftirfarandi frumeindum hefur tvær óparaðar rafeindir?

(a) Mg
(b) Si
(c) S
(d) Bæði Mg og S
(e) Bæði Si og S.

60. Hvaða frumeind mætti búast við að hefði hálffyllt 6p-undirhvolf?

61. Hvaða frumeind mætti búast við að hefði hálffyllt 6p-undirhvolf?

62. Í einu héraði í Ástralíu þreifst nautgripastofninn illa þrátt fyrir að hentugt fóður væri til staðar. Rannsókn leiddi í ljós að orsökin var skortur á kóbalti í jarðveginum. Kóbalt myndar katjónir á tveimur oxunarstigum, Co^{2+} og Co^{3+}. Skrifaðu rafeindaskipan þessara tveggja katjóna.

63. Þallín var notað sem eitur í sakamálasögu Agöthu Christie, „The Pale Horse“. Þallín hefur tvö möguleg katjónaform, +1 og +3. Efnasambönd með +1 hleðslu eru stöðugri. Skrifaðu rafeindaskipan +1-katjónar þallíns.

64. Skrifaðu rafeindaskipan fyrir eftirfarandi frumeindir eða jónir:

(a) B^{3+}
(b) O^{-}
(c) Cl^{3+}
(d) Ca^{2+}
(e) Ti

65. Kóbalt–60 og joð–131 eru geislavirkar samsætur sem oft eru notaðar í kjarnalæknisfræði. Hversu margar róteindir, nifteindir og rafeindir eru í frumeindum þessara samsætna? Skrifaðu fullkomna rafeindaskipan fyrir hvora samsætu.

66. Skrifaðu mengi skammtatalna fyrir hverja rafeind með n jafnt og 3 í Sc-frumeind.

6.5 Lotubundnar breytingar á eiginleikum frumefna

67. Út frá staðsetningu þeirra í lotukerfinu skaltu spá fyrir um hvert þeirra hefur minnsta frumeindageislann: Mg, Sr, Si, Cl, I.

68. Út frá staðsetningu þeirra í lotukerfinu skaltu spá fyrir um hvert þeirra hefur stærsta frumeindageislann: Li, Rb, N, F, I.

69. Út frá staðsetningu þeirra í lotukerfinu skaltu spá fyrir um hvert þeirra hefur hæstu fyrstu jónunarorkuna: Mg, Ba, B, O, Te.

70. Út frá staðsetningu þeirra í lotukerfinu skaltu spá fyrir um hvert þeirra hefur lægstu fyrstu jónunarorkuna: Li, Cs, N, F, I.

71. Raðaðu eftirfarandi frumeindum í röð eftir vaxandi fyrstu jónunarorku, miðað við stöðu þeirra í lotukerfinu: F, Li, N, Rb

72. Raðaðu eftirfarandi frumeindum í röð eftir vaxandi fyrstu jónunarorku, miðað við stöðu þeirra í lotukerfinu: Mg, O, S, Si

73. Frumeindir hvaða flokks í lotukerfinu hafa rafeindaskipan gildishvolfsins ns^2np^3?

74. Frumeindir hvaða flokks í lotukerfinu hafa rafeindaskipan gildishvolfsins ns^2?

75. Raðaðu eftirfarandi frumeindum í röð eftir vaxandi geisla, miðað við stöðu þeirra í lotukerfinu: Mg, Ca, Rb, Cs.

76. Raðaðu eftirfarandi frumeindum í röð eftir vaxandi geisla, miðað við stöðu þeirra í lotukerfinu: Sr, Ca, Si, Cl.

77. Raðaðu eftirfarandi jónum í röð eftir vaxandi geisla, miðað við stöðu þeirra í lotukerfinu: K^+, Ca^{2+}, Al^{3+}, Si^{4+}.

78. Raðaðu eftirfarandi jónum í röð eftir vaxandi geisla: Li^+, Mg^{2+}, Br^-, Te 2–.

79. Hvaða frumeindir og/eða jónir eru samrafeindar Br^+: Se^{2+}, Se, As^-, Kr, Ga^{3+}, Cl^-?

80. Hverjar af eftirfarandi frumeindum og jónum eru samrafeindar S^{2+}: Si^{4+}, Cl^{3+}, Ar, As^{3+}, Si, Al^{3+}?

81. Berðu saman fjölda bæði róteinda og rafeinda í hverri jón til að raða eftirfarandi jónum í röð eftir vaxandi geisla: As^{3-}, Br^-, K^+, Mg^{2+}.

82. Hvert frumefnanna fimm Al, Cl, I, Na og Rb hefur mest útvermið efnahvarf? (E táknar frumeind.) Hvað kallast orkan fyrir þetta efnahvarf? (Vísbending: Taktu eftir að ferlið sem sýnt er samsvarar ekki rafeindafíkn.) $E^+(g) + e^- \longrightarrow E(g)$

$$E^+(g) + e^- \rightarrow E(g)$$

83. Hvert frumefnanna fimm Sn, Si, Sb, O og Te hefur mest innvermið efnahvarf? (E táknar frumeind.) Hvað kallast orkan fyrir þetta efnahvarf? $E(g) \longrightarrow E^+(g) + e^-$

$$E(g) \rightarrow E^+(g) + e^-$$

84. Jónageislar jónanna S^{2-}, Cl^- og K^+ eru 184, 181 og 138 pm í þessari röð. Útskýrðu hvers vegna þessar jónir eru af mismunandi stærð þótt þær innihaldi sama fjölda rafeinda.

85. Hvaða frumeind í aðalflokki mætti búast við að hefði lægstu aðra jónunarorku?

86. Útskýrðu hvers vegna Al tilheyrir flokki 13 frekar en flokki 3?

7. KAFLI

Efnatengi og sameindarúmfræði



Buckminsterfulleren-sameindir (C_{60}), stundum kallaðar „buckykúlur“, innihalda aðeins kolefnisfrumeindir (til vinstri) sem raðast í rúmfræðilega grind úr sexhyrningum og fimmhyrningum, svipað og mynstrið á fótbolta (í miðju). Sameindabyggingin er nefnd eftir arkitektinum R. Buckminster Fuller, en nýstárlegar hannanir hans sameinuðu einföld rúmfræðileg form í stór og sterk mannvirki, svo sem þessa veðurratsjárhvelfingu nálægt Tucson í Arizona (til hægri). (höfundur miðjumyndar: breytt eftir „Petey21“/Wikimedia Commons; höfundur hægri myndar: breytt eftir Bill Morrow)

Yfirlit kaflans

- 7.1 Jónatengi
- 7.2 Samgild tengi
- 7.3 Lewis-tákn og byggingar
- 7.4 Formlegar hleðslur og rafeindaómun
- 7.5 Styrkur jóna- og samgildra tengja
- 7.6 Sameindabygging og skautun

Inngangur

Lengi hefur verið vitað að hreint kolefni kemur fyrir í mismunandi myndum (fjölgervingum), þar á meðal sem grafít og demantar. Það var þó ekki fyrr en árið 1985 að nýtt form kolefnis var greint: buckminsterfulleren. Sameindin er nefnd eftir arkitektinum og uppfinningamanninum R. Buckminster Fuller (1895-1983), en einkennandi hönnun hans var hin svokallaða geódesíska hvelfing, grindarbygging sem styður kúlulaga yfirborð. Tilraunaniðurstöður leiddu í ljós sameindaformúluna C_{60} og í kjölfarið ákvörðuðu vísindamenn hvernig 60 kolefnisfrumeindir gætu myndað eina samhverfa og stöðuga sameind. Þeir studdust við tengjakenninguna, sem er viðfangsefni þessa kafla, en hún útskýrir hvernig einstakar frumeindir tengjast og mynda flóknari byggingar.

7.1 Jónatengi

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- útskýrt myndun katjóna, anjóna og jónaefna
- sagt fyrir um hleðslu algengra málma og málmleysingja og skrifað rafeindaskipan þeirra

Eins og þú hefur lært eru jónir frumeindir eða sameindir sem bera rafhleðslu. Katjón (jákvæð jón) myndast þegar hlutlaus frumeind tapar einni eða fleiri rafeindum úr gildishvolfi sínu. Anjón (neikvæð jón) myndast hins vegar þegar hlutlaus frumeind bætir við sig einni eða fleiri rafeindum í gildishvolf sitt.

Efnasambönd sem samanstanda af jónum kallast jónaefni (eða sölt), og þeim jónum sem mynda þau er haldið saman af jónatengjum, þ.e. rafstöðukröftum milli gagnstætt hlaðinna katjóna og anjóna. Eiginleikar jónaefna varpa ljósi á eðli jónatengja. Jónaefni á föstu formi hafa kristalbyggingu og eru gjarnan stíf og stökk. Þau hafa jafnframt tilhneigingu til að hafa hátt bræðslumark og suðumark, sem bendir til þess að jónatengi séu mjög sterk. Föst jónaefni leiða rafmagn illa af sömu ástæðu — styrkur jónatengjanna kemur í veg fyrir að jónirnar geti hreyfst frjálslega í fasta ástandinu. Flest föst jónaefni leysast þó auðveldlega upp í vatni. Þegar jónaefni eru leyst upp eða bráðin eru þau frábærir raf- og varmaleiðarar vegna þess að jónirnar geta þá hreyfst frjálslega.

Hlutlausar frumeindir og samsvarandi jónir þeirra hafa gerólíka eðlis- og efnaeiginleika. Natríumfrumeindir mynda natríummálm, mjúkan, silfurhvítan málm sem brennur kröftuglega í lofti og hvarfast með sprengingu við vatn. Klórfrumeindir mynda klórgas, Cl_2, gulgræna lofttegund sem er mjög tærandi fyrir flesta málma og baneitruð dýrum og plöntum. Kröftugt efnahvarf milli frumefnanna natríums og klórs myndar hvíta, kristallaða efnasambandið natríumklóríð (venjulegt matarsalt), sem inniheldur natríumkatjónir og klóríðanjónir (mynd 7.2). Efnasambandið sem samanstendur af þessum jónum sýnir eiginleika sem eru gjörólíkir eiginleikum frumefnanna natríums og klórs. Klór er eitrað en natríumklóríð er lífsnauðsynlegt; natríumfrumeindir hvarfast kröftuglega við vatn en natríumklóríð leysist einfaldlega upp í vatni.



(a) (b) (c)

Mynd 7.2 (a) Natríum er mjúkur málmur sem geyma verður í jarðolíu til að koma í veg fyrir efnahvarf við loft eða vatn. (b) Klór er daufgulgræn lofttegund. (c) Þegar efnin sameinast mynda þau hvíta kristalla af natríumklóríði (matarsalti). (heimild a: breytt verk eftir „Jurii“/Wikimedia Commons)

Myndun jónaefna

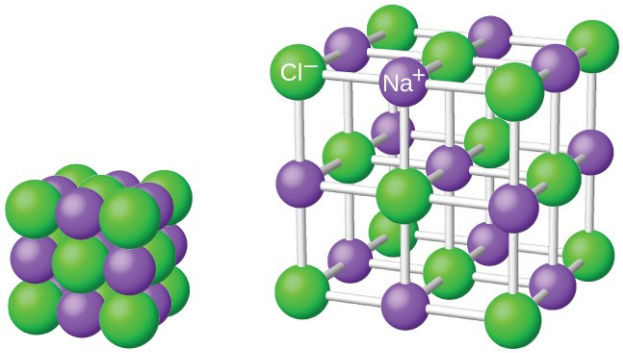
Tvíundarjónaefni samanstanda af aðeins tveimur frumefnum: málmi (sem myndar katjónirnar) og málmleysingja (sem myndar anjónirnar). NaCl er til dæmis slíkt jónaefni. Hugsa má um myndun slíkra efnasambanda út frá lotubundnum eiginleikum frumefnanna. Mörg málmfrumefni hafa tiltölulega lága jónunarorku og tapa rafeindum auðveldlega. Þau liggja til vinstri í lotu eða nærri botni flokks í lotukerfinu. Frumeindir málmleysingja hafa hins vegar tiltölulega háa rafeindafíkn og taka því auðveldlega til sín þær rafeindir sem málmfrumeindirnar tapa, og fylla þannig gildishvolf sín. Málmleysingja er að finna í efra hægra horni lotukerfisins.

Þar sem öll efni verða að vera rafhlutlaus verður heildarfjöldi jákvæðra hleðslna á katjónum jónaefnis að vera jafn heildarfjölda neikvæðra hleðslna á anjónum þess. Formúla jónaefnis sýnir einfaldasta hlutfall þess fjölda jóna sem þarf til þess að jákvæðu og neikvæðu hleðslurnar séu jafnmargar. Formúlan fyrir áloxíð, Al_2O_3, gefur til dæmis til kynna að þetta jónaefni innihaldi tvær álkatjónir, Al^{3+}, fyrir hverjar þrjár oxíðanjónir, O^{2-} [þannig er $(2 \times +3) + (3 \times -2) = 0$].

×

×

Mikilvægt er þó að hafa í huga að formúla jónaefnis sýnir ekki raunverulega uppröðun jóna þess. Rangt er að tala um „sameind“ natríumklóríðs (NaCl), enda er ekkert eitt stakt jónatengi til staðar sem slíkt milli neins ákveðins pars natríum- og klóríðjóna. Aðdráttarkraftarnir milli jóna eru jafnsæknir (ísótrópískir) — þeir sömu í allar áttir — sem þýðir að sérhver jón dregst jafnt að öllum nálægum jónum með gagnstæða hleðslu. Þetta leiðir til þess að jónirnar raða sér í þéttbundna, þrívíða grindarbyggingu. Natríumklóríð er til dæmis sett saman úr reglulegri uppröðun jafnmargra Na^+-katjóna og Cl^--anjóna (mynd 7.3).



Mynd 7.3 Frumeindunum í natríumklóríði (venjulegu matarsalti) er raðað þannig að (a) víxlverkun gagnstæðra hleðslna verði sem mest. Minni kúlurnar tákna natríumjónir en þær stærri tákna klóríðjónir. Í stækkuðu myndinni (b) sést rúmfræðin skýrar. Takið eftir að hver jón er „tengd“ öllum nærliggjandi jónum — sex í þessu tilfelli.

Hinn sterki rafstöðuaðdráttur milli Na^+- og Cl^--jóna heldur þeim þétt saman í föstu NaCl. Það þarf 769 kJ af orku til að kljúfa eitt mól af föstu NaCl í aðskildar Na^+- og Cl^--jónir á gasfasa:

$$\mathrm{NaCl}(s) \rightarrow \mathrm{Na}^+(g) + \mathrm{Cl}^-(g)\,\Delta H = 769\,\mathrm{kJ}$$

Rafeindabygging katjóna

Við myndun katjónar hefur frumeind aðalflokksfrumefnis tilhneigingu til að tapa öllum gildisrafeindum sínum og fá þannig sömu rafeindabyggingu og eðalgasið sem á undan henni kemur í lotukerfinu. Í flokkum 1 (alkalímálmunum) og 2 (jarðalkalímálmunum) er flokksnúmerið jafnt fjölda gildisrafeinda og þar af leiðandi jafnt hleðslu þeirra katjóna sem myndast úr frumeindum þessara frumefna þegar allar gildisrafeindir eru fjarlægðar. Kalsíum er til dæmis frumefni í flokki 2; hlutlausar frumeindir þess hafa 20 rafeindir og rafeindaskipan grunnástands er $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2$. Þegar Ca-frumeind tapar báðum gildisrafeindum sínum myndast katjón með 18 rafeindir, hleðsluna 2+ og rafeindaskipanina $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$. Ca^{2+}-jónin er því samrafeind eðalgasinu Ar.

Í flokkum 13–17 eru flokksnúmerin 10 hærri en fjöldi gildisrafeinda (sem tekur mið af möguleikanum á fullum d-undirhvolfum hjá frumeindum frumefna í fjórðu lotu og ofar). Hleðsla þeirrar katjónar sem myndast við tap allra gildisrafeinda er því jöfn flokksnúmerinu að frádregnum 10. Ál (í flokki 13) myndar til dæmis 3+ jónir (Al^{3+}).

Undantekningar frá þessari hegðun eiga við um frumefni nærri botni flokkanna. Auk hinna væntu jóna Tl^{3+}, Sn^{4+}, Pb^{4+} og Bi^{5+} getur hlutatap á gildisrafeindum þessara frumeinda einnig leitt til myndunar Tl^+, Sn^{2+}, Pb^{2+} og Bi^{3+} jóna. Myndun þessara 1+, 2+ og 3+ katjóna er rakin til áhrifa trega rafeindaparsins, sem endurspegla tiltölulega lága orku s-gildisrafeindaparsins hjá frumeindum þungu frumefnanna í flokkum 13, 14 og 15. Kvikasilfur (flokkur 12) sýnir einnig óvænta hegðun: það myndar tvíatóma jón, Hg_2^{2+} (jón sem myndast úr tveimur kvikasilfursfrumeindum með Hg-Hg tengi), auk hinnar væntu einatóma jónar Hg^{2+} (sem myndast úr aðeins einni kvikasilfursfrumeind).Hg_2^{2+}

Hliðarmálmar og innri hliðarmálmar hegða sér öðruvísi en frumefni í aðalflokkum. Flestar katjónir hliðarmálma hafa hleðsluna 2+ eða 3+, sem stafar af því að ystu s-

rafeindirnar tapast fyrst og í kjölfarið tapast stundum ein eða tvær d-rafeindir úr næstystu hvelunum. Járn ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^6\ 4s^2$) myndar til dæmis jónina Fe^{2+} ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^6$) með því að tapa 4s-rafeindunum og jónina Fe^{3+} ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5$) með því að tapa 4s-rafeindunum og einni 3d-rafeind. Þótt d-svigrúm hliðarmálma séu — samkvæmt uppbyggingarreglunni — þau síðustu sem fyllast við uppbyggingu rafeindaskipanar, eru ystu s-rafeindirnar þær fyrstu sem tapast þegar þessar frumeindir jónast. Þegar innri hliðarmálmar mynda jónir hafa þeir venjulega hleðsluna 3+, sem stafar af tapi á ystu s-rafeindum þeirra og einni d- eða f-rafeind.

SÝNIDÆMI 7.1

Ákvörðun rafeindaskipanar katjóna

Til eru að minnsta kosti 14 frumefni sem flokkast sem „nauðsynleg snefilefni“ fyrir mannslíkamann. Þau kallast „nauðsynleg“ vegna þess að líkaminn þarf á þeim að halda til heilbrigðrar starfsemi, „snefil-“ vegna þess að þeirra er aðeins þörf í litlu magni og „-efni“ þrátt fyrir að þau séu í raun jónir. Tvö þessara nauðsynlegu snefilefna, króm og sink, eru nauðsynleg sem Cr^{3+} og Zn^{2+}. Skrifaðu rafeindaskipan þessara katjóna.

Prófaðu þig

Kalíum og magnesíum eru nauðsynleg í fæðu okkar. Skrifaðu rafeindaskipan þeirra jóna sem búast má við að myndist úr þessum frumefnum.

Zn: $[Ar]3d^{10}4s^2$

Cr: $[Ar]3d^5 4s^1$

Næst eru rafeindir fjarlægðar úr orkuhæsta svigrúminu. Hjá hliðarmálmum eru rafeindir fyrst fjarlægðar úr s-svigrúminu og síðan úr d-svigrúminu. Hjá frumefnum í p-blokk eru rafeindir fjarlægðar úr p-svigrúmum og síðan úr s-svigrúminu. Sink er í flokki 12 og ætti því að hafa hleðsluna 2+; það tapar þá aðeins tveimur rafeindum úr s-svigrúmi sínu. Króm er hliðarmálmur og á að tapa s-rafeindum sínum og síðan d-rafeindum sínum þegar það myndar katjón. Þannig fást eftirfarandi rafeindaskipanir fyrir jónirnar:

Zn^{2+}: $[Ar]3d^{10}$

Cr^{3+}: $[Ar]3d^3$

Prófaðu þig

Kalíum og magnesíum eru nauðsynleg í fæðu okkar. Skrifaðu rafeindaskipan þeirra jóna sem búast má við að myndist úr þessum frumefnum.

SVAR:

K^+: [Ar], Mg^{2+}: [Ne]

Rafeindaskipan anjóna

Flestar einatóma anjónir myndast þegar hlutlaus málmleysingjafrumeind tekur til sín nægilega margar rafeindir til að fylla ytri s- og p-svigrúm sín að fullu og fær þannig sömu rafeindaskipan og næsta eðalgas. Því er einfalt að ákvarða hleðslu slíkrar neikvæðrar jónar: hleðslan er jöfn fjölda þeirra rafeinda sem þarf til að fylla s- og p-svigrúm upprunalegu frumeindarinnar. Súrefni hefur til dæmis rafeindaskipanina $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$ en súrefnisanjónin hefur rafeindaskipan eðalgassins neons (Ne), $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$. Þær tvær viðbótarrafeindir sem þarf til að fylla gildissvigrúmin gefa oxíðjóninni hleðsluna 2– (O^{2-}).

SÝNIDÆMI 7.2

Ákvörðun rafeindaskipanar anjóna

Selen og joð eru tvö lífsnauðsynleg snefilefni sem mynda anjónir. Skrifaðu rafeindaskipan anjónanna.

Prófaðu þig

Se^{2-}: $[Ar]3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6$

I^-: $[Kr]4d^{10}5s^25p^6$

Prófaðu þig

Skrifaðu rafeindaskipan fosfórfrumeindar og neikvæðrar jónar hennar. Tilgreindu hleðslu anjónarinnar.

SVAR:

P: $[Ne]3s^23p^3$; P^{3-}: $[Ne]3s^23p^6$

7.2 Samgild tengi

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- lýsa myndun samgildra tengja
- skilgreina rafneikvæðni og meta skautun samgildra tengja

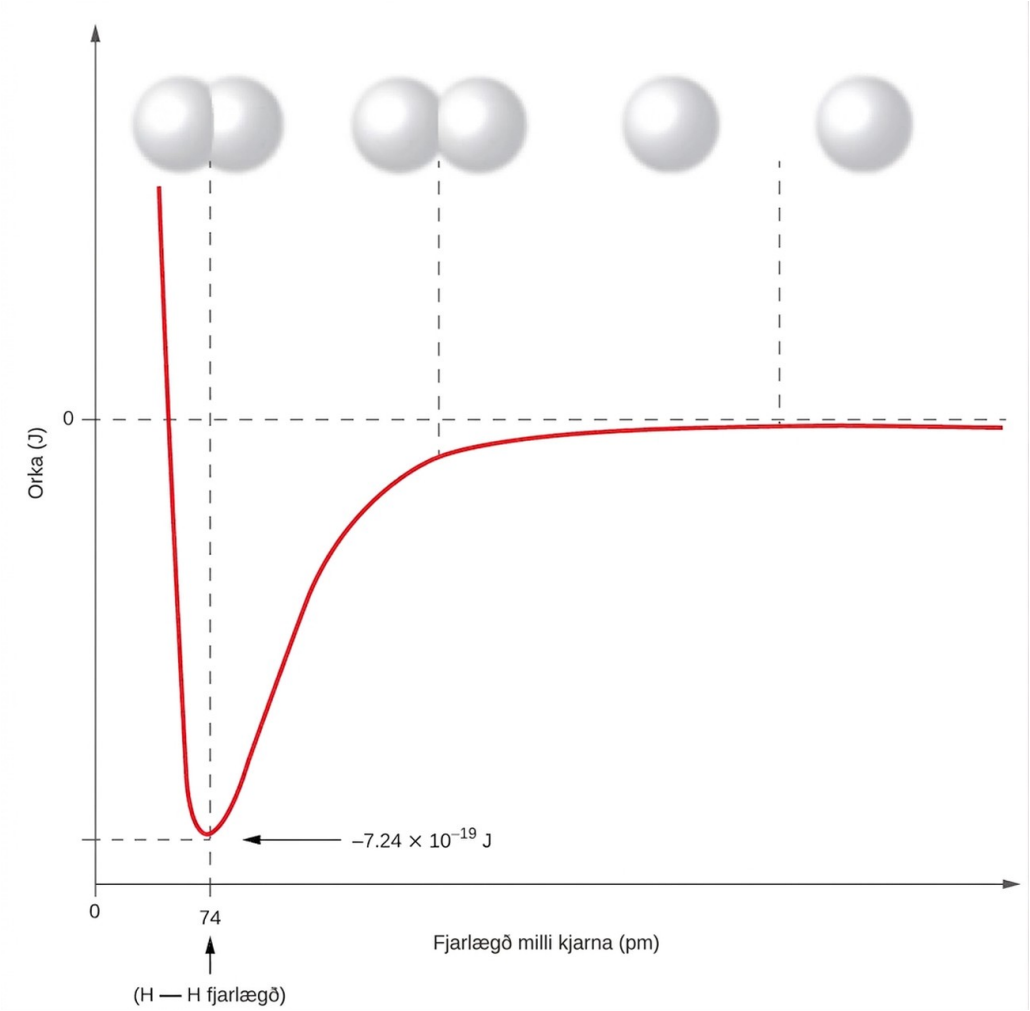
Jónatengi myndast vegna rafstöðuaðdráttarafls milli andstætt hlaðinna jóna. Þessar jónir verða venjulega til við flutning rafeinda milli málma og málmleysingja. Önnur tegund efnatengis verður til vegna sameiginlegs aðdráttarafls frumeinda að sameiginlegu rafeindapari. Slík tengi kallast samgild tengi. Samgild tengi myndast milli tveggja frumeinda þegar báðar hafa svipaða tilhneigingu til að draga rafeindir til sín (þ.e. þegar báðar frumeindirnar hafa sömu eða mjög svipaða jónunarorku og rafeindafíkn). Til dæmis tengjast tvær vetnisfrumeindir með samgildu tengi og mynda H_2-sameind; hvor vetnisfrumeind í H_2-

sameindinni hefur tvær rafeindir sem stöðga hana og gefur það hvorri frumeind sama fjölda gildisrafeinda og eðalgasið He.

Efnasambönd sem innihalda samgild tengi sýna aðra eðliseiginleika en jónaefni. Þar sem aðdráttarafl milli sameinda, sem eru rafhlutlausar, er veikara en milli rafhlaðinna jóna, hafa samgild efnasambönd almennt mun lægra bræðslu- og suðumark en jónaefni. Reyndar eru mörg samgild efnasambönd vökvar eða lofttegundir við stofuhita og í föstu formi eru þau venjulega mun mýkri en föst jónaefni. Þar að auki, þótt jónaefni séu góðir rafleiðarar þegar þau eru leyst upp í vatni, eru flest samgild efnasambönd óleysanleg í vatni. Þar sem þau eru rafhlutlaus leiða þau rafmagn illa í hvaða ástandi sem er.

Myndun samgildra tengja

Frumeindir málmleysingja mynda oft samgild tengi við aðrar frumeindir málmleysingja. Til dæmis inniheldur vetnissameindin, H_2, samgilt tengi milli tveggja vetnisfrumeinda sinna. Mynd 7.4 sýnir hvers vegna þetta tengi myndast. Ef byrjað er lengst til hægri sjáum við tvær aðskildar vetnisfrumeindir með ákveðna stöðuorku sem rauða línan sýnir. Eftir x-ásnum er fjarlægðin milli frumeindanna tveggja. Þegar frumeindirnar tvær nálgast hvor aðra (færast til vinstri eftir x-ásnum) byrja gildissvigrúm þeirra (1s) að skarast. Stöku rafeindirnar á hvorri vetnisfrumeind verka þá á báða frumeindakjarnana og fylla rýmið umhverfis báðar frumeindirnar. Sterkt aðdráttarafl hvorrar sameiginlegrar rafeindar að báðum kjörnum gerir kerfið stöðugt og stöðuorkan minnkar eftir því sem tengjalengdin minnkar. Ef frumeindirnar halda áfram að nálgast hvor aðra byrja jákvæðu hleðslurnar í kjörnunum tveimur að hrinda hvor annarri frá sér og stöðuorkan eykst. Tengjalengdin ræðst af þeirri fjarlægð þar sem stöðuorkan er minnst.



Mynd 7.4 Stöðuorka tveggja aðskilinna vetnisfrumeinda (hægra megin) minnkar þegar þær nálgast hvor aðra og stöku rafeindirnar á hvorri frumeind deilast til að mynda samgilt tengi. Tengjalengdin er sú fjarlægð milli kjarna þar sem stöðuorkan er minnst.

Mikilvægt er að muna að bæta þarf við orku til að rjúfa efnatengi (innvermið ferli), en við myndun efnatengja losnar orka (útvermið ferli). Í tilfelli H_2 er samgilda tengið mjög sterkt; mikilli orku, 436 kJ, þarf að bæta við til að rjúfa tengið í einu móli af vetnissameindum og fá frumeindirnar til að aðskiljast:

$$H_2(g) \rightarrow 2\,H(g)\,\Delta H = 436\,\text{kJ}$$

Aftur á móti losnar sama magn orku þegar eitt mól af H_2-sameindum myndast úr tveimur mólum af H frumeindum:

$$2H(g) \rightarrow H_2(g)\,\Delta H = -436\,\text{kJ}$$

Hrein og skautuð samgild tengi

Ef frumeindirnar sem mynda samgilt tengi eru eins, eins og í H_2, Cl_2 og öðrum tvífrumeindasameindum, þá deilast rafeindirnar í tenginu jafnt á milli þeirra. Þetta kallast

óskautað samgilt tengi. Rafeindir sem deilast í óskautuðum samgildum tengjum hafa jafnar líkur á að vera nálægt hvorum kjarna.

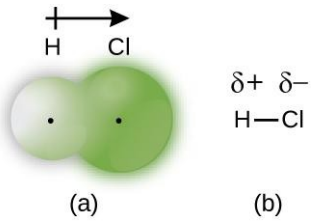
Í tilfelli Cl_2 byrjar hver frumeind með sjö gildisrafeindir og hvert Cl deilir einni rafeind með hinu og myndar eitt samgilt tengi:

$$Cl + Cl \rightarrow Cl_2$$

Heildarfjöldi rafeinda umhverfis hverja einstaka frumeind samanstendur af sex óbindandi rafeindum og tveimur sameiginlegum (þ.e. bindandi) rafeindum, eða átta rafeindum alls. Þetta samsvarar fjölda gildisrafeinda í eðalgasinu argoni. Þar sem tengdu frumeindirnar eru eins hefur Cl_2 einnig óskautað samgilt tengi.

Þegar frumeindirnar sem tengjast með samgildu tengi eru ólíkar er rafeindunum deilt, en ekki lengur jafnt. Þess í stað dragast tengirafeindirnar meira að annarri frumeindinni en hinni, sem veldur hliðrun á rafeindaþéttleika í átt að þeirri frumeind. Þessi ójafna dreifing rafeinda kallast skautað samgilt tengi og einkennist af hluthleðslum, jákvæðri á annarri frumeindinni og neikvæðri á hinni. Frumeindin sem dregur rafeindirnar sterkar til sín fær neikvæðu hluthleðsluna og öfugt. Til dæmis dvelja rafeindirnar í H–Cl tengi vetnisklóríðsameindar lengur nálægt klórfrumeindinni en vetnisfrumeindinni. Þannig ber klórfrumeindin neikvæða hluthleðslu og vetnisfrumeindin jákvæða hluthleðslu í HCl-sameind. Mynd 7.5 sýnir dreifingu rafeinda í H–Cl tenginu. Taktu eftir að skyggða svæðið umhverfis Cl er mun stærra en umhverfis H. Berðu þetta saman við mynd 7.4, sem sýnir jafna dreifingu rafeinda í óskautaða H_2-tenginu.

Stundum táknum við jákvæða og neikvæða hluthleðslu á frumeindunum í skautuðu samgildu tengi með litla gríska bókstafnum „delta“, δ, ásamt plús- eða mínusmerki til að gefa til kynna hvort frumeindin hafi jákvæða hluthleðslu (δ+) eða neikvæða hluthleðslu (δ–). Þessi táknun er sýnd fyrir H–Cl-sameindina á mynd 7.5.



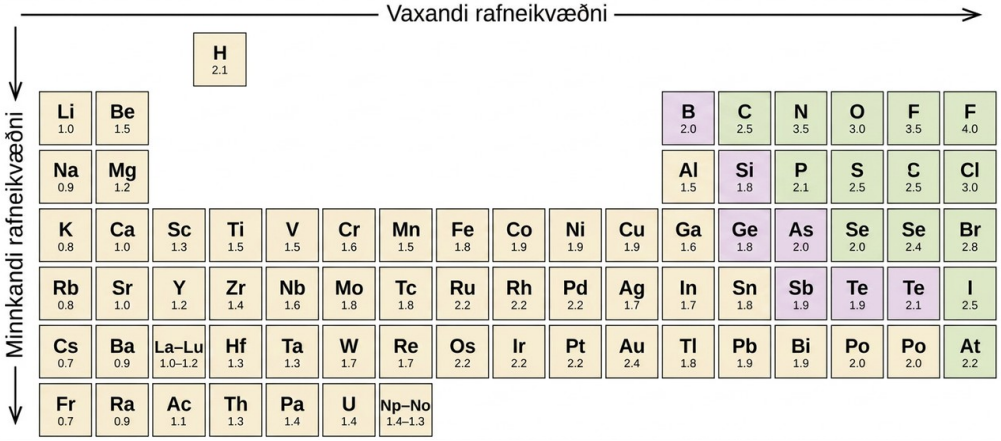
Mynd 7.5 (a) Dreifing rafeindaþéttleika í HCl-sameindinni er ójöfn. Rafeindaþéttleikinn er meiri umhverfis klórkjarnann. Litlu, svörtu punktarnir sýna staðsetningu vetnis- og klórkjarnanna í sameindinni. (b) Táknin δ+ og δ– gefa til kynna skautun H–Cl tengisins.

Rafneikvæðni

Hvort efnatengi er óskautað eða skautað samgilt tengi ræðst af eiginleika tengdra frumeinda sem kallast rafneikvæðni. Rafneikvæðni er mælikvarði á tilhneigingu frumeindar til að draga rafeindir (eða rafeindaþéttleika) til sín. Hún ræður því hvernig sameiginlegu rafeindirnar dreifast milli frumeindanna tveggja í tenginu. Því sterkar sem frumeind dregur til sín rafeindirnar í tengjum sínum, því meiri er rafneikvæðni hennar. Rafeindir í skautuðu samgildu tengi hliðrast í átt að rafneikvæðari frumeindinni. Þannig er rafneikvæðari

frumeindin sú sem ber neikvæða hluthleðslu. Því meiri sem munurinn á rafneikvæðni er, því skautaðri verður rafeindadreifingin og því stærri verða hluthleðslur frumeindanna.

Mynd 7.6 sýnir gildi rafneikvæðni frumefnanna eins og einn frægasti efnafræðingur tuttugustu aldar setti þau fram: Linus Pauling (mynd 7.7). Almennt eykst rafneikvæðni frá vinstri til hægri yfir lotu í lotukerfinu og minnkar niður flokk. Þannig hafa málmleysingjarnir, sem eru efst til hægri, tilhneigingu til að hafa hæstu rafneikvæðnina, og er flúor rafneikvæðasta frumefni allra (EN = 4,0). Málmar eru almennt minna rafneikvæð frumefni og málmarnir í flokki 1 hafa lægstu rafneikvæðnina. Athugið að eðalgösum er sleppt á þessari mynd vegna þess að þessar frumeindir deila venjulega ekki rafeindum með öðrum frumeindum, þar sem þær hafa fullt gildishvolf. (Þó að efnasambönd eðalgasa eins og XeO_2 séu vissulega til, geta þau aðeins myndast við öfgakenndar aðstæður og falla því ekki vel að almennu líkani rafneikvæðni.)



Mynd 7.6 Gildi rafneikvæðni sem Pauling leiddi út fylgja fyrirsjáanlegri lotubundinni tilhneigingu, þar sem hærri rafneikvæðni er efst til hægri í lotukerfinu.

Rafneikvæðni og rafeindafikn

Við verðum að gæta þess að rugla ekki saman rafneikvæðni og rafeindafikn. Rafeindafikn frumefnis er mælanlegur eðliseiginleiki, nánar tiltekið sú orka sem losnar eða binst þegar einangruð frumeind í gasfasa tekur til sín rafeind, mæld í kJ/mól. Rafneikvæðni lýsir hins vegar því hversu fast frumeind dregur til sín rafeindir í efnatengi. Hún er víddarlaus stærð sem er reiknuð en ekki mæld. Pauling leiddi út fyrstu gildi rafneikvæðni með því að bera saman þá orku sem þarf til að rjúfa mismunandi tegundir efnatengja. Hann valdi handahófskenndan, hlutfallslegan kvarða sem spannar frá 0 upp í 4.

SVIPMYND AF EFNAFRÆÐINGI

Linus Pauling

Linus Pauling, sem sýndur er á mynd 7.7, er eini maðurinn sem hefur hlotið tvenn óskipt (einstaklingsbundin) Nóbelsverðlaun: önnur í efnafræði árið 1954 fyrir störf sín að eðli efnatengja og hin friðarverðlaunin árið 1962 fyrir andstöðu sína við gereyðingarvopn. Hann

þróaði margar af þeim kenningum og hugtökum sem eru grundvöllur núverandi skilnings okkar á efnafræði, þar á meðal rafneikvæðni og rafeindaómunargerðir.

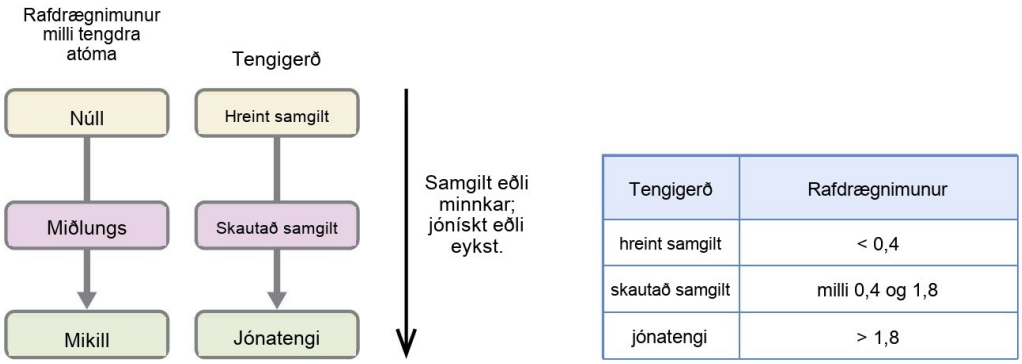


Mynd 7.7 Linus Pauling (1901–1994) lagði margt mikilvægt af mörkum til efnafræðinnar. Hann var einnig áberandi aðgerðasinni og vakti athygli á málefnum sem tengdust heilsu og kjarnorkuvopnum.

Pauling lagði einnig mikið af mörkum til margra annarra fræðigreina en efnafræði. Rannsóknir hans á sigðkornablóðleysi leiddu í ljós orsök sjúkdómsins — afbrigðilegt prótein í blóðinu sem erfist — og ruddu brautina fyrir sameindaerfðafræði. Störf hans skiptu einnig sköpum við að draga úr tilraunum með kjarnorkuvopn; hann sýndi fram á að geislavirkt ryk frá kjarnorkutilraunum stefndi lýðheilsu í hættu.

Rafneikvæðni og tegund efnatengis

Algildi rafneikvæðnimunar (ΔEN) tveggja tengdra frumeinda gefur gróft mat á þeirri skautun sem búast má við í efnatenginu og þar með tegund þess. Þegar mismunurinn er mjög lítill eða núll er efnatengið samgilt og óskautað. Þegar hann er mikill er efnatengið skautað samgilt eða jónatengi. Algildi rafneikvæðnimunar milli frumeindanna í tengjunum H–H, H–Cl og Na–Cl eru 0 (óskautað), 0,9 (skautað samgilt) og 2,1 (jónatengi). Deiling rafeinda milli frumeinda spannar allt frá því að vera fullkomlega jöfn (óskautað samgilt tengi) yfir í að vera engin (jónatengi). Mynd 7.8 sýnir sambandið milli rafneikvæðnimunar og tegundar efnatengis.



Tengigerð	Rafdrægnimunur
hreint samgilt	< 0,4
skautað samgilt	milli 0,4 og 1,8
jónatengi	> 1,8

Mynd 7.8 Eftir því sem rafneikvæðnimismunur milli tveggja frumeinda eykst verður efnatengið meira jónatengi.

Gróf nálgun á rafneikvæðnimismun sem tengist samgildum, skautuðum samgildum og jónatengjum er sýnd á mynd 7.8. Þessi tafla er þó aðeins almenn viðmiðun og frá henni eru margar undantekningar. Til dæmis hafa H- og F-frumeindirnar í HF rafneikvæðnimuninn 1,9

og N- og H-frumeindirnar í NH_3 mismuninn 0,9, en samt mynda bæði þessi efnasambönd tengi sem teljast skautuð samgild. Sömuleiðis hafa Na- og Cl-frumeindirnar í NaCl rafneikvæðnimuninn 2,1 og Mn- og I-frumeindirnar í MnI_2 mismuninn 1,0, en samt mynda bæði þessi efni jónaefni.

Besta viðmiðið um samgilt eðli eða jónaeðli efnatengis er að skoða tegundir þeirra frumeinda sem eiga í hlut og afstæða stöðu þeirra í lotukerfinu. Tengi milli tveggja málmleysingja eru almennt samgild; tengi milli málms og málmleysingja eru oft jónatengi.

Sum efnasambönd innihalda bæði samgild tengi og jónatengi. Frumeindum í fjölatóma jónum, eins og OH^-, NO_3^- og NH_4^+, er haldið saman með skautuðum samgildum tengjum. Hins vegar mynda þessar fjölatóma jónir jónaefni með því að sameinast jónum með gagnstæða hleðslu. Til dæmis inniheldur kalíumnítrat, KNO_3, K^+-katjónina og fjölatóma anjónina NO_3^-. Þannig eru tengin í kalíumnítrati jónatengi að hluta og stafa af rafstöðuaðdráttarafli milli jónanna K^+ og NO_3^-, en jafnframt samgild milli köfnunarefnis- og súrefnisfrumeindanna í NO_3^-.

$$NO_3^-,$$

$$NH_4^+,$$

$$NO_3^-$$

$$NO_3^-,$$

$$NO_3^-.$$

SÝNIDÆMI 7.3

Rafneikvæðni og skautun efnatengja

Skautun efnatengja gegnir mikilvægu hlutverki við að ákvarða byggingu próteina. Með því að nota gildi rafneikvæðni á

C–H, C–N, C–O, N–H, O–H, S–H

Lausn

Skautun þessara tengja eykst eftir því sem algildi rafneikvæðnimunar stækkar. Frumeindin sem merkt er δ– er sú rafneikvæðari af þeim tveimur.

Skautun tengja og mismunur á rafneikvæðni

Tafla 7.1

Tengi	ΔEN	Polarity
C–H	0.4	$\overset{\delta-}{\mathrm{C}}-\overset{\delta+}{\mathrm{H}}$
S–H	0.4	$\overset{\delta-}{\mathrm{S}}-\overset{\delta+}{\mathrm{H}}$
C–N	0.5	$\overset{\delta+}{\mathrm{C}}-\overset{\delta-}{\mathrm{N}}$
N–H	0.9	$\overset{\delta-}{\mathrm{N}}-\overset{\delta+}{\mathrm{H}}$
C–O	1.0	$\overset{\delta+}{\mathrm{C}}-\overset{\delta-}{\mathrm{O}}$
O–H	1.4	$\overset{\delta-}{\mathrm{O}}-\overset{\delta+}{\mathrm{H}}$

Prófaðu þig

Silíkon eru fjölliðusambönd sem innihalda meðal annars eftirfarandi tegundir samgildra tengja: Si–O, Si–C, C–H og C–C. Með því að nota gildi fyrir rafneikvæðni í

SVAR:

Tengi	Electronegativity Difference	Polarity
C–C	0.0	nonpolar
C–H	0.4	$\overset{\delta-}{\mathrm{C}}-\overset{\delta+}{\mathrm{H}}$
Si–C	0.7	$\overset{\delta+}{\mathrm{Si}}-\overset{\delta-}{\mathrm{C}}$
Si–O	1.7	$\overset{\delta+}{\mathrm{Si}}-\overset{\delta-}{\mathrm{O}}$

7.3 Lewistákn og Lewisbyggingar

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- skrifa Lewistákn fyrir óhlaðnar frumeindir og jónir
- teikna Lewisbyggingar sem sýna tengin í einföldum sameindum

Hingað til í þessum kafla höfum við rætt um ýmsar tegundir tengja sem myndast milli frumeinda og/eða jóna. Í öllum tilvikum fela þessi tengi í sér deilingu eða flutning á gildisrafeindum milli frumeinda. Í þessum hluta munum við skoða algengustu aðferðina til að sýna gildisrafeindir og efnatengi, það er að segja Lewistákn og Lewisbyggingar.

Lewistákn

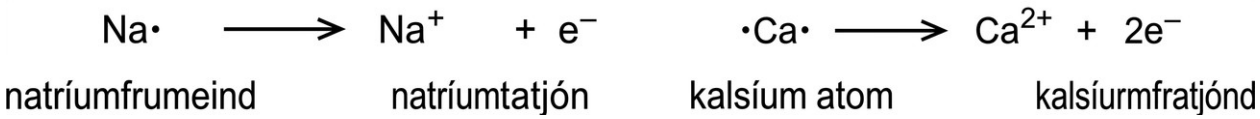
Við notum Lewistákn til að lýsa rafeindaskipan gildisrafeinda í frumeindum og einatóma jónum. Lewistákn samanstendur af efnatákni frumefnisins sem er umkringt einum punkti fyrir hverja gildisrafeind þess:

Mynd 7.9 sýnir Lewistákn fyrir frumefnin í þriðju lotu lotukerfisins.

Frumeindir	Rafeindaskipan	Lewistákn
natríum	$[Ne]3s^1$	Na·
magnesíum	$[Ne]3s^2$	·Mg·
ál	$[Ne]3s^23p^1$	·Al·
kísill	$[Ne]3s^23p^2$	·Si·
fosfór	$[Ne]3s^23p^3$	·P·
brennisteinn	$[Ne]3s^23p^4$	:S·
klór	$[Ne]3s^23p^5$	:Cl·
argon	$[Ne]3s^23p^6$	:Ar:

Mynd 7.9 Lewistákn sem sýna fjölda gildisrafeinda fyrir hvert frumefni í þriðju lotu lotukerfisins.

Einnig er hægt að nota Lewistákn til að sýna myndun katjóna úr frumeindum, eins og hér er sýnt fyrir natríum og kalsíum:



Sömuleiðis er hægt að nota þau til að sýna myndun anjóna úr frumeindum, eins og hér er sýnt fyrir klór og brennistein:



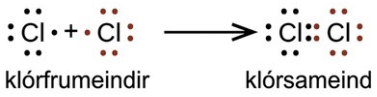
Mynd 7.10 sýnir hvernig Lewistákn eru notuð til að sýna flutning rafeinda við myndun jónaefna.

Málmur		Málmleysingi		Jónaefni
Na•	+	:Cl•	⟶	$Na^+[:Cl:]^-$
natríumfrumeind		klórfrumeind		natríumklóríð (natríumjón og klóríðjón)
•Mg•	+	:O•	⟶	$Mg^{2+}[:O:]^{2-}$
magnesíumfrumeind		súrefnisfrumeind		magnesíumoxíð (magnesíumjón og oxíðjón)
•Ca•	+	2 :F•	⟶	$Ca^{2+}[:F:]^-_2$
kalsíumfrumeind		flúorfrumeindir		kalsíumflúoríð (kalsíumjón og tvær flúoríðjónir)

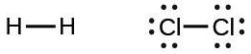
Mynd 7.10 Katjónir myndast þegar frumeindir tapa rafeindum, sem er táknað með færri Lewispunktum, en anjónir myndast þegar frumeindir bæta við sig rafeindum. Heildarfjöldi rafeinda breytist ekki.

Lewisbyggingar

Við notum einnig Lewistákn til að sýna myndun samgildra tengja, sem eru sýnd í Lewisbyggingum, sem eru teikningar sem lýsa tengjum í sameindum og fjölatóma jónum. Til dæmis, þegar tvær klórfrumeindir mynda klórsameind, deila þær einu rafeindapari:



Lewisbyggingin sýnir að hver Cl-frumeind hefur þrjú rafeindapör sem ekki eru notuð í tengi (kallast stök rafeindapör) og eitt sameiginlegt rafeindapar (skrifað á milli frumeindanna). Stundum er strik (eða lína) notað til að gefa til kynna sameiginlegt rafeindapar:



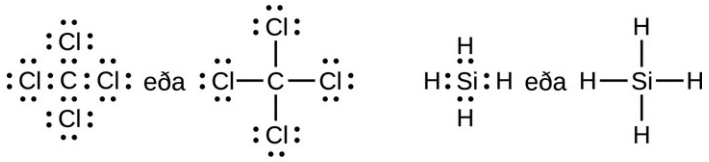
Eitt sameiginlegt rafeindapar kallast eintengi. Hver Cl-frumeind víxlverkar við átta gildisrafeindir: þær sex sem eru í stöku rafeindapörunum og þær tvær sem eru í eintenginu.

Áttundreglan

Hinar halógensameindirnar (F_2, Br_2, I_2 og At_2) mynda tengi líkt og í klórsameindinni: eitt eintengi milli frumeinda og þrjú stök rafeindapör á hverja frumeind. Þetta gerir hverri halógenfrumeind kleift að ná rafeindaskipan eðalgassins. Sú tilhneiging frumeinda í aðalflokkum að mynda nægilega mörg tengi til að fá átta gildisrafeindir kallast áttareglan.

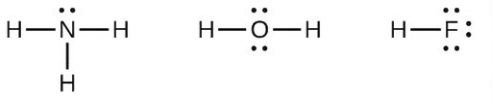
Oft má spá fyrir um fjölda tengja sem frumeind getur myndað út frá þeim fjölda rafeinda sem þarf til að uppfylla áttaregluna (hafa átta gildisrafeindir). Þetta á sérstaklega við um málmleysingja í annarri lotu lotukerfisins (C, N, O og F). Til dæmis hefur hver frumeind frumefnis í flokki 14 fjórar rafeindir á ysta hveli og þarf því fjórar rafeindir til viðbótar til að

uppfylla áttaregluna. Þessar fjórar rafeindir fást með því að mynda fjögur samgild tengi, eins og sýnt er hér fyrir kolefni í CCl_4 (kolefnistetraklóríði) og kísil í SiH_4 (sílani). Þar sem vetni þarf aðeins tvær rafeindir til að fylla gildishvolf sitt er það undantekning frá áttareglunni. Hliðarmálmar og innri hliðarmálmar fylgja heldur ekki áttareglunni:



kolefnistetraklóríð sílan

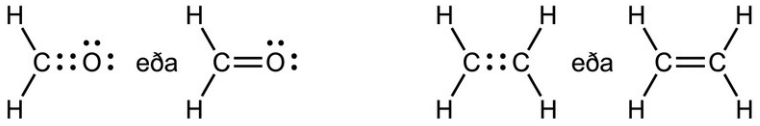
Frumefni í flokki 15, eins og köfnunarefni, hafa fimm gildisrafeindir í Lewistákni frumeindarinnar: eitt stakt rafeindapar og þrjár óparaðar rafeindir. Til að uppfylla áttaregluna mynda þessar frumeindir þrjú samgild tengi, líkt og í NH_3 (ammóníaki). Súrefni og aðrar frumeindir í flokki 16 uppfylla áttaregluna með því að mynda tvö samgild tengi:



ammóníak Vatn vetnisflúoríð

Tví- og þrítengi

Eins og áður hefur komið fram kallast það eintengi þegar par frumeinda deilir einu rafeindapari. Hins vegar getur par frumeinda þurft að deila fleiri en einu rafeindapari til að uppfylla áttaregluna. Tvítengi myndast þegar tveimur rafeindapörum er deilt milli tveggja frumeinda, líkt og milli kolefnis- og súrefnisfrumeindanna í CH_2O (formaldehýð) og milli kolefnisfrumeindanna tveggja í C_2H_4 (etýleni):



formaldehýð etýlen

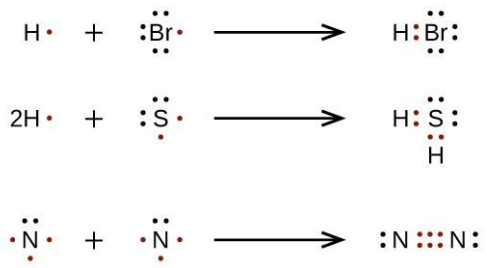
Þrítengi myndast þegar þremur rafeindapörum er deilt milli tveggja frumeinda, líkt og í kolmónoxíði (CO) og sýaníðjóninni (CN^-):



kolmónoxíð kolmónoxíð sýaníðjón

Að rita Lewisbyggingar með áttareglunni

Fyrir mjög einfaldar sameindir og sameindajónir getum við ritað Lewisbyggingar einfaldlega með því að para saman óparaðar rafeindir á frumeindunum sem mynda þær. Sjá þessi dæmi:



Fyrir flóknari sameindir og sameindajónir er gagnlegt að fylgja skref fyrir skref ferlinu sem lýst er hér:

1. Ákvarðaðu heildarfjölda gildisrafeinda (á ysta hveli). Fyrir katjónir skal draga eina rafeind frá fyrir hverja jákvæða hleðslu. Fyrir anjónir skal bæta við einni rafeind fyrir hverja neikvæða hleðslu.
2. Teiknaðu grindbyggingu sameindarinnar eða jónarinnar og raðaðu frumeindunum umhverfis miðjufrumeind. (Að jafnaði ætti að setja það frumefni sem er minnst rafneikvætt í miðjuna.) Tengdu hverja frumeind við miðjufrumeindina með eintengi (einu rafeindapari).
3. Dreifðu eftirstandandi rafeindum sem stökum rafeindapörum á endafrumeindirnar (að vetni undanskildu) þannig að áttareglan sé uppfyllt fyrir hverja frumeind.
4. Settu allar eftirstandandi rafeindir á miðjufrumeindina.
5. Endurraðaðu rafeindum endafrumeindanna til að mynda fjöltengi við miðjufrumeindina svo hægt sé að uppfylla áttaregluna þar sem því verður við komið.

Ákvarðum Lewisbyggingar fyrir SiH_4, CHO_2^-, NO^+ og OF_2 sem dæmi um hvernig þessari aðferð er beitt:CHO_2^-,

1. Ákvarðaðu heildarfjölda gildisrafeinda (á ysta hveli) í sameindinni eða jóninni.
   - Fyrir sameind leggjum við saman fjölda gildisrafeinda á hverri frumeind í sameindinni:

$$\begin{aligned} &\mathrm{SiH_4} \\ &\mathrm{Si:\ 4\ valence\ electrons/atom\ \times\ 1\ atom} = 4 \\ +\ &\mathrm{H:\ 1\ valence\ electron/atom\ \times\ 4\ atoms} = 4 \\ &= 8\ \text{valence electrons} \end{aligned}$$

   - Fyrir neikvæða jón, eins og CHO_2^-, bætum við fjölda gildisrafeinda frumeindanna við fjölda neikvæðra hleðslna á jóninni (ein rafeind bætist við fyrir hverja neikvæða hleðslu):CHO_2^-,

$$
\begin{aligned}
&\mathrm{CHO_2^-}\\
&\text{C: 4 valence electrons/atom} \times 1 \text{ atom} = 4\\
&\text{H: 1 valence electron/atom} \times 1 \text{ atom} = 1\\
&\text{O: 6 valence electrons/atom} \times 2 \text{ atoms} = 12\\
+\ &\qquad\qquad 1 \text{ additional electron} = 1\\
&\qquad\qquad\qquad\qquad = 18 \text{ valence electrons}
\end{aligned}
$$

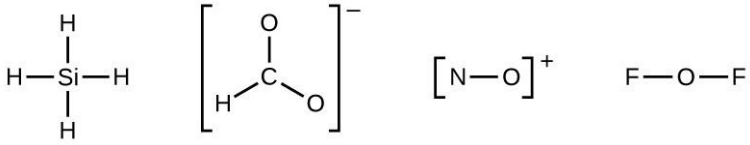
- Fyrir jákvæða jón, eins og NO^+, leggjum við saman fjölda gildisrafeinda frumeindanna í jóninni og drögum síðan fjölda jákvæðra hleðslna á jóninni (ein rafeind tapast fyrir hverja jákvæða hleðslu) frá heildarfjölda gildisrafeinda:

$$
\begin{aligned}
&\mathrm{NO^+}\\
&\text{N: 5 valence electrons/atom} \times 1 \text{ atom} = 5\\
&\text{O: 6 valence electron/atom} \times 1 \text{ atom} = 6\\
+\ &-1 \text{ electron (positive charge)} \qquad = -1\\
&\qquad\qquad\qquad\qquad = 10 \text{ valence electrons}
\end{aligned}
$$

- Þar sem OF_2 er hlutlaus sameind leggjum við einfaldlega saman fjölda gildisrafeinda:

$$
\begin{aligned}
&\mathrm{OF_2}\\
&\text{O: 6 valence electrons/atom} \times 1 \text{ atom} = 6\\
+\ &\text{F: 7 valence electrons/atom} \times 2 \text{ atoms} = 14\\
&\qquad\qquad\qquad\qquad = 20 \text{ valence electrons}
\end{aligned}
$$

2. Teiknaðu grindbyggingu sameindarinnar eða jónarinnar, raðaðu frumeindunum umhverfis miðjufrumeind og tengdu hverja frumeind við miðjufrumeindina með eintengi (einu rafeindapari). (Athugaðu að við táknum jónir með hornklofum utan um bygginguna og sýnum hleðsluna fyrir utan hornklofana:) Þegar nokkrar upprðanir frumeinda eru mögulegar, eins og fyrir CHO_2^-, verðum við að nota tilraunagögn til að velja réttu röðunina. Almennt er rafneikvæðara frumefnið líklegra til að vera jaðarfrumeind. Í CHO_2^- verður kolefni því miðjufrumeindin. Vetni er nær alltaf jaðarfrumeind.

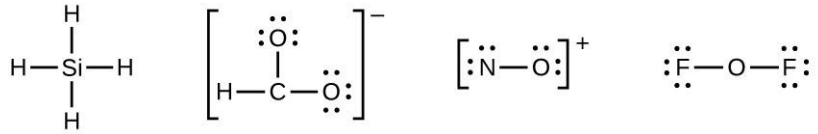


CHO_2^-,

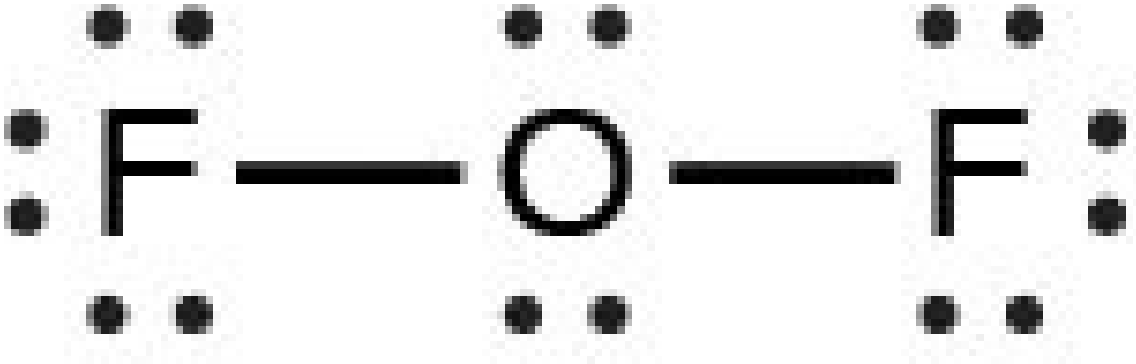
CHO_2^-,

ClO_4^-.

3. Dreifðu eftirstandandi rafeindum sem stökum rafeindapörum á endafrumeindirnar (nema vetni) til að fylla gildishvolfin með átta rafeindum.
   - Engar rafeindir eru eftir á SiH



4. Settu allar eftirstandandi rafeindir á miðjufrumeindina.
   - Fyrir SiH_4, CHO_2^- og NO^+, eru engar rafeindir eftir; við höfum þegar komið fyrir öllum rafeindunum sem ákvarðaðar voru í skrefi 1.CHO_2^-,
   - Fyrir OF_2 voru 16 rafeindir eftir í skrefi 3 og við komum fyrir 12, þannig að 4 eru eftir sem þarf að setja á miðjufrumeindina:

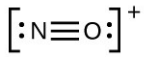


5. Endurraðaðu rafeindum endafrumeindanna til að mynda fjöltengi við miðjufrumeindina svo hægt sé að uppfylla áttaregluna þar sem því verður við komið.
   - SiH_4: Si uppfyllir þegar áttaregluna, svo ekkert þarf að gera.
   - CHO_2^-:Við höfum dreift gildisrafeindunum sem stökum rafeindapörum á súrefnisfrumeindirnar, en kolefnisfrumeindin uppfyllir ekki áttaregluna:



   - NO^+: Fyrir þessa jón bættum við við átta gildisrafeindum, en hvorug frumeindin uppfyllir áttaregluna. Við getum ekki bætt við fleiri rafeindum þar sem við höfum þegar notað heildarfjöldann sem við fundum í skrefi 1, þannig að við verðum að færa rafeindir til að mynda fjöltengi: Þetta uppfyllir samt ekki áttaregluna, svo við verðum að færa annað par og mynda þrítengi:





– Í OF_2 hefur hver frumeind áttareglu eins og teiknað er, svo ekkert breytist.

SÝNIDÆMI 7.4

Writing Lewis Structures

Cassini-Huygens leiðangur NASA greindi stórt ský af eitraðri vetnisblásýru (HCN) á Títan, einu af tunglum Satúrnusar. Títan inniheldur einnig etan (H_3CCH_3), asetýlen (HCCH) og ammoníak (NH_3). Hverjar eru Lewisbyggingar þessara sameinda?

Lausn

1. Skref 1. Reiknaðu fjölda gildisrafeinda. HCN: (1 × 1) + (4 × 1) + (5 × 1) = 10 H_3CCH_3: (1 × 3) + (2 × 4) + (1 × 3) = 14 HCCH: (1 × 1) + (2 × 4) + (1 × 1) = 10 NH_3: (5 × 1) + (3 × 1) = 8

×

×

×

×

×

×

×

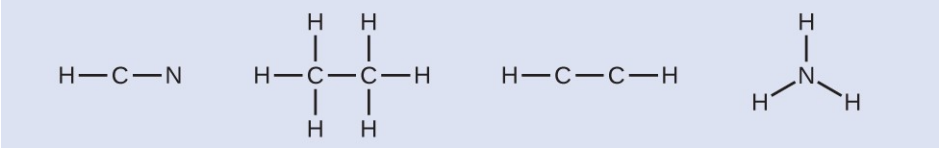
×

×

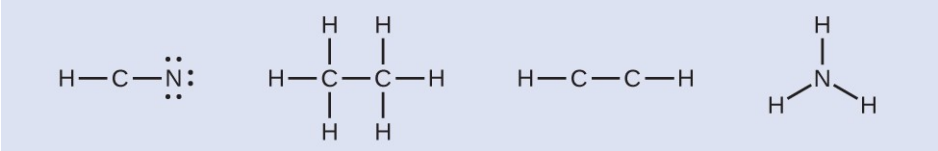
×

×

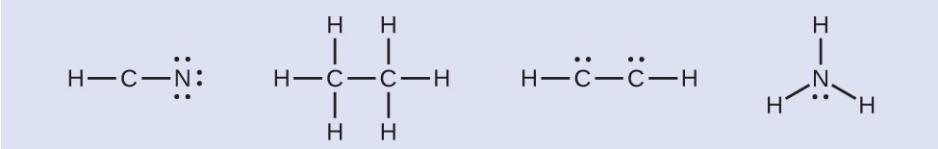
2. Skref 2. Teiknaðu grindbyggingu og tengdu frumeindirnar með eintengjum. Mundu að H er aldrei miðjufrumeind:



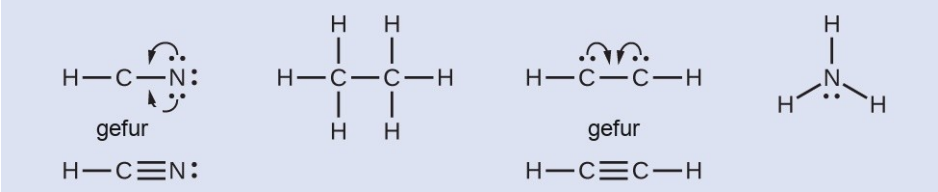
3. Skref 3. Þar sem þörf krefur skal dreifa rafeindum á endafrumeindirnar: HCN: sex rafeindir settar á N H_3CCH_3: engar rafeindir eftir HCCH: engar endafrumeindir sem geta tekið við rafeindum NH_3: engar endafrumeindir sem geta tekið við rafeindum



4. Skref 4. Þar sem þörf krefur skal setja eftirstandandi rafeindir á miðjufrumeindina: HCN: engar rafeindir eftir H_3CCH_3: engar rafeindir eftir HCCH: fjórar rafeindir settar á kolefni NH_3: tvær rafeindir settar á köfnunarefni



5. Skref 5. Þar sem þörf krefur skal endurraða rafeindum til að mynda fjöltengi svo að áttareglan sé uppfyllt fyrir hverja frumeind: HCN: mynda tvö C-N tengi til viðbótar H_3CCH_3: allar frumeindir hafa réttan fjölda rafeinda HCCH: mynda þrítengi milli kolefnisfrumeindanna tveggja NH_3: allar frumeindir hafa réttan fjölda rafeinda



Prófaðu þig

Bæði kolmónoxíð, CO, og koldíoxíð, CO_2, eru myndefni við bruna jarðefnaeldsneytis. Báðar þessar lofttegundir valda einnig vandamálum: CO er eitrað og CO_2 hefur verið tengt við hnattrænar loftslagsbreytingar. Hverjar eru Lewisbyggingar þessara tveggja sameinda?

SVAR:



HVERNIG VÍSINDAGREINAR TENGJAST

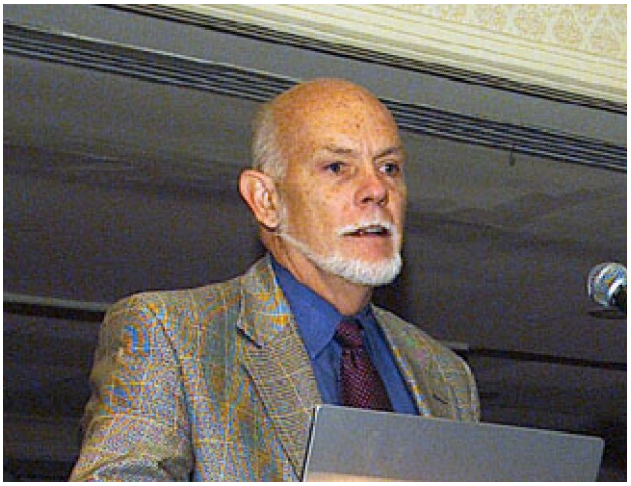
Fullerene Chemistry

Kolefni, í ýmsum formum og efnasamböndum, hefur verið þekkt frá forsögulegum tíma. Sót hefur verið notað sem litarefni (oft kallað kolsvart) í þúsundir ára. Viðarkol, sem eru rík af kolefni, hafa sömuleiðis verið mikilvæg fyrir þróun mannkyns. Kolefni er lykilviðbót við járn í stálgerð og demantar hafa sérstakan sess bæði í menningu og iðnaði. Með allri þessari notkun fylgdu miklar rannsóknir, sérstaklega með tilkomu lífrænnar efnafræði. Og jafnvel þótt öll þekkt form og hlutverk frumefnisins væru ljós, fóru vísindamenn að uppgötva möguleika á enn fjölbreyttari og stærri kolefnisbyggingum.

Strax á sjöunda áratug síðustu aldar fóru efnafræðingar að taka eftir flóknum kolefnisbyggingum, en þeir höfðu lítil gögn til stuðnings hugmyndum sínum og verk þeirra rötuðu ekki í meginstrauminn. Eiji Osawa spáði fyrir um kúlulaga form út frá athugunum á svipaðri byggingu, en verk hans voru lítt þekkt utan Japans. Á sama hátt var ítarlegasta framlagið líklega frá tölvuefnafræðingnum Elenu Galpern, sem árið 1973 spáði fyrir um afar stöðuga sameind með 60 kolefnisfrumeindum; verk hennar voru einnig einangruð við heimaland hennar Rússland. Síðar leitaðist Harold Kroto, í samstarfi við kanadíska útvarpsstjörnufræðinga, við að leiða í ljós eðli langra kolefniskeðja sem höfðu fundist í geimnum milli stjarnanna.

Kroto vildi nota vél sem teymi Richards Smalley við Rice-háskóla hafði þróað til að læra meira um þessar byggingar. Ásamt Robert Curl, sem hafði kynnt þá, og þremur framhaldsnemum — James Heath, Sean O'Brien og Yuan Liu — framkvæmdu þeir viðamikla röð tilrauna sem leiddu til mikilvægrar uppgötvunar.

Árið 1996 voru Nóbelsverðlaunin í efnafræði veitt Richard Smalley (mynd 7.11), Robert Curl og Harold Kroto fyrir vinnu þeirra við að uppgötva nýtt form kolefnis, C_{60} buckminsterfúlleren-sameindina (mynd 7.1). Heill flokkur efnasambanda, þar á meðal kúlur og rör af ýmsu formi, uppgötvaðist út frá C_{60}. Þessi tegund sameinda, sem kallast fúlleren, lofar góðu í margvíslegum notkunarmöguleikum. Vegna stærðar sinnar og lögunar geta fúlleren-efni hjúpað aðrar sameindir, svo þau hafa sýnt möguleika í ýmsum notkunarmöguleikum, allt frá vetnisgeymslu til markvissra lyfjagjafakerfa. Þau búa einnig yfir einstökum rafeinda- og ljóseiginleikum sem hafa nýst vel í sólarknúnum tækjum og efnafræðilegum skynjurum.



Mynd 7.11 Richard Smalley (1943–2005), prófessor í eðlisfræði, efnafræði og stjörnufræði við Rice-háskóla, var einn helsti talsmaður fúlleren-efnafræði. Við andlát hans árið 2005 heiðraði öldungadeild Bandaríkjaþings hann sem „föður nanótækninnar“. (mynd: Orkumálaráðuneyti Bandaríkjanna)

Undantekningar frá áttareglunni

Margar samgildar sameindir hafa miðjufrumeindir sem hafa ekki átta rafeindir í Lewisbyggingum sínum. Þessar sameindir falla í þrjá flokka:

- Sameindir með oddatölu gildisrafeinda hafa eina óparaða rafeind.
- Sameindir með rafeindaskort hafa miðjufrumeind sem hefur færri rafeindir en þarf fyrir rafeindaskipan eðalgassinsins.
- Ofgildar sameindir hafa miðjufrumeind sem hefur fleiri rafeindir en þarf fyrir rafeindaskipan eðalgassinsins.

Sameindir með oddatölu gildisrafeinda

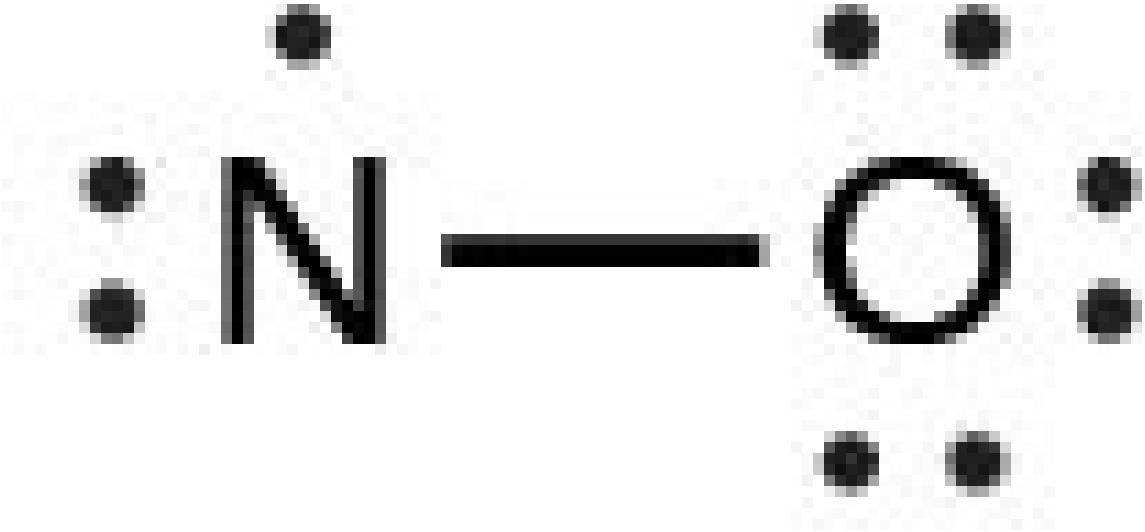
Sameindir sem innihalda oddatölu gildisrafeinda kallast sindurefni. Köfnunarefnisoxíð, NO, er dæmi um sameind með oddatölu gildisrafeinda. Það myndast í brunahreyflum þegar súrefni og köfnunarefni hvarfast við háan hita.

Til að teikna Lewisbyggingu fyrir sameind með oddatölu gildisrafeinda eins og NO fylgjum við sömu fimm skrefum og fyrir aðrar sameindir, en með nokkrum smávægilegum breytingum:

1. *Ákvarðaðu heildarfjölda gildisrafeinda (í ysta hveli). Summa gildisrafeindanna er 5 (frá N) + 6 (frá O) = 11. Oddatalan segir okkur strax að við erum með sindurefni, þannig að við vitum að ekki geta allar frumeindir haft átta rafeindir í gildishvolfi sínu.*
2. *Teiknaðu grindbyggingu sameindarinnar. Við getum auðveldlega teiknað grind með N-O eintengi: N-O*

3. *Dreifðu eftirstandandi rafeindum sem stökum rafeindapörum á endafrumeindirnar. Í þessu tilviki er engin miðjufrumeind, þannig að við dreifum rafeindunum umhverfis báðar frumeindirnar. Við gefum rafneikvæðari frumeindinni átta rafeindir í slíkum*

tilvikum; þannig fær súrefni fyllt gildishvolf:

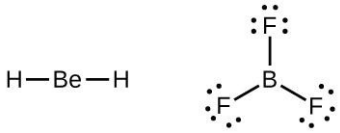


4. *Setjið allar eftirstandandi rafeindir á miðjufrumeindina. Þar sem engar rafeindir eru eftir á þetta skref ekki við.*
5. *Endurraðaðu rafeindunum til að mynda fjöltengi við miðjufrumeindina til þess að ná áttareglu þar sem því verður við komið. Við vitum að sameind með oddatölu gildisrafeinda getur ekki haft áttareglu fyrir hverja frumeind, en við viljum koma hverri frumeind eins nálægt áttareglu og mögulegt er. Í þessu tilviki hefur köfnunarefni aðeins fimm rafeindir umhverfis sig. Til að færa köfnunarefni nær áttareglu tökum við eitt af stökum rafeindapörum súrefnis og notum það til að mynda NO-tvítengi. (Við getum ekki tekið annað stakt rafeindapar frá súrefni og myndað þrítengi vegna þess að þá hefði köfnunarefni níu rafeindir:)*

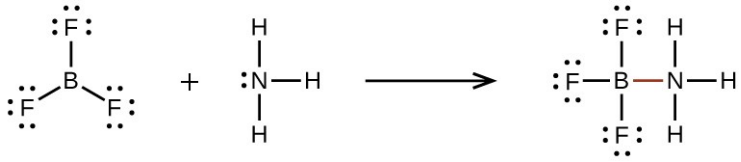


Rafeindaskertar sameindir

Við munum einnig rekast á nokkrar sameindir sem innihalda miðjufrumeindir sem hafa ekki fyllt gildishvolf. Almennt eru þetta sameindir með miðjufrumeindum úr flokkum 2 og 13, endafrumeindum sem eru vetni, eða aðrar frumeindir sem mynda ekki fjöltengi. Til dæmis innihalda sameindir beryllíumtvíhýdríðs, BeH_2, og bórþríflúoríðs, BF_3, miðjufrumeindir með aðeins tvær og þrjár gildisrafeindir, í sömu röð. Þar sem H er eina endafrumeindin er aðeins einn möguleiki fyrir Lewisbyggingu BeH_2, og hún uppfyllir ekki áttaregluna fyrir miðjufrumeindina Be (sjá hér á eftir). Hægt er að teikna byggingu með tvítengi milli bórfrumeindar og flúorfrumeindar í BF_3, sem uppfyllir áttaregluna, en tilraunagögn benda til þess að tengjalengdirnar séu nær því sem búast mætti við fyrir B–F eintengi. Þetta bendir til þess að besta Lewisbyggingin hafi þrjú B–F eintengi og rafeindasnautt bór. Hvarfgirni efnasambandsins er einnig í samræmi við rafeindasnautt bór. Hins vegar eru B–F tengin aðeins styttri en búast mætti við fyrir B–F eintengi, sem gefur til kynna að einhver tvítengiseinkenni finnist í sameindinni sjálfri.

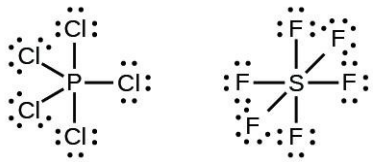


Frumeind eins og bórfrumeindin í BF_3, sem hefur ekki átta rafeindir, er mjög hvarfgjörn. Hún sameinast auðveldlega sameind sem inniheldur frumeind með stakt rafeindapar. Til dæmis hvarfast NH_3 við BF_3 vegna þess að hægt er að deila staka rafeindaparinu á köfnunarefni með bórfrumeindinni:



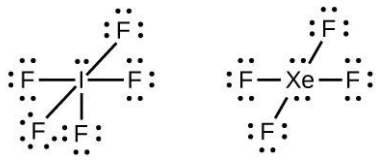
Ofgildar sameindir

Frumefni í annarri lotu lotukerfisins (n = 2) geta aðeins hýst átta rafeindir í svigrúmum gildishvolfs síns vegna þess að þau hafa aðeins fjögur gildissvigrúm (eitt 2s og þrjú 2p svigrúm). Frumefni í þriðju lotu og ofar (n ≥ 3) hafa fleiri en fjögur gildissvigrúm og geta deilt fleiri en fjórum pörum rafeinda með öðrum frumeindum vegna þess að þau hafa tóm d-svigrúm í sama hveli. Sameindir sem myndast úr þessum frumefnum kallast stundum ofgildar sameindir. Mynd 7.12 sýnir Lewisbyggingar fyrir tvær ofgildar sameindir, PCl_5 og SF_6.



Í PCl_5 deilir miðjufrumeindin fosfór fimm pörum rafeinda. Í SF_6 deilir brennisteinn sex pörum rafeinda.

Í sumum ofgildum sameindum, eins og IF_5 og XeF_4, eru sumar rafeindirnar á ysta hvolfi miðjufrumeindarinnar stök rafeindapör:



Þegar við skrifum Lewisbyggingar fyrir þessar sameindir komumst við að því að við höfum afgangsrafeindir eftir að hafa fyllt gildishvolf endafrumeindanna með átta rafeindum. Þessum viðbótarrafeindum verður að úthluta til miðjufrumeindarinnar.

SÝNIDÆMI 7.5

Að skrifa Lewisbyggingar: Frávik frá áttareglunni

Xenon er eðalgas, en það myndar fjölda stöðugra efnasambanda. Við skoðuðum XeF

Lausn

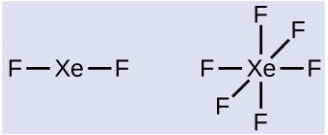
Við getum teiknað Lewisbyggingu hverrar samgildrar sameindar með því að fylgja skrefunum sex sem rædd voru fyrr. Í þessu tilviki getum við sameinað síðustu skrefin, þar sem þau eiga ekki öll við.

1. Skref 1. Reiknaðu fjölda gildisrafeinda: XeF_2: $8 + (2 \times 7) = 22$ XeF_6: $8 + (6 \times 7) = 50$

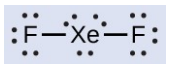
×

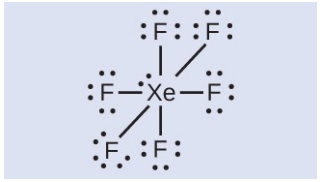
×

2. Skref 2. Teiknaðu grindbyggingu þar sem frumeindirnar eru tengdar með eintengjum. Xenon verður miðjufrumeindin þar sem flúor getur ekki verið miðjufrumeind:



3. Skref 3. Dreifðu rafeindunum sem eftir eru. XeF_2: Við setjum þrjú stök rafeindapör umhverfis hverja F-frumeind, sem gerir 12 rafeindir og gefur hverri F-frumeind 8 rafeindir. Þannig eru sex rafeindir (þrjú stök rafeindapör) eftir. Þessi stöku rafeindapör verða að setja á Xe-frumeindina. Þetta er ásættanlegt vegna þess að Xe-frumeindir hafa tóm d-svigrúm í gildishveli og geta rúmað fleiri en átta rafeindir. Lewisbygging XeF_2 sýnir tvö tengipör og þrjú stök rafeindapör umhverfis Xe-frumeindina. XeF_6: Við setjum þrjú stök rafeindapör umhverfis hverja F-frumeind, sem gerir 36 rafeindir. Af þeim 50 rafeindum sem voru reiknaðar í skrefi 1 eru 14 eftir. Sex þeirra mynda sex Xe-F tengi og átta rafeindir (fjögur stök rafeindapör) eru settar á Xe-frumeindina.

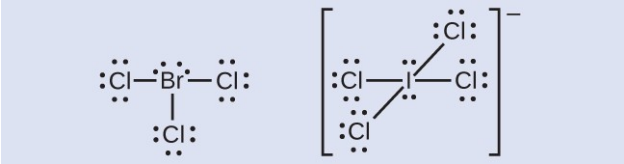




Prófaðu þig

Halógenar mynda flokk efnasambanda sem kallast millihalógenar, þar sem halógenfrumeindir tengjast hver annarri með samgildum tengjum. Skrifaðu Lewisbyggingar fyrir millihalógenana $BrCl_3$ og ICl_4^-.ICl_4^-.

SVAR:



7.4 Formlegar hleðslur og vokbyggingar

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- reikna formlegar hleðslur fyrir frumeindir í hvaða Lewisbyggingu sem er
- nota formlegar hleðslur til að bera kennsl á líklegustu Lewisbygginguna fyrir tiltekna sameind
- útskýra hugtakið vok og teikna Lewisbyggingar sem sýna vokbyggingar fyrir tiltekna sameind

Í fyrri kafla fjölluðum við um það hvernig skrifa eigi Lewisbyggingar fyrir sameindir og fjölatóma jónir. Eins og fram hefur komið virðist stundum vera til fleiri en ein gild bygging fyrir sömu sameind. Við getum nýtt okkur hugtakið formlega hleðslu til að spá fyrir um hentugustu Lewisbygginguna þegar fleiri en ein koma til greina.

Útreikningur á formlegri hleðslu

Formleg hleðsla frumeindar í sameind er sú ímyndaða hleðsla sem frumeindin hefði ef rafeindunum í efnatengjunum væri dreift jafnt milli frumeindanna. Annað orðalag er að formleg hleðsla fæst þegar tekinn er fjöldi gildisrafeinda hlutlausrar frumeindar, dregnar frá þær rafeindir sem ekki taka þátt í tengjum og loks dreginn frá fjöldi þeirra tengja sem ganga frá þessari frumeind í Lewisbyggingunni.

Þannig reiknum við formlega hleðslu á eftirfarandi hátt:

$$\text{formal charge} = \#\text{ valence shell electrons (free atom)} - \#\text{ lone pair electrons} - \frac{1}{2}\#\text{ bonding electrons}$$

Við getum sannreynt útreikninga á formlegri hleðslu með því að ákvarða summu formlegra hleðslna fyrir alla bygginguna. Summa formlegra hleðslna allra frumeinda í sameind verður að vera núll og summa formlegra hleðslna í jón á að vera jöfn hleðslu jónarinnar.

Hafa ber í huga að formleg hleðsla sem reiknuð er fyrir frumeind er ekki raunveruleg hleðsla frumeindarinnar í sameindinni. Formleg hleðsla er aðeins gagnleg bókhaldsaðferð; hún gefur ekki til kynna að raunverulegar hleðslur séu fyrir hendi.

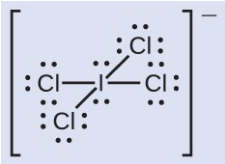
SÝNIDÆMI 7.6

Útreikningur formlegrar hleðslu út frá Lewisbyggingum

Ákvarðið formlega hleðslu hverrar frumeindar í millihalógenjóninni ICl_4^-.

Prófaðu þig

1. Skref 1. Við skiptum tengirafeindapörunum jafnt á milli allra I-Cl tengjanna:



2. Skref 2. Við úthlutum stökum rafeindapörum til viðkomandi frumeinda. Hver Cl-frumeind hefur nú sjö rafeindir og I-frumeindin átta.
3. Skref 3. Dragið þessa tölu frá fjölda gildisrafeinda hlutlausu frumeindarinnar: I: 7 − 8 = −1 Cl: 7 − 7 = 0 Summa formlegra hleðslna allra frumeindanna er −1, sem er jafnt hleðslu jónarinnar (−1).

Prófaðu þig

Skref 2. Við úthlutum stökum rafeindapörum til viðkomandi frumeinda. Hver Cl-frumeind hefur nú sjö rafeindir og I-frumeindin átta. :C≡O:

SVAR:

C −1, O +1

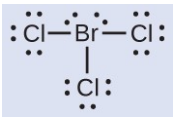
SÝNIDÆMI 7.7

Útreikningur formlegrar hleðslu út frá Lewisbyggingum

Ákvarðið formlega hleðslu hverrar frumeindar í millihalógensameindinni $BrCl_3$.

Prófaðu þig

1. Skref 1. Úthlutið annarri rafeindinni í hverju Br-Cl tengi til Br-frumeindarinnar og hinni til Cl-frumeindarinnar í sama tengi:



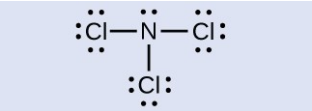
2. Skref 2. Úthlutið stökum rafeindapörum til viðeigandi frumeinda. Nú hefur hver Cl-frumeind sjö rafeindir og Br-frumeindin hefur sjö rafeindir.
3. Skref 3. Dragið þessa tölu frá fjölda gildisrafeinda hlutlausu frumeindarinnar. Þetta gefur formlegu hleðslurnar: Br: 7 − 7 = 0; Cl: 7 − 7 = 0. Allar frumeindir í $BrCl_3$ hafa formlega hleðslu núll og summa formlegra hleðslna er núll, eins og vera ber í hlutlausri sameind.

Prófaðu þig

Skref 2. Úthlutið stökum rafeindapörum til viðeigandi frumeinda. Nú hefur hver Cl-frumeind sjö rafeindir og Br-frumeindin hefur sjö rafeindir.

SVAR:

N: 0; allar þrjár Cl-frumeindirnar: 0



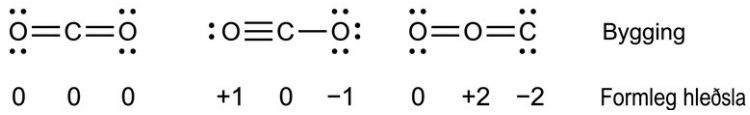
Notkun formlegrar hleðslu til að spá fyrir um sameindabyggingu

Röðun frumeinda í sameind eða jón kallast sameindabygging hennar. Í mörgum tilfellum getur það leitt til fleiri en einnar mögulegrar sameindabyggingar að fylgja skrefunum fyrir ritun Lewisbygginga — til dæmis mismunandi staðsetningar fjöltengja og stakra rafeindapara eða mismunandi röðun frumeinda. Nokkrar viðmiðunarreglur sem varða formlega hleðslu geta verið gagnlegar við að ákveða hver af mögulegum byggingum er líklegust fyrir tiltekna sameind eða jón:

1. Sameindabygging þar sem allar formlegar hleðslur eru núll er æskilegri en sú þar sem sumar formlegar hleðslur eru ekki núll.
2. Ef Lewisbyggingin verður að hafa formlegar hleðslur sem eru ekki núll, er sú röðun æskilegust sem hefur minnstu formlegar hleðslurnar.

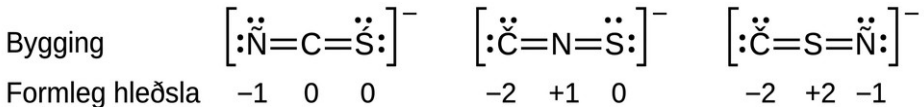
3. Lewisbyggingar eru æskilegri þegar aðlægar formlegar hleðslur eru núll eða hafa gagnstæð formerki.
4. Þegar velja þarf milli nokkurra Lewisbygginga með svipaðri dreifingu formlegra hleðslna er sú bygging æskilegust þar sem neikvæðu formlegu hleðslurnar eru á rafneikvæðari frumeindunum.

Til að sjá hvernig þessar viðmiðanir nýtast skulum við skoða nokkrar mögulegar byggingar fyrir koldíoxíð, CO_2. Við vitum frá fyrri umfjöllun að minna rafneikvæða frumeindin er venjulega í miðjunni, en formlegar hleðslur gera okkur kleift að skilja hvers vegna það er svo. Við getum teiknað þrjá möguleika fyrir bygginguna: kolefni í miðjunni og tvítengi, kolefni í miðjunni með eintengi og þrítengi, og súrefni í miðjunni með tvítengjum:



Ef við berum saman formlegar hleðslurnar þrjár getum við slegið því föstu að byggingin til vinstri sé æskilegust þar sem hún hefur aðeins formlegar hleðslur sem eru núll (viðmiðun 1).

Sem annað dæmi má nefna þíósýanatjónina, sem er jón mynduð úr einni kolefnis-, einni köfnunarefnis- og einni brennisteinsfrumeind. Hún gæti haft þrjár mismunandi sameindabyggingar: NCS^-, CNS^- eða CSN^-. Formlegar hleðslurnar í hverri þessara bygginga geta aðstoðað okkur við að velja líklegustu röðun frumeindanna. Mögulegar Lewisbyggingar og formlegar hleðslur fyrir hverja af þessum þremur byggingum þíósýanatjónarinnar eru sýndar hér:



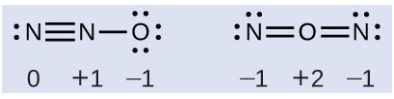
Takið eftir að summa formlegra hleðslnanna er í hverju tilviki jöfn hleðslu jónarinnar (−1). Fyrsta röðun frumeindanna er hins vegar æskilegust þar sem hún hefur fæstar frumeindir með formlegar hleðslur sem eru ekki núll (viðmiðun 2). Þá staðsetur hún jafnframt minnst rafneikvæðu frumeindina í miðjunni og neikvæðu hleðsluna á rafneikvæðara frumefninu (viðmiðun 4).

SÝNIDÆMI 7.8

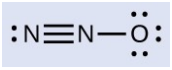
Notkun formlegrar hleðslu til að ákvarða sameindabyggingu

Tvínitureinoxíð, N_2O, sem er almennt þekkt sem glaðloft, er oft notað sem deyfilyf við minniháttar skurðaðgerðir, svo sem þegar endajaxlar eru fjarlægðir. Hvor byggingin er líklegri fyrir glaðloft?  eða

Prófaðu þig

Ákvörðun formlegrar hleðslu gefur eftirfarandi: 

Byggingin með súrefnisfrumeind á endanum uppfyllir best skilyrðin fyrir stöðugustu dreifingu formlegrar hleðslu:



Fjöldi frumeinda með formlega hleðslu er í lágmarki (viðmiðun 2), engin formleg hleðsla hefur stærðargráðu meiri en eina (viðmiðun 2), neikvæða formlega hleðslan er á rafneikvæðara frumefninu (viðmiðun 4) og minna rafneikvæða frumefnið er í miðjunni.

Prófaðu þig

Fjöldi frumeinda með formhleðslu er í lágmarki (viðmiðun 2), engin formhleðsla hefur stærðargráðu meiri en eina (viðmiðun 2), neikvæða formhleðslan er á rafneikvæðara frumefninu (viðmiðun 4) og minna rafneikvæða frumefnið er í miðjunni. $\left(NO_2^-\right)$



SVAR:

ONO^-

Vok

Takið eftir að í raun má teikna líklegustu byggingu nítrítjónarinnar í sýnidæmi 7.8 á tvo mismunandi vegu. Byggingarnar tvær eru aðeins aðgreindar af staðsetningu N–O og N=O tengjanna:



Ef nítrítjónir innihalda í raun eitt eintengi og eitt tvítengi mætti búast við að tengjalengdirnar tvær væru mismunandi. Tvítengi milli tveggja frumeinda er stuttara (og sterkara) en eintengi milli sömu frumeinda. Tilraunir sýna hins vegar að bæði N–O tengin í NO_2^- hafa sama styrk og lengd, og eru nákvæmlega eins hvað varðar alla aðra eiginleika. $\left(NO_2^-\right)$

Ekki er hægt að skrifa eina Lewisbyggingu fyrir NO_2^- þar sem köfnunarefni uppfyllir áttaregluna og bæði tengin eru jafngild. Þess í stað notum við hugtakið vok: ef skrifa má tvær eða fleiri Lewisbyggingar með sömu röðun frumeinda fyrir sameind eða jón er raunveruleg rafeindadreifing meðaltal þess sem hinar mismunandi Lewisbyggingar sýna. Raunveruleg rafeindadreifing í hvoru köfnunarefnis-súrefnistenginu í NO_2^- er meðaltal tvítengis og eintengis. Einstöku Lewisbyggingarnar köllum við vokbyggingar. Raunveruleg rafeindabygging sameindarinnar, það er meðaltal vokbygginganna, kallast vokblendingur einstakra vokbygginga. Tvíhöfða ör milli Lewisbygginga sýnir að þær eru vokbyggingar.

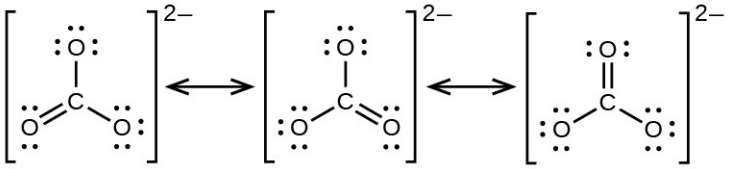
$$NO_2^-$$

NO_2^-



Hafa ber í huga að sameind sem lýst er sem vokblendingi hefur aldrei rafeindabyggingu sem samsvarar einungis annarri vokbyggingunni. Hún sveiflast ekki á milli vokbygginga; raunveruleg rafeindabygging er ávallt meðaltal þeirrar dreifingar sem allar vokbyggingarnar sýna. George Wheland, einn af frumkvöðlum vokkenningarinnar, beitti sögulegri samlíkingu til að lýsa sambandinu milli vokbygginga og vokblendinga. Ferðalangur á miðöldum, sem aldrei hafði séð nashyrning, lýsti honum sem blendingi dreka og einhyrnings vegna þess að nashyrningurinn átti margt sameiginlegt með báðum. Rétt eins og nashyrningur er hvorki dreki á einum tíma né einhyrningur þess á milli, er vokblendingur aldrei nein af vokbyggingum sínum á neinum tímapunkti. Líkt og nashyrningurinn er hann raunveruleg heild sem tilraunir hafa staðfest að sé til. Hann á ýmislegt sameiginlegt með vokbyggingum sínum, en vokbyggingarnar sjálfar eru hentugar, ímyndaðar lýsingar (líkt og einhyrningurinn og drekinn).

Karbónatjónin, CO_3^{2-}, er annað dæmi um vok:CO_3^{2-},



Ein súrefnisfrumeindanna verður að hafa tvítengi við kolefnið til þess að miðjufrumeindin uppfylli áttaregluna. Allar súrefnisfrumeindirnar eru hins vegar jafngildar og tvítengið gæti myndast við hverja þeirra þriggja. Af því leiða þrjár vokbyggingar karbónatjónarinnar. Þar sem unnt er að skrifa þrjár jafngildar vokbyggingar vitum við að raunveruleg rafeindadreifing í karbónatjóninni er meðaltal þessara þriggja bygginga. Tilraunir staðfesta enn fremur að öll þrjú C–O tengin eru nákvæmlega eins.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Notaðu þetta netpróf til að æfa þig í að teikna vokbyggingar og meta formlega hleðslu.

7.5 Styrkur jóna- og samgildra tengja

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- lýsa orkufræði við myndun og rof samgildra tengja og jónatengja
- nota Born–Haber hringrásina til að reikna út grindarorku jónaefna
- nota meðalorku samgildra tengja til að áætla hvarfvermi

Tengistyrkur lýsir því hversu sterkt frumeindir tengjast hver annarri og þar með hversu mikla orku þarf til að rjúfa tengið milli þeirra. Í þessum kafla er fjallað um styrk samgildra tengja og hann síðan borinn saman við styrk jónatengja, sem tengist grindarorku efnisins.

Tengistyrkur: samgild tengi

Stöðugar sameindir eru til vegna þess að samgild tengi halda frumeindunum saman. Við mælum styrk samgilds tengis út frá þeirri orku sem þarf til að rjúfa það, það er að segja orkunni sem nauðsynleg er til að aðskilja tengdu frumeindirnar. Það krefst orku að aðskilja hvaða par tengdra frumeinda sem er (sjá mynd 7.4). Því sterkara sem tengið er, þeim mun meiri orku þarf til að rjúfa það.

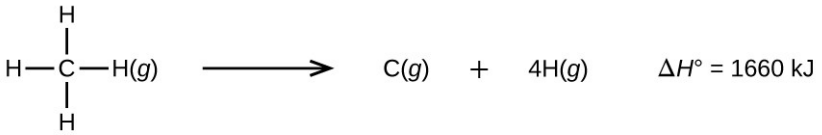
Orkan sem þarf til að rjúfa tiltekið samgilt tengi í einu móli af gassameindum kallast tengiorka eða tengirofsorka. Tengiorka tvíatóma sameindar, D_X–Y, skilgreinist sem staðalvermisbreytingin fyrir innvermt efnahvarf:

$$\mathrm{XY}(g) \rightarrow \mathrm{X}(g) + \mathrm{Y}(g) \quad D_{\mathrm{X-Y}} = \Delta H^\circ$$

Til dæmis er tengiorka óskautaða samgilda H–H-tengisins, D_H–H, 436 kJ á hvert mól af rofnum H–H tengjum:

$$\mathrm{H_2}(g) \rightarrow 2\,\mathrm{H}(g) \quad D_{\mathrm{H-H}} = \Delta H^\circ = 436\ \mathrm{kJ}$$

Sameindir með þrjár eða fleiri frumeindir hafa tvö eða fleiri tengi. Summa allrar tengiorku í slíkri sameind er jöfn staðalvermisbreytingunni fyrir innverma efnahvarfið sem rýfur öll tengin í sameindinni. Til dæmis er summa tengiorku fjögurra C–H tengja í CH_4, 1660 kJ, jöfn staðalvermisbreytingu efnahvarfsins:



Meðaltengiorka C–H tengis, D_C–H, er 1660/4 = 415 kJ/mol vegna þess að fjögur mól af C–H tengjum rofna fyrir hvert mól af efnahvarfinu. Þótt C–H tengin fjögur séu jafngild í upphaflegu sameindinni, krefst hvert þeirra ekki sömu orku til að rofna; þegar fyrsta tengið hefur rofnað (sem krefst 439 kJ/mol) er auðveldara að rjúfa þau sem eftir eru. Gildið 415 kJ/mol er meðaltal, en ekki nákvæmt gildi sem þarf til að rjúfa eitt tiltekið tengi.

Styrkur tengis milli tveggja frumeinda eykst eftir því sem rafeindapörum í tenginu fjölgar. Almennt gildir að þegar tengistyrkur eykst, minnkar tengjalengdin. Þannig sjáum við að þrítengi eru sterkari og styttri en tvítengi milli sömu tveggja frumeinda; sömuleiðis eru tvítengi sterkari og styttri en eintengi milli sömu tveggja frumeinda. Meðaltengiorka fyrir nokkur algeng tengi kemur fram í töflu 7.2 og samanburður á tengjalengd og tengistyrk fyrir nokkur algeng tengi er í töflu 7.3. Þegar ein frumeind tengist ýmsum frumeindum í sama flokki, minnkar tengistyrkurinn venjulega þegar farið er niður flokkinn. Til dæmis er C–F 439 kJ/mol, C–Cl er 330 kJ/mol og C–Br er 275 kJ/mol.

Tafla 7.2

Tengiorka (kJ/mol)					
Tengi	**Bond Energy**	**Tengi**	**Bond Energy**	**Tengi**	**Bond Energy**
H–H	436	C–S	260	F–Cl	255
H–C	415	C–Cl	330	F–Br	235
H–N	390	C–Br	275	Si–Si	230
H–O	464	C–I	240	Si–P	215
H–F	569	N–N	160	Si–S	225
H–Si	395	$N=N$	418	Si–Cl	359
H–P	320	$N\equiv N$	946	Si–Br	290
H–S	340	N–O	200	Si–I	215
H–Cl	432	N–F	270	P–P	215
H–Br	370	N–P	210	P–S	230
H–I	295	N–Cl	200	P–Cl	330
C–C	345	N–Br	245	P–Br	270
$C=C$	611	O–O	140	P–I	215
$C\equiv C$	837	$O=O$	498	S–S	215
C–N	290	O–F	160	S–Cl	250
$C=N$	615	O–Si	370	S–Br	215
$C\equiv N$	891	O–P	350	Cl–Cl	243
C–O	350	O–Cl	205	Cl–Br	220
$C=O$	741	O–I	200	Cl–I	210
$C\equiv O$	1080	F–F	160	Br–Br	190
C–F	439	F–Si	540	Br–I	180
C–Si	360	F–P	489	I–I	150
C–P	265	F–S	285		

Meðaltengjalengdir og meðaltengiorka fyrir nokkur algeng tengi

Tengi	Tengilengd (Å)	Tengiorka (kJ/mol)
C–C	1.54	345
$C=C$	1.34	611
$C\equiv C$	1.20	837
C–N	1.43	290
$C=N$	1.38	615
$C\equiv N$	1.16	891
C–O	1.43	350
$C=O$	1.23	741
$C\equiv O$	1.13	1080

Takið eftir að talsverður munur er á gildunum sem reiknuð eru með þessum tveimur ólíku aðferðum. Þetta stafar af því að D-gildi eru meðaltal mismunandi tengistyrkja. Þess vegna gefa þau oft aðeins gróft samræmi við önnur gögn.

Hægt er að nota tengiorku til að reikna út áætlaðar vermisbreytingar fyrir efnahvörf þar sem myndunarvermi er ekki þekkt. Útreikningar af þessu tagi segja okkur einnig hvort efnahvarf sé útvermið eða innvermið. Útvermið efnahvarf (ΔH er neikvætt, varmi myndast) verður þegar tengin í myndefnunum eru sterkari en tengin í hvarfefnunum. Innvermið efnahvarf (ΔH er jákvætt, varmi frásogast) verður þegar tengin í myndefnunum eru veikari en í hvarfefnunum.

Vermisbreytingin, ΔH, fyrir efnahvarf er um það bil jöfn summu þeirrar orku sem þarf til að rjúfa öll tengi í hvarfefnunum (orka „inn“, jákvætt formerki) að viðbættri þeirri orku sem losnar þegar öll tengi myndast í myndefnunum (orka „út“, neikvætt formerki). Þetta má setja fram stærðfræðilega þannig:

$$\Delta H = \Sigma D_{\text{bonds broken}} - \Sigma D_{\text{bonds formed}}$$

Í þessari jöfnu táknar Σ „summu af“ og D stendur fyrir tengiorku í kílójólum á mól, sem er alltaf jákvæð tala. Tengiorkan fæst úr töflu (eins og töflu 7.3) og fer eftir því hvort viðkomandi tengi er eintengi, tvítengi eða þrítengi. Þegar vermi er reiknað á þennan hátt er því mikilvægt að taka tillit til tengjanna í öllum hvarfefnum og myndefnum. Þar sem D-gildi eru venjulega meðaltöl fyrir eina tegund tengis í mörgum mismunandi sameindum, gefur þessi útreikningur gróft mat, en ekki nákvæmt gildi, fyrir hvarfvermið.

Skoðum eftirfarandi efnahvarf:

$$H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2\,HCl(g)$$

or

$$H\text{–}H(g) + Cl\text{–}Cl(g) \rightarrow 2\,H\text{–}Cl(g)$$

Til að mynda tvö mól af HCl þarf að rjúfa eitt mól af H–H tengjum og eitt mól af Cl–Cl tengjum. Orkan sem þarf til að rjúfa þessi tengi er summa tengiorku H–H tengisins (436 kJ/mol) og Cl–Cl tengisins (243 kJ/mol). Meðan á efnahvarfinu stendur myndast tvö mól af H–Cl tengjum (tengiorka = 432 kJ/mol), sem losar 2 × 432 kJ; eða 864 kJ. Þar sem tengin í myndefnunum eru sterkari en í hvarfefnunum losar efnahvarfið meiri orku en það krefst: ×

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Sigma \mathrm{D}_{\text{bonds broken}} - \Sigma \mathrm{D}_{\text{bonds formed}} \\ \Delta H &= \left[\mathrm{D}_{\mathrm{H-H}} + \mathrm{D}_{\mathrm{Cl-Cl}}\right] - 2\mathrm{D}_{\mathrm{H-Cl}} \\ &= [436 + 243] - 2\,(432) = -185\ \mathrm{kJ}\end{aligned}$$

Þessi umframorka losnar sem varmi, þannig að efnahvarfið er útvermið. Viðauki G gefur gildi fyrir staðalmólarmyndunarvermi HCl(g), ΔH°f, sem er −92,307 kJ/mol. Tvöfalt það gildi er −184,6 kJ, sem kemur vel heim og saman við svarið sem fékkst áðan fyrir myndun tveggja móla af HCl.$\Delta H_{\mathrm{f}}^{\circ}$,

---

SÝNIDÆMI 7.9

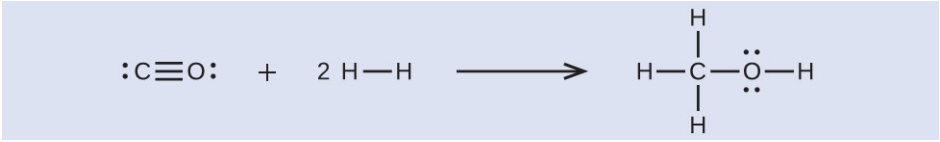
Notkun tengiorku til að reikna út áætlaðar vermisbreytingar

Metanól, CH_3OH, gæti verið framúrskarandi valeldsneyti. Við háhitahvarf gufu og kolefnis myndast blanda lofttegundanna kolmónoxíðs, CO, og vetnis, H_2, sem hægt er að vinna metanól úr. Notið tengiorkurnar í töflu 7.3 til að reikna áætlaða vermisbreytingu, ΔH, fyrir hvarfið hér að neðan:

$$\mathrm{CO}(g) + 2\,\mathrm{H_2}(g) \rightarrow \mathrm{CH_3OH}(g)$$

Lausn

Fyrst þurfum við að skrifa Lewisbyggingar hvarfefnanna og myndefnanna:



Af þessu sjáum við að ΔH fyrir þetta hvarf felur í sér orkuna sem þarf til að rjúfa eitt C–O þrítengi og tvö H–H eintengi, auk orkunnar sem losnar við myndun þriggja C–H eintengja, eins C–O eintengis og eins O–H eintengis. Þetta má setja fram á eftirfarandi hátt:

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Sigma \mathrm{D}_{\text{bonds broken}} - \Sigma \mathrm{D}_{\text{bonds formed}} \\ \Delta H &= \left[\mathrm{D}_{\mathrm{C\equiv O}} + 2\,(\mathrm{D}_{\mathrm{H-H}})\right] - \left[3\,(\mathrm{D}_{\mathrm{C-H}}) + \mathrm{D}_{\mathrm{C-O}} + \mathrm{D}_{\mathrm{O-H}}\right]\end{aligned}$$

Með því að nota gildi fyrir tengiorku í töflu 7.3 fáum við:

$$\begin{aligned}\Delta H &= [1080 + 2\,(436)] - [3\,(415) + 350 + 464] \\ &= -107\ \mathrm{kJ}\end{aligned}$$

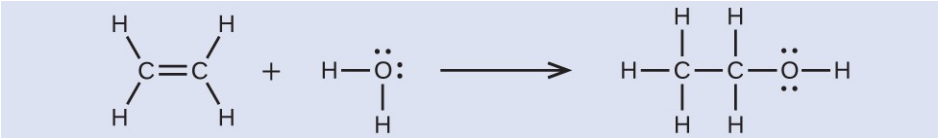
Við getum borið þetta gildi saman við gildið sem reiknað er út frá ΔH°f gögnum úr viðauka G: $\Delta H_{\mathrm{f}}^{\circ}$

$$\begin{aligned}\Delta H &= \left[\Delta H_{\mathrm{f}}^{\circ}\,\mathrm{CH_3OH}\,(g)\right] - \left[\Delta H_{\mathrm{f}}^{\circ}\,\mathrm{CO}\,(g) + 2 \times \Delta H_{\mathrm{f}}^{\circ}\,\mathrm{H_2}\right] \\ &= [-201.0] - [-110.52 + 2 \times 0] \\ &= -90.5\ \mathrm{kJ}\end{aligned}$$

Takið eftir að talsverður munur er á gildunum sem reiknuð eru með þessum tveimur ólíku aðferðum. Þetta stafar af því að D-gildi eru meðaltal mismunandi tengistyrkja. Þess vegna gefa þau oft aðeins gróft samræmi við önnur gögn.

Prófaðu þig

Etýlalkóhól, CH_3CH_2OH, var eitt af fyrstu lífrænu efnunum sem menn framleiddu af ásettu ráði. Það hefur margs konar notagildi í iðnaði og er alkóhólið sem er í áfengum drykkjum. Það má fá með gerjun sykurs eða framleiða með vötnun etýlens í eftirfarandi efnahvarfi:



Notaðu tengiorkurnar í töflu 7.3 til að reikna út áætlaða vermisbreytingu, ΔH, fyrir þetta efnahvarf.

SVAR:

−35 kJ

Styrkur jónatengja og grindarorka

Jónaefni er stöðugt vegna rafstöðuaðdráttar milli jákvæðra og neikvæðra jóna þess. Grindarorka efnasambands er mælikvarði á styrk þessa aðdráttar. Grindarorka (ΔH_grind) jónaefnis skilgreinist sem sú orka sem þarf til að aðskilja eitt mól af fasta efninu í upprunalegar gasjónir þess. Fyrir fasta jónaefnið MX er grindarorkan vermisbreytingin í ferlinu:

$$\mathrm{MX}(s) \rightarrow \mathrm{M}^{n+}(g) + \mathrm{X}^{n-}(g)\,\Delta H_{\text{lattice}}$$

Athugið að við notum þá venju þar sem fasta jónaefnið er aðskilið í jónir, þannig að grindarorkan verður innvermið ferli (jákvæð gildi). Sumar kennslubækur nota jafngilda en öfuga venju, þar sem grindarorka skilgreinist sem sú orka sem losnar þegar aðskildar jónir sameinast og mynda grind, og gefa þá upp neikvæð (útvermin) gildi. Ef þú flettir upp grindarorku í annarri heimild skaltu því ganga úr skugga um hvaða skilgreining er notuð. Í báðum tilvikum gefur stærra tölugildi grindarorku til kynna stöðugra jónaefni. Fyrir natríumklóríð er ΔH_grind = 769 kJ. Því þarf 769 kJ til að aðskilja eitt mól af föstu NaCl í gasjónirnar Na^+ og Cl^-. Þegar eitt mól af hvorri gasjón, Na^+ og Cl^-, myndar fast NaCl, losna 769 kJ af varma.

Grindarorku ΔH_grind jónakristals má setja fram með eftirfarandi jöfnu (sem leidd er af lögmáli Coulombs um krafta milli rafhleðslna):

$$\Delta H_{\text{lattice}} = \frac{C(Z^+)(Z^-)}{R_o}$$

þar sem C er fasti sem ræðst af gerð kristalbyggingarinnar; Z^+ og Z^- eru hleðslur jónanna; og Ro er fjarlægðin milli jónanna (summa geisla jákvæðu og neikvæðu jónanna). Þannig eykst grindarorka jónakristals hratt eftir því sem hleðslur jónanna stækka og stærð jónanna minnkar. Þegar öllum öðrum breytum er haldið föstum, fjórfaldast grindarorkan ef hleðsla bæði katjónar og anjónar er tvöfölduð. Til dæmis er grindarorka LiF (Z^+ og Z^- = 1) 1023 kJ/mol, en grindarorka MgO (Z^+ og Z^- = 2) er 3900 kJ/mol (Ro er nánast sú sama — um 200 pm fyrir bæði efnasamböndin).

Mismunandi fjarlægðir milli frumeinda leiða af sér mismunandi grindarorku. Til dæmis getum við borið saman grindarorku MgF_2 (2957 kJ/mol) við grindarorku MgI_2 (2327 kJ/mol) til að sjá hvaða áhrif smærri jónastærð F^- hefur á grindarorkuna samanborið við I^-.

SÝNIDÆMI 7.10

Samanburður á grindarorku

Eðalsteinninn rúbín er áloxíð, Al_2O_3, sem inniheldur snefil af Cr^{3+}. Efnasambandið Al_2Se_3 er notað við framleiðslu sumra hálfleiðara. Hvort hefur meiri grindarorku, Al_2O_3 eða Al_2Se_3?

Lausn

Í þessum tveimur jónaefnum eru hleðslurnar Z^+ og Z^- þær sömu, svo munurinn á grindarorku ræðst af Ro. O^{2-}-jónin er minni en Se^{2-}-jónin. Því hefur Al_2O_3 styttri fjarlægð milli jóna en Al_2Se_3 og þar með meiri grindarorku.

Prófaðu þig

Sinkoxíð, ZnO, er mjög áhrifarík sólarvörn. Hvernig er grindarorka ZnO í samanburði við grindarorku NaCl?

SVAR:

ZnO hefði meiri grindarorku vegna þess að Z-gildi bæði katjónarinnar og anjónarinnar í ZnO eru stærri, og fjarlægðin milli jóna í ZnO er minni en í NaCl.

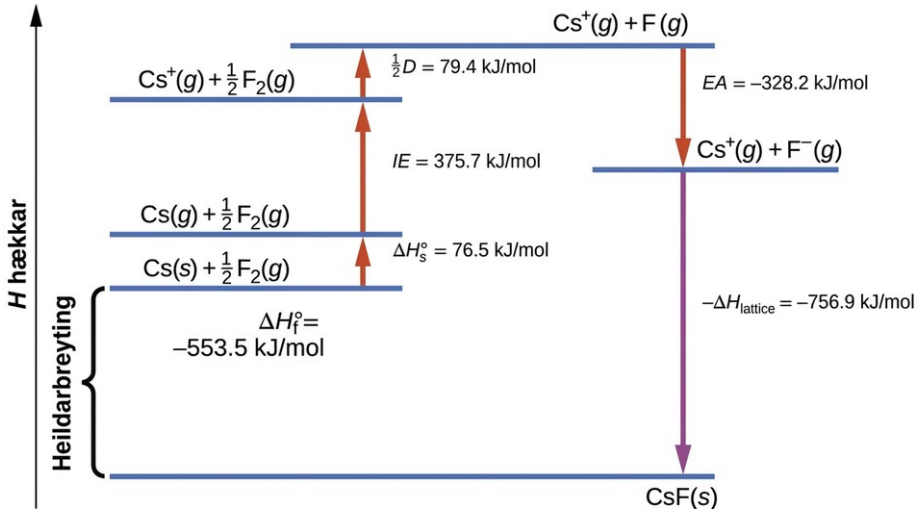
Born–Haber hringrásin

Ekki er hægt að mæla grindarorku beint. Hins vegar er hægt að reikna hana út með jöfnunni sem gefin er í fyrri kafla eða með því að nota varmaefnafræðilega hringrás. Born–Haber hringrásin er hagnýting á lögmáli Hess sem brýtur myndun fasts jónaefnis niður í röð einstakra skrefa:

- ΔH_f°, $\Delta H^\circ f$, staðalmyndunarvermi efnasambandsins
- *IE, jónunarorka málmsins*
- *EA, rafeindafíkn málmleysingjans*
- ΔH_s°, $\Delta H^\circ s$, þurrgufunarvermi málmsins

- *D, tengirofsorka málmleysingjans*
- ΔHgrind, grindarorka efnasambandsins

Mynd 7.13 sýnir Born–Haber hringrásina fyrir myndun fasts sesíumflúoríðs.



Mynd 7.13 Born–Haber hringrásin sýnir hlutfallslega orku hvers skrefs sem á sér stað við myndun jónaefnis á föstu formi úr nauðsynlegum frumefnum í viðmiðunarástandi þeirra.

Við byrjum á frumefnunum í þeirra algengasta ástandi, Cs(s) og F2(g). ΔH°s táknar umbreytingu fasts sesíums í gas, og síðan breytir jónunarorkan sesíumfrumeindum á gasformi í katjónir. Í næsta skrefi gerum við grein fyrir orkunni sem þarf til að rjúfa F–F tengið til að framleiða flúorfrumeindir. Að breyta einu móli af flúorfrumeindum í flúoríðjónir er útvermið ferli, þannig að þetta skref gefur frá sér orku (rafeindafíknina) og er sýnt sem lækkun eftir y-ásnum. Við höfum nú eitt mól af Cs^+-katjónum og eitt mól af F^--anjónum. Þessar jónir sameinast og mynda fast sesíumflúoríð. Vermisbreytingin í þessu skrefi er neikvætt gildi grindarorkunnar, þannig að hún er einnig útvermin stærð. Heildarorkan sem felst í þessari umbreytingu er jöfn tilraunamældu myndunarvermi efnasambandsins úr frumefnum sínum, ΔH°f. Í þessu tilviki er heildarbreytingin útvermin.

$$\Delta H_s^\circ$$

$$\Delta H_f^\circ,$$

Einnig er hægt að nota lögmál Hess til að sýna sambandið milli vermisbreytinga einstakra skrefa og myndunarvermis. Tafla 7.4 sýnir þetta fyrir sesíumflúoríð, CsF.

Tafla 7.4

Enthalpy of sublimation of Cs(*s*)	$\mathrm{Cs}(s) \rightarrow \mathrm{Cs}(g)$	$\Delta H = \Delta H_s^\circ = 76.5\ \mathrm{kJ/mol}$
One-half of the bond energy of F_2	$\frac{1}{2}\mathrm{F_2}(g) \rightarrow \mathrm{F}(g)$	$\Delta H = \frac{1}{2} D = 79.4\ \mathrm{kJ/mol}$
Ionization energy of Cs(*g*)	$\mathrm{Cs}(g) \rightarrow \mathrm{Cs^+}(g) + \mathrm{e^-}$	$\Delta H = IE = 375.7\ \mathrm{kJ/mol}$
Electron affinity of F	$\mathrm{F}(g) + \mathrm{e^-} \rightarrow \mathrm{F^-}(g)$	$\Delta H = EA = -328.2\ \mathrm{kJ/mol}$
Negative of the lattice energy of CsF(*s*)	$\mathrm{Cs^+}(g) + \mathrm{F^-}(g) \rightarrow \mathrm{CsF}(s)$	$\Delta H = -\Delta H_{\text{lattice}} = ?$
Enthalpy of formation of CsF(*s*), add steps 1–5	$\Delta H = \Delta H_f^\circ = \Delta H_s^\circ + \frac{1}{2} D + IE + (EA) + (-\Delta H_{\text{lattice}})$ $\mathrm{Cs}(s) + \frac{1}{2}\mathrm{F_2}(g) \longrightarrow \mathrm{CsF}(s)$	$\Delta H = -553.5\ \mathrm{kJ/mol}$

Þannig er hægt að reikna út grindarorkuna út frá öðrum gildum. Fyrir sesíumflúoríð fæst grindarorkan úr þessum gögnum:

$$\Delta H_{\text{lattice}} = 76.5 + 79.4 + 375.7 + (-328.2) - (-553.5) = 756.9\ \mathrm{kJ/mol}$$

Einnig er hægt að nota Born–Haber hringrásina til að reikna út hvaða aðra stærð sem er í jöfnunni fyrir grindarorku, að því tilskildu að hinar stærðirnar séu þekktar. Til dæmis, ef viðeigandi þurrgufunarvermi ΔH°s, jónunarorka (IE), tengirofsorka (D), grindarorka ΔH_grind og staðalmyndunarvermi ΔH°f eru þekkt, er hægt að nota Born–Haber hringrásina til að ákvarða rafeindafíkn frumeindar.

$$\Delta H_s^\circ,$$

$$\Delta H_f^\circ$$

Reiknuð grindarorka fyrir jónaefni er venjulega mun hærri en mæld tengirofsorka fyrir samgild tengi. Þótt grindarorka sé venjulega á bilinu 600–4000 kJ/mol (og stundum jafnvel hærri), er tengirofsorka samgildra eintengja venjulega á bilinu 150–400 kJ/mol. Hafa ber þó í huga að þessi gildi eru ekki beint sambærileg. Í jónaefnum tengist grindarorkan mörgum víxlverkunum, þar sem katjónir og anjónir raðast saman í stóra kristalgrind. Í samgildum tengjum tengist tengirofsorkan aðeins víxlverkun tveggja frumeinda.

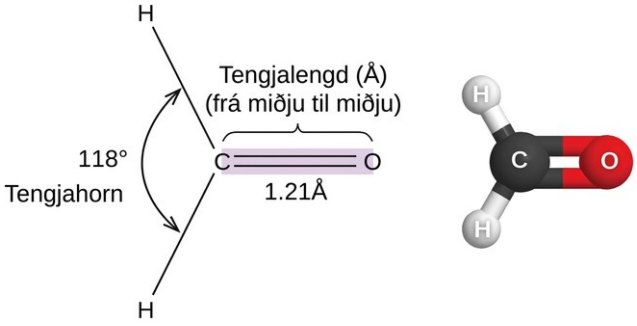
7.6 Sameindabygging og skautun

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- segja fyrir um byggingu lítilla sameinda með VSEPR-kenningunni (fráhrindingu rafeindapara á gildishveli)
- útskýra hugtökin skautuð samgild tengi og skautun sameinda
- meta skautun sameindar út frá tengjum hennar og byggingu

Hingað til höfum við notað tvívíðar Lewisbyggingar til að tákna sameindir. Sameindabygging er þó í raun þrívíð og mikilvægt er að geta lýst efnatengjum út frá fjarlægðum, hornum og afstöðu þeirra í rýminu (mynd 7.14). Tengjahorn er hornið milli tveggja tengja sem deila sameiginlegri frumeind og er það venjulega mælt í gráðum. Tengjalengd er fjarlægðin milli kjarna tveggja tengdra frumeinda eftir beinni línu sem tengir kjarnana saman. Tengjalengdir eru mældar í ångströmum (1 Å = 10^{-10} m) eða píkómetrum (1 pm = 10^{-12} m, 100 pm = 1 Å).



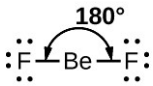
Tengjalengdir og tengjahorn eru sýnd fyrir formaldehýðsameindina, H_2CO.

VSEPR-kenningin

Kenningin um fráhrindingu rafeindapara á gildishveli (VSEPR-kenningin) gerir okkur kleift að spá fyrir um sameindabyggingu, þar á meðal um það bil tengjahorn umhverfis miðjufrumeind, út frá fjölda efnatengja og stakra rafeindapara í Lewisbyggingu sameindarinnar. VSEPR-líkanið gerir ráð fyrir að rafeindapör á gildishveli miðjufrumeindar raði sér þannig að fráhrinding milli þeirra verði sem minnst með því að hámarka fjarlægðina á milli þeirra. Rafeindirnar á gildishveli miðjufrumeindar mynda annaðhvort tengirafeindapör, sem eru aðallega staðsett á milli tengdra frumeinda, eða stök pör. Rafstöðueiginleg fráhrinding þessara rafeinda minnkar þegar hin ýmsu svæði með háan rafeindaþéttleika eru eins langt frá hvert öðru og unnt er.

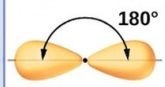
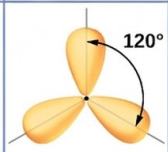
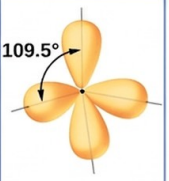
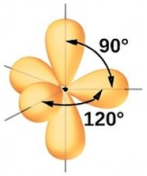
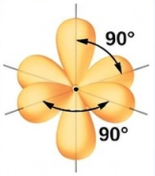
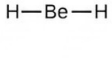
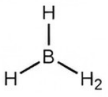
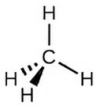
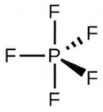
VSEPR-kenningin spáir fyrir um uppröðun rafeindapara umhverfis hverja miðjufrumeind og oftast einnig rétta uppröðun frumeinda í sameind. Hins vegar verðum við að hafa í huga að kenningin tekur aðeins tillit til fráhrindingar milli rafeindapara. Önnur víxlverkun, svo sem fráhrinding milli kjarna og aðdráttarafl milli kjarna og rafeinda, hefur einnig áhrif á endanlega uppröðun frumeinda í tiltekinni sameindabyggingu.

Sem einfalt dæmi um VSEPR-kenninguna skulum við spá fyrir um byggingu BeF_2-sameindar í gasfasa. Lewisbygging BeF_2 (mynd 7.15) sýnir aðeins tvö rafeindapör umhverfis beryllín-miðjufrumeindina. Þar sem tvö efnatengi og engin stök rafeindapör eru á miðjufrumeindinni eru tengin eins langt frá hvort öðru og hægt er. Rafstöðueiginleg fráhrinding milli þessara svæða með háan rafeindaþéttleika er í lágmarki þegar þau eru sitt hvoru megin við miðjufrumeindina. Tengjahornið er 180° (mynd 7.15).



Sameindin BeF_2 tekur á sig línulega byggingu þar sem tengin tvö eru eins langt frá hvort öðru og unnt er, sitt hvoru megin við Be-frumeindina.

Mynd 7.16 sýnir þessa og aðrar rúmfræðilegar upprðanir rafeindapara sem lágmarka fráhrindingu milli svæða með háan rafeindaþéttleika (efnatengi og/eða stök pör). Tvö svæði rafeindaþéttleika umhverfis miðjufrumeind í sameind mynda línulega rúmfræði. Þrjú svæði mynda þríhyrnd flöt rúmfræði, fjögur svæði mynda fjórflötungsrúmfræði, fimm svæði mynda þríhyrnd tvípýramídarúmfræði og sex svæði mynda áttflötungsrúmfræði.

Fjöldi svæða	Tvö svæði með háan rafeinda-þéttleika (efnatengi og/eða stök pör)	Þrjú svæði með háan rafeinda-þéttleika (efnatengi og/eða stök pör)	Fjögur svæði með háan rafeinda-þéttleika (efnatengi og/eða stök pör)	Fimm svæði með háan rafeindaþétt-leika (efnatengi og/eða stök pör)	Sex svæði með háan rafeinda-þéttleika (efnatengi og/eða stök pör)
Rúmfræðileg upprðun					
Strika-, brotstrika- og fleygritháttur					
Rafeindasvæða-rúmfræði	Línuleg; 180° horn	Þríhyrnd flöt; öll horn 120°	Fjórflötungs; öll horn 109,5°	Þríhyrnd tvípýramída-lögun; horn 90° eða 120°. Tengd frumeind getur verið miðbaugslæg (í fleti þríhyrningsins) eða áslæg (fyrir ofan eða neðan flöt þríhyrningsins).	Áttflötungs; öll horn 90° eða 180°

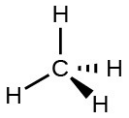
Mynd 7.16 Grunnrafeindapararúmfræði sem VSEPR-kenningin spáir fyrir um hámarkar rýmið umhverfis hvert svæði rafeindaþéttleika (efnatengi eða stök pör).

Rafeindapararúmfræði gagnvart sameindabyggingu

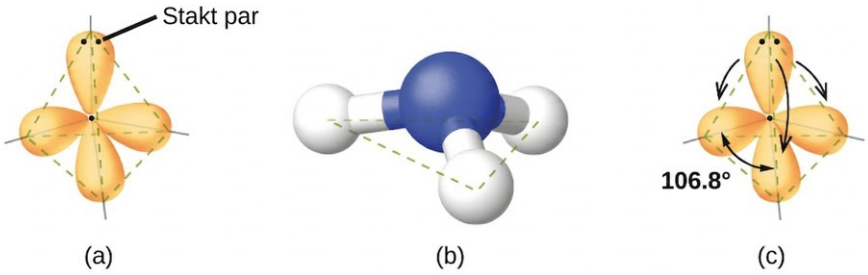
Mikilvægt er að athuga að rafeindapararúmfræði umhverfis miðjufrumeind er ekki það sama og sameindabygging hennar. Rafeindapararúmfræði sem sýnd er á mynd 7.16 lýsir öllum svæðum þar sem rafeindir eru staðsettar, bæði efnatengjum og stökum pörum. Sameindabygging lýsir staðsetningu frumeindanna, ekki rafeindanna.

Við gerum greinarmun á þessum tveimur tilfellum með því að kalla þá rúmfræði sem tekur til allra rafeindaparanna rafeindapararúmfræði. Sú bygging sem tekur aðeins til staðsetningar frumeindanna í sameindinni kallast sameindabygging. Rafeindapararúmfræðin er sú sama og sameindabyggingin þegar engin stök rafeindapör eru umhverfis miðjufrumeindina, en þær eru ólíkar þegar stök pör eru á miðjufrumeindinni.

Til dæmis hefur metansameindin, CH_4, sem er stærsti hluti jarðgass, fjögur tengirafeindapör umhverfis miðjukolefnisfrumeindina; rafeindapararúmfræðin er fjórflötungslaga, rétt eins og sameindabyggingin (mynd 7.17). Aftur á móti hefur ammóníaksameindin, NH_3, einnig fjögur rafeindapör tengd köfnunarefnisfrumeindinni og hefur því rafeindapararúmfræði fjórflötungs. Eitt þessara svæða er þó stakt par, sem er ekki tekið með í sameindabyggingunni, og þetta staka par hefur áhrif á lögun sameindarinnar (mynd 7.18).



Sameindabygging metansameindarinnar, CH_4, er sýnd með fjórflötungsröðun vetnisfrumeindanna. VSEPR-byggingar sem þessi eru oft teiknaðar með fleyg- og strikframsetningu, þar sem heilar línur tákna tengi í fleti blaðsíðunnar, heilir fleygar tákna tengi sem koma upp úr fletinum og strikalínur tákna tengi sem ganga niður í flötinn.



Mynd 7.18 (a) Rafeindapararúmfræði ammóníaksameindarinnar er fjórflötungur með einu stöku pari og þremur eintengjum. (b) Sameindabygging þríhyrnings pýramída ákvarðast af rafeindapararúmfræðinni. (c) Raunveruleg tengjahorn víkja lítillega frá kjörhornum vegna þess að staka parið tekur meira rými en eintengin, sem veldur því að HNH-hornið er aðeins minna en 109,5°.

Eins og sjá má á mynd 7.18 geta smávægilegar skekkjur frá kjörhornum á mynd 7.16 stafað af mismunandi fráhrindingu milli ýmissa svæða rafeindaþéttleika. VSEPR-kenningin spáir fyrir um þessar skekkjur með því að koma á röð fráhrindinga og röð fyrir það rými sem mismunandi tegundir rafeindapara taka til sín. Röð fráhrindingar rafeindapara frá mestu til minnstu fráhrindingar er:

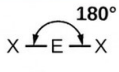
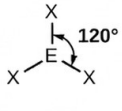
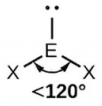
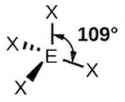
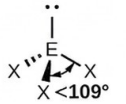
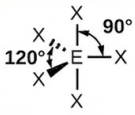
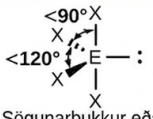
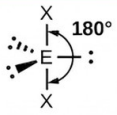
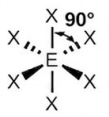
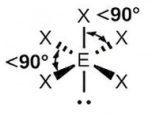
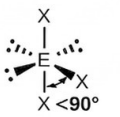
$$\text{lone pair-lone pair} > \text{lone pair-bonding pair} > \text{bonding pair-bonding pair}$$

Þessi röð fráhrindinga ákvarðar hversu mikið rými mismunandi rafeindasvæði taka. Stakt rafeindapar tekur meira rými en rafeindirnar í þrítengi; rafeindir í þrítengi taka aftur á móti meira rými en þær sem eru í tvítengi, og svo framvegis. Röð stærða frá stærstu til minnstu er:

lone pair > triple bond > double bond > single bond

Skoðum formaldehýð, H_2CO, sem er notað sem rotvarnarefni fyrir líffræðileg og líffærafræðileg sýni (mynd 7.14). Þessi sameind hefur svæði með háan rafeindaþéttleika sem samanstanda af tveimur eintengjum og einu tvítengi. Grunnrúmfræðin er þríhyrnd flöt með 120° tengjahornum, en við sjáum að tvítengið veldur aðeins stærri hornum (121°) og hornið milli eintengjanna er aðeins minna (118°).

Í ammóníaksameindinni er vetnisfrumeindunum þremur sem tengjast miðjuköfnunarefninu ekki raðað í flata, þríhyrnda slétta sameindabyggingu, heldur í þrívíðan þríhyrndan pýramída (mynd 7.18) þar sem köfnunarefnisfrumeindin er á toppnum og vetnisfrumeindirnar þrjár mynda grunninn. Kjörtengjahorn í þríhyrndum pýramída byggjast á rafeindapararúmfræði fjórflötungs. Aftur eru smávægileg frávik frá kjörhornum vegna þess að stök pör taka meira rými en tengirafeindir. H–N–H tengjahornin í NH_3 eru aðeins minni en 109,5° hornið í reglulegum fjórflötungi (mynd 7.16) vegna þess að fráhrinding milli staks pars og tengipars er meiri en fráhrinding milli tveggja tengipara (mynd 7.18). Mynd 7.19 sýnir kjörsameindabyggingar, sem spáð er fyrir um á grundvelli rafeindapararúmfræði fyrir ýmsar samsetningar stakra para og tengipara.

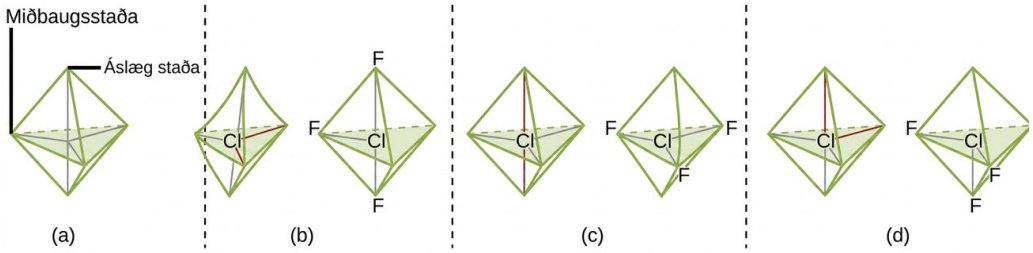
Fjöldi rafeinda-svæða	Rúmfræði rafeindasvæða: 0 stök pör	1 stakt par	2 stök pör	3 stök pör	4 stök pör
2	 Línuleg				
3	 Þríhyrnd flöt	 Beygð eða hornlaga			
4	 Fjórflötungsleg	 Þríhyrnd píramídalögun	 Beygð eða hornlaga		
5	 Þríhyrnd tvípíramídalögun	 Sögunarbukkur eða vegasalt	 T-laga	 Línuleg	
6	 Áttflötungsleg	 Ferningspíramídalögun	 Ferningsflöt	 T-laga	 Línuleg

Mynd 7.19 Sameindabyggingarnar eru nákvæmlega eins og rafeindapararúmfræðin þegar engin stök pör eru til staðar (fyrsti dálkur). Fyrir tiltekinn fjölda rafeindapara (röð) eru sameindabyggingar fyrir eitt eða fleiri stök pör ákvarðaðar út frá breytingum á samsvarandi rafeindapararúmfræði.

Samkvæmt VSEPR-kenningunni eru staðsetningar endafrumeinda (X á mynd 7.19) jafngildar í línulegri, þríhyrndri flatri og fjórflötungslegri rafeindapararúmfræði (fyrstu þrjár raðir

töflunnar). Það skiptir ekki máli hvaða X er skipt út fyrir stakt rafeindapar því hægt er að snúa sameindunum til að breyta um stöðu. Fyrir þríhyrnda tvípýramídarafeindapararúmfræði eru hins vegar tvær ólíkar X-stöður, eins og sýnt er á mynd 7.20: áslæg staða (ef við höldum á líkani af þríhyrndum tvípýramída á áslægu stöðunum tveimur, fáum við ás sem hægt er að snúa líkaninu um) og miðbaugsstaða (þrjár stöður mynda miðbaug umhverfis miðju sameindarinnar). Eins og sýnt er á mynd 7.19 er áslæga staðan umkringd tengjahornum sem eru 90°, en miðbaugsstaðan hefur meira rými til umráða vegna tengjahornanna sem eru 120°. Í þríhyrndri tvípýramídarafeindapararúmfræði skipa stök rafeindapör alltaf miðbaugsstöður þar sem þessar rýmri stöður geta auðveldlega rúmað stærri stöku rafeindapörin.

Fræðilega séð getum við fundið þrjár mögulegar uppröðanir fyrir þrjú tengi og tvö stök rafeindapör í sameindinni ClF_3 (mynd 7.20). Stöðuga byggingin er sú sem setur stöku rafeindapörin í miðbaugsstöður, sem gefur T-laga sameindabyggingu.



(a) Í þríhyrndum tvípýramída eru áslægu stöðurnar tvær staðsettar beint á móti hvor annarri, en miðbaugsstöðurnar þrjár eru í þríhyrningslaga uppröðun. (b–d) Stöku rafeindapörin tvö (rauðar línur) í ClF_3 hafa nokkrar mögulegar uppröðanir, en T-laga sameindabyggingin (b) er sú sem raunverulega sést, sem er í samræmi við að stærri stöku rafeindapörin skipi bæði miðbaugsstöður.

Þegar miðjufrumeind hefur tvö stök rafeindapör og fjögur tengisvæði, höfum við áttflötungslega rafeindapararúmfræði. Stöku pörin tvö eru á gagnstæðum hliðum áttflötungsins (með 180° millibili), sem gefur ferhyrnda flata sameindabyggingu sameindar sem lágmarkar fráhrindingu milli stakra rafeindapara (mynd 7.19).

Að spá fyrir um rafeindapararúmfræði og sameindabyggingu

Eftirfarandi aðferð notar VSEPR-kenninguna til að ákvarða rafeindapararúmfræði og sameindabyggingar:

1. Skrifaðu Lewisbyggingu sameindarinnar eða fjölatóma jónarinnar.
2. Teldu fjölda svæða með rafeindaþéttleika (stök pör og tengi) umhverfis miðjufrumeindina. Einfalt, tvöfalt eða þrefalt tengi telst sem eitt svæði rafeindaþéttleika.
3. Ákvarðaðu rafeindapararúmfræði út frá fjölda svæða með rafeindaþéttleika: línuleg, þríhyrnd flöt, fjórflötungsleg, þríhyrnd tvípýramídaleg eða áttflötungsleg (mynd 7.19, fyrsti dálkur).
4. Notaðu fjölda stakra rafeindapara til að ákvarða sameindabygginguna (mynd 7.19). Ef fleiri en ein uppröðun stakra rafeindapara og efnatengja er möguleg skal velja þá sem lágmarkar fráhrindingu. Hafa ber í huga að stök rafeindapör taka meira rými en fjöltengi, sem aftur taka meira rými en eintengi. Í þríhyrndri tvípýramídalegri uppröðun

er fráhrinding lágmörkuð þegar hvert stakt rafeindapar er í miðbaugsstöðu. Í áttflötungslegri uppröðun með tvö stök rafeindapör er fráhrinding lágmörkuð þegar stöku rafeindapörin eru sitt hvorum megin við miðjufrumeindina.

Eftirfarandi dæmi sýna hvernig VSEPR-kenningin er notuð til að spá fyrir um sameindabyggingu sameinda eða jóna sem hafa engin stök rafeindapör. Í þessu tilfelli er sameindabyggingin nákvæmlega sú sama og rafeindapararúmfræðin.

SÝNIDÆMI 7.11

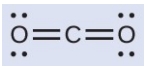
Spáð fyrir um rafeindapararúmfræði og sameindabyggingu: CO_2 og BCl_3

Spáðu fyrir um rafeindapararúmfræði og sameindabyggingu fyrir hvert af eftirfarandi:

(a) koldíoxíð, CO_2, sameind sem myndast við bruna jarðefnaeldsneytis

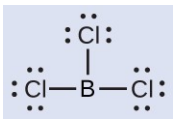
(b) bórþríklóríð, BCl_3, mikilvægt iðnaðarefni

Lausn

(a) Við ritum Lewis-byggingu CO 

Þetta sýnir okkur tvö svæði með miklum rafeindaþéttleika umhverfis kolefnisfrumeindina — hvert tvítengi telst sem eitt svæði og engin stök rafeindapör eru á kolefnisfrumeindinni. Með því að nota VSEPR-kenninguna spáum við því að svæðin tvö með rafeindaþéttleika raði sér sitt hvoru megin við miðjufrumeindina með tengjahornið 180°. Rafeindapararúmfræði og sameindabygging eru eins, og CO_2 sameindir eru línulegar.

(b) Við ritum Lewisbyggingu BCl_3 svona:



Þannig sjáum við að BCl_3 inniheldur þrjú tengi og engin stök rafeindapör eru á bór. Uppröðun þriggja svæða með miklum rafeindaþéttleika gefur þríhyrnd flata rafeindapararúmfræði. B–Cl tengin liggja í fleti með 120° hornum á milli sín. BCl_3 hefur einnig þríhyrnd flata sameindabyggingu (mynd 7.21).

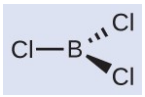


Figure 7.21

Rafeindapararúmfræði og sameindabygging BCl_3 eru báðar þríhyrndar flatar. Athugið að VSEPR-rúmfræðin sýnir rétt tengjahorn (120°), ólíkt Lewisbyggingunni sem sýnd er hér að ofan.

Prófaðu þig

Rúmfræði rafeindapara og sameindabygging BCl 3 eru bæði þríhyrningslaga flöt. Athugið að VSEPR-rúmfræðin sýnir rétt tengihorn (120°), ólíkt Lewis-byggingunni sem sýnd er hér að ofan.CO_3^{2-},

---

SVAR:

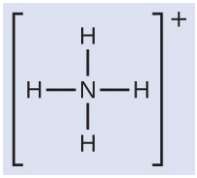
Rafeindapararúmfræðin er þríhyrnd flöt og sameindabyggingin einnig. Vegna voks eru öll þrjú C–O tengin eins. Hvort sem þau eru eintengi, tvítengi eða meðaltal af þessu tvennu, þá telst hvert tengi sem eitt svæði rafeindaþéttleika.

SÝNIDÆMI 7.12

Að spá fyrir um rafeindapararúmfræði og sameindabyggingu: Ammóníum

Tvö af efstu 50 efnum sem framleidd eru í Bandaríkjunum, ammóníumnítrat og ammóníumsúlfat, sem bæði eru notuð sem áburður, innihalda ammóníumjónina. Spáðu fyrir um rafeindapararúmfræði og sameindabyggingu NH_4^+ katjónarinnar.NH_4^+

Lausn

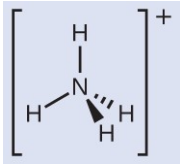
NH_4^+ 

(b) Við ritum Lewisbyggingu BCl_3 svona:

Við sjáum að NH_4^+ inniheldur fjögur tengi frá köfnunarefnisfrumeindinni til vetnisfrumeindanna og engin stök rafeindapör. Við búumst við því að svæðin fjögur með háan rafeindaþéttleika raði sér þannig að þau beinist að hornum fjórflötungs þar sem miðlæga köfnunarefnisfrumeindin er í miðjunni (mynd 7.19). Þess vegna er rafeindapararúmfræði í NH_4^+ fjórflötungslaga og sameindabyggingin er einnig fjórflötungslaga (mynd 7.22).

NH_4^+

NH_4^+



Mynd 7.22 Ammóníumjónin sýnir fjórflötungslaga rafeindapararúmfræði auk fjórflötungslaga sameindabyggingar.

Prófaðu þig

katjónarinnar.

SVAR:

Sérhver sameind með fimm rafeindapör umhverfis miðjufrumeindina og engin stök pör hefur þríhyrnda tvípýramída-rúmfræði. PF_5 er algengt dæmi.

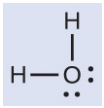
Næstu dæmi sýna áhrif stakra rafeindapara á sameindabyggingu.

SÝNIDÆMI 7.13

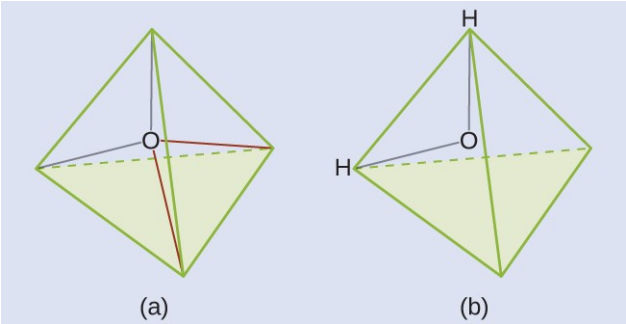
Að spá fyrir um rafeindapararúmfræði og sameindabyggingu: Stök pör á miðjufrumeind

Spáðu fyrir um rafeindapararúmfræði og sameindabyggingu vatnssameindar.

Lausn

(b) bórþríklóríð, BCl_3, mikilvægt iðnaðarefni 

Við gerum ráð fyrir að þessum fjórum svæðum sé raðað upp á fjórflötungslaga hátt (mynd 7.23), eins og sýnt er á mynd 7.19. Þannig er rafeindapararúmfræðin fjórflötungslaga og sameindabyggingin er hornbeygð með horn sem er aðeins minna en 109,5°. Reyndar er tengjahornið 104,5°.



(a) H_2O hefur fjögur svæði rafeindaþéttleika umhverfis miðjufrumeindina, þannig að hún hefur fjórflötungslaga rafeindapararúmfræði. (b) Tvö rafeindasvæðanna eru stök pör, þannig að sameindabyggingin er hornbeygð.

Prófaðu þig

(b) Við ritum Lewisbyggingu BCl_3 svona:

SVAR:

rafeindapararúmfræði: fjórflötungur; sameindabygging: þríhyrndur pýramídi

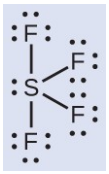
SÝNIDÆMI 7.14

Að spá fyrir um rafeindapararúmfræði og sameindabyggingu: SF_4

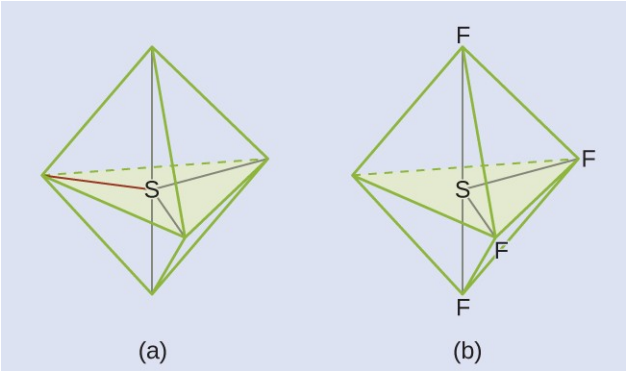
Tvö af efstu 50 efnum sem framleidd eru í Bandaríkjunum, ammóníumnítrat og ammóníumsúlfat, sem bæði eru notuð sem áburður, innihalda ammóníumjónina. Spáðu fyrir um rafeindapararúmfræði og sameindabyggingu NH_4^+ katjónarinnar.

Lausn

Við skrifum Lewisbyggingu NH_4^+ sem:



Við gerum ráð fyrir að þessi fimm svæði taki á sig rafeindapararúmfræði sem er þríhyrndur tvípýramídi. Til að lágmarka fráhrindingu staka parsins tekur það sér stöðu í miðbaug. Sameindabyggingin (mynd 7.24) er eins og vippubretti (mynd 7.19).



Mynd 7.24 (a) Í SF4 raðast fimm svæði rafeindaþéttleika upp sem þríhyrndur tvípýramídi. (b) Eitt svæðanna er stakt par, sem leiðir til sameindabyggingar í laginu eins og vippubretti.

Prófaðu þig

Tilgreindu sameind með þríhyrnda tvípýramída-byggingu.

SVAR:

Rafeindapararúmfræðin er þríhyrnd tvípýramídaleg. Sameindabyggingin er línuleg.

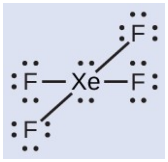
SÝNIDÆMI 7.15

Að segja fyrir um rafeindapararúmfræði og sameindabyggingu: XeF_4

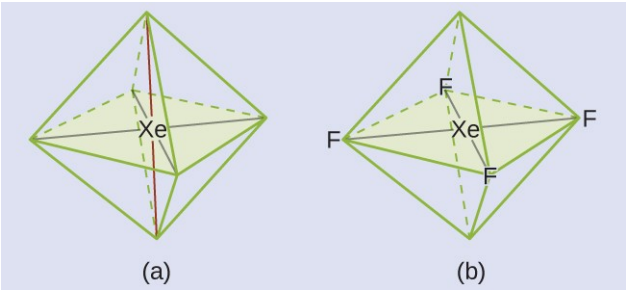
Af öllum eðalgösum er xenon hvarfgjarnast og hvarfast það oft við frumefni á borð við súrefni og flúor. Segðu fyrir um rafeindapararúmfræði og sameindabyggingu XeF

Lausn

Við skrifum Lewisbyggingu NH_4^+ sem:



Þessi sex svæði taka á sig áttflötungsröðun (mynd 7.19), sem er rafeindapararúmfræðin. Til að lágmarka fráhrindingu ættu stök pör að vera á gagnstæðum hliðum miðjufrumeindarinnar (mynd 7.25). Frumeindirnar fimm eru allar í sama plani og hafa ferningslaga flata sameindabyggingu.



(a) XeF_4 tekur á sig áttflötungsröðun með tveimur stökum pörum (rauðar línur) og fjórum tengjum í rafeindapararúmfræðinni. (b) Sameindabyggingin er ferhyrnt flöt þar sem stöku pörin eru beint á móti hvoru öðru.

Prófaðu þig

Í tiltekinni sameind hefur miðatómið þrjú stök rafeindapör og tvö tengi. Hver verður rafeindapara-rúmfræðin og sameindabyggingin?

SVAR:

rafeindapararúmfræði: þríhyrnd tvípýramídaleg; sameindabygging: línuleg

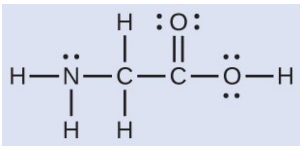
Sameindabygging sameinda með fleiri en eina miðjufrumeind

Þegar sameind eða fjölatóma jón hefur aðeins eina miðjufrumeind lýsir sameindabyggingin lögun sameindarinnar að fullu. Stærri sameindir hafa ekki eina miðjufrumeind, heldur eru þær tengdar með keðju innri frumeinda sem hver um sig hefur „staðbundna“ rúmfræði. Hvernig þessar staðbundnu byggingar snúa hver að annarri hefur einnig áhrif á lögun sameindarinnar, en slík sjónarmið eru að mestu leyti utan ramma þessarar inngangsumræðu. Í okkar tilgangi munum við aðeins einbeita okkur að því að ákvarða staðbundnu byggingarnar.

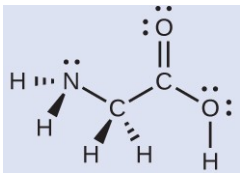
SÝNIDÆMI 7.16

Að spá fyrir um byggingu í fjölmiðjusameindum

Lewisbyggingin fyrir einföldustu amínósýruna, glýsín, $H_2NCH_2CO_2H$, er sýnd hér. Spáðu fyrir um staðbundna rúmfræði köfnunarefnisfrumeindarinnar, kolefnisfrumeindanna tveggja og súrefnisfrumeindarinnar sem vetnisfrumeind er tengd við:



Lausn



Skoðaðu hverja miðjufrumeind fyrir sig. Rafeindapararúmfræði er eftirfarandi:

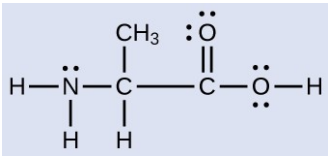
- nitrogen––four regions of electron density; tetrahedral
- carbon ($\underline{C}H_2$)––four regions of electron density; tetrahedral
- carbon ($\underline{C}O_2$)—three regions of electron density; trigonal planar
- oxygen ($\underline{O}H$)—four regions of electron density; tetrahedral

Staðbundnar byggingar:

- nitrogen––three bonds, one lone pair; trigonal pyramidal
- carbon ($\underline{C}H_2$)—four bonds, no lone pairs; tetrahedral
- carbon ($\underline{C}O_2$)—three bonds (double bond counts as one bond), no lone pairs; trigonal planar
- oxygen ($\underline{O}H$)—two bonds, two lone pairs; bent (109°)

Prófaðu þig

Önnur amínósýra er alanín, sem hefur Lewis-bygginguna sem sýnd er hér. Spáðu fyrir um rafeindapara-rúmfræði og staðbundna byggingu köfnunarefnisatómsins, kolefnisatómanna þriggja og súrefnisatómsins sem vetni er tengt við:



SVAR:

rafeindapararúmfræði: köfnunarefni—fjórflötungslaga; kolefni (CH)—fjórflötungslaga; kolefni (CH_3)—fjórflötungslaga; kolefni (CO_2)—þríhyrnd flöt; súrefni (OH)—fjórflötungslaga; staðbundnar byggingar: köfnunarefni—þríhyrnd pýramídalaga; kolefni (CH)—fjórflötungslaga; kolefni (CH_3)—fjórflötungslaga; kolefni (CO_2)—þríhyrnd flöt; súrefni (OH)—bogið (109°)

TENGILL Á NÁMSEFNI

Hermirinn fyrir lögun sameinda gerir þér kleift að byggja ýmsar sameindir og æfa þig í að nefna rafeindapararúmfræði þeirra og sameindabyggingu.

SÝNIDÆMI 7.17

Sameindahermun

Með því að nota hermi fyrir lögun sameinda getum við stjórnað því hvort tengjahorn og/eða stök pör séu sýnd með því að haka við eða taka hakið úr reitunum undir „Valkostir“ hægra megin. Við getum einnig notað gátreitina „Heiti“ neðst til vinstri til að sýna eða fela rafeindapararúmfræði (sem kallast „rafeindarúmfræði“ í herminum) og/eða sameindabygginguna (sem kallast „sameindalögun“ í herminum).

Smíðaðu sameindina HCN í herminum út frá eftirfarandi Lewisbyggingu:

$$H–C \equiv N$$

Smelltu á hverja tegund tengis eða stakt par hægra megin til að bæta þeim hópi við miðjufrumeindina. Þegar þú hefur smíðað alla sameindina skaltu snúa henni til að skoða áætlaða sameindabyggingu. Hvernig er þessi sameindabygging?

Lausn

Sameindabyggingin er línuleg.

Prófaðu þig

Smíðaðu flóknari sameind í herminum. Greindu rúmfræði rafeindahópa, sameindabyggingu og tengjahorn. Reyndu síðan að finna efnaformúlu sem passar við bygginguna sem þú hefur teiknað.

SVAR:

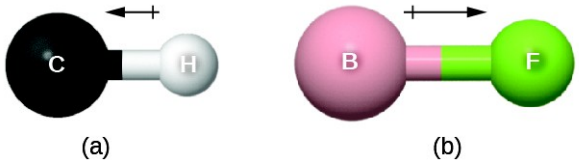
Svör geta verið breytileg. Til dæmis hefur frumeind með fjögur eintengi, eitt tvítengi og eitt stakt par áttflötungslaga rúmfræði rafeindahópa og ferningslaga pýramídabyggingu. $XeOF_4$ er sameind sem tekur á sig þessa byggingu.

Skautun sameinda og tvískautsvægi

Eins og áður hefur verið rætt tengja skautuð samgild tengi saman tvær frumeindir með mismunandi rafneikvæðni. Þetta skilur aðra frumeindina eftir með hluthleðslu í plús ($\delta+$) og hina með hluthleðslu í mínus ($\delta-$), þar sem rafeindirnar dragast að rafneikvæðari frumeindinni. Þessi hleðsluaðskilnaður skapar tvískautsvægi tengis. Stærð tvískautsvægis tengis er táknuð með gríska stafnum mú (μ) og er gefin með formúlunni sem sýnd er hér, þar sem Q er stærð hluthleðslanna (ákvörðuð af mismun í rafneikvæðni) og r er fjarlægðin milli hleðslnanna:

$$\mu = Qr$$

Þetta tengjatvískautsvægi má tákna sem vigur, sem er stærð með bæði stefnu og lengd (mynd 7.26). Tvískautsvigrar eru sýndir sem örvar sem benda eftir tenginu frá minna rafneikvæðu frumeindinni til þeirrar sem er rafneikvæðari. Lítið plúsmerki er teiknað á minna rafneikvæða endann til að gefa til kynna þann enda tengisins sem hefur jákvæða hluthleðslu. Lengd örvarinnar er í réttu hlutfalli við stærð rafneikvæðnimismunarins milli frumeindanna tveggja.

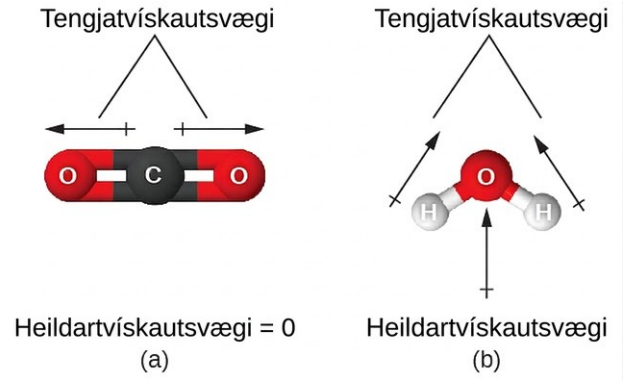


Mynd 7.26 (a) Lítill mismunur er á rafneikvæðni milli C og H, sem er táknaður með stuttum vigri. (b) Rafneikvæðnimismunurinn milli B og F er mun meiri, þannig að vigurinn sem táknar tengjatvískautsvægið er mun lengri.

Heil sameind getur einnig haft hleðsluaðskilnað, allt eftir sameindabyggingu hennar og skautun hvers tengis. Ef slíkur hleðsluaðskilnaður er til staðar kallast sameindin skautuð sameind (eða tvískaut). Annars kallast sameindin óskautuð. Tvískautsvægið mælir umfang heildarhleðsluaðskilnaðar í sameindinni í heild. Við ákvarðum tvískautsvægið með því að leggja saman tengjatvískautsvægin í þrívíðu rými og taka tillit til sameindabyggingarinnar.

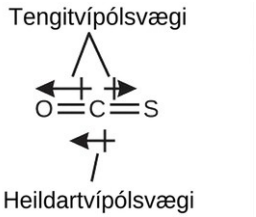
Fyrir tvíatóma sameindir er aðeins eitt tengi, þannig að tvískautsvægi þess ákvarðar skautun sameindarinnar. Tvíatóma sameindir af sömu frumefnum, eins og Br_2 og N_2, hafa engan mismun í rafneikvæðni, þannig að tvískautsvægi þeirra er núll. Fyrir sameindir úr mismunandi frumefnum, eins og CO, er lítið tvískautsvægi til staðar. Fyrir HF er tvískautsvægið stærra vegna þess að mismunurinn á rafneikvæðni er meiri.

Þegar sameind inniheldur meira en eitt tengi verður að taka tillit til rúmfræðinnar. Ef tengjunum í sameind er raðað þannig að tengjatvískautsvægi þeirra eyða hvert öðru (vigursumma er jöfn núlli), þá er sameindin óskautuð. Þetta er staðan í CO_2 (mynd 7.27). Hvert tengi er skautað, en sameindin í heild er óskautuð. Út frá Lewisbyggingu og með því að nota VSEPR-kenninguna ákvarðum við að CO_2 sameindin er línuleg með skautuð C=O tengi sitt hvoru megin við kolefnisfrumeindina. Tengjatvískautsvægin eyða hvert öðru vegna þess að þau vísa í gagnstæðar áttir. Í tilfelli vatnssameindarinnar (mynd 7.27) sýnir Lewisbyggingin aftur að það eru tvö tengi við miðjufrumeind, og rafneikvæðnimismunurinn sýnir aftur að hvort þessara tengja hefur tengjatvískautsvægi sem er ekki núll. Í þessu tilviki er sameindabyggingin hins vegar hornbeygð vegna stakra rafeindapara á O, og tengjatvískautsvægin tvö eyða ekki hvoru öðru. Þess vegna hefur vatn heildartvískautsvægi og er skautuð sameind (tvískaut).



Heildartvískautsvægi sameindar er háð tvískautsvægi einstakra tengja og hvernig þeim er raðað. (a) Hvert CO-tengi hefur tvískautsvægi tengis, en þau vísa í gagnstæðar áttir þannig að CO_2 sameindin í heild er óskautuð. (b) Aftur á móti er vatn skautað vegna þess að OH-tengjatvískautsvægin eyða ekki hvert öðru.

OCS-sameindin hefur svipaða byggingu og CO_2, en brennisteinsfrumeind hefur komið í stað annarrar súrefnisfrumeindarinnar. Til að ákvarða hvort þessi sameind sé skautuð teiknum við sameindabygginguna. VSEPR-kenningin spáir fyrir um línulega sameind:



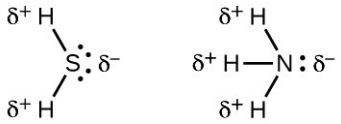
C–O tengið er talsvert skautað. Þó að C og S hafi mjög svipuð gildi fyrir rafneikvæðni er S aðeins meira rafneikvætt en C, og því er C–S tengið aðeins örlítið skautað. Vegna þess að súrefni er meira rafneikvætt en brennisteinn er súrefnisendi sameindarinnar neikvæði endinn.

Klórmetan, CH_3Cl, er fjórflötungssameind með þrjú örlítið skautuð C–H tengi og eitt meira skautað C–Cl tengi. Röð rafneikvæðni tengdu frumeindanna er H < C < Cl, og því vísa öll tengjatvískautsvægin í átt að Cl-enda sameindarinnar og leggjast saman í talsvert tvískautsvægi (sameindirnar eru tiltölulega skautaðar).



Í sameindum með mikla samhverfu, eins og BF_3 (þríhyrnd flöt), CH_4 (fjórflötungs-), PF_5 (þríhyrnd tvípýramída-) og SF_6 (áttflötungs-), hafa öll tengin sömu skautun (sama tengjatvískautsvægi). Þeim er raðað í rúmfræðilegt form sem skapar óskautaðar sameindir (tvískautsvægið er núll). Sameindir með minni rúmfræðilega samhverfu geta hins vegar verið skautaðar jafnvel þótt öll tengjatvískautsvægi séu eins. Í slíkum sameindum stefna jöfn tengjatvískautsvægin þannig að summa þeirra gefur tvískautsvægi sem er ekki núll, og

sameindin verður skautuð. Dæmi um slíkar sameindir eru brennisteinsvetni, H_2S (ólínuleg), og ammóníak, NH_3 (þríhyrnd pýramída-).

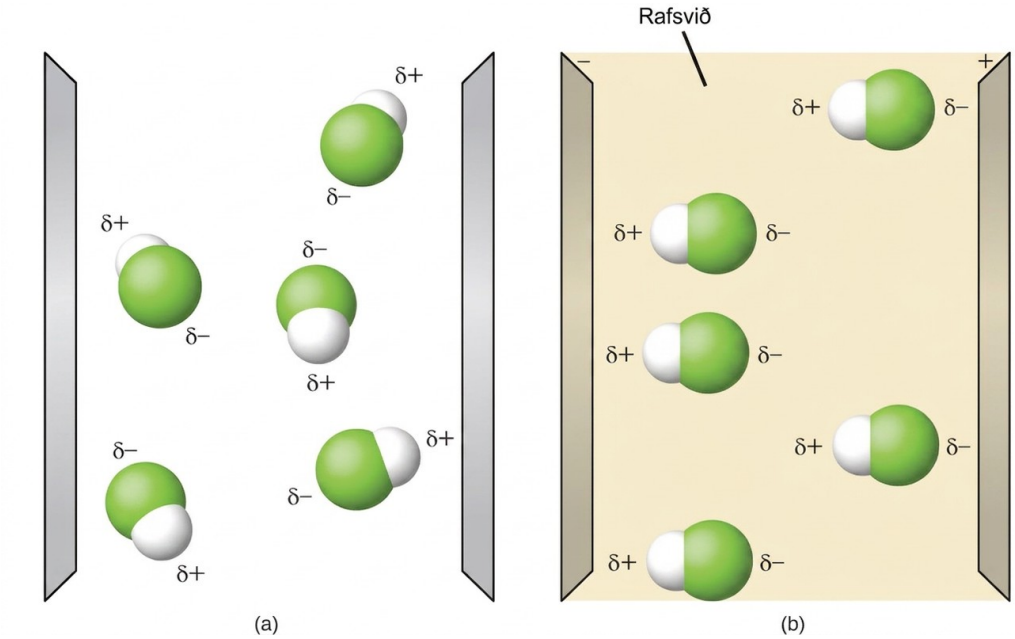


Í stuttu máli þarf sameind að uppfylla eftirfarandi til að vera skautuð:

1. Sameindin þarf að innihalda að minnsta kosti eitt skautað samgilt tengi.
2. Sameindabyggingin þarf að vera þannig að vigursumma tengjatvískautsvægjanna jafnist ekki út.

Eiginleikar skautaðra sameinda

Skautaðar sameindir hafa tilhneigingu til að raða sér upp í rafsviði þannig að jákvæði endi sameindarinnar snýr að neikvæðu plötunni og neikvæði endinn að jákvæðu plötunni (mynd 7.28). Hægt er að nota rafhlaðinn hlut til að draga að skautaðar sameindir, en óskautaðar sameindir dragast ekki að honum. Einnig leysa skautuð leysiefni skautuð efni betur upp og óskautuð leysiefni leysa óskautuð efni betur upp.



Mynd 7.28 (a) Sameindir dreifast alltaf af handahófi í vökvaformi þegar ekkert rafsvið er til staðar. (b) Þegar rafsviði er beitt munu skautaðar sameindir eins og HF raða tvískautum sínum í stefnu sviðsins.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Hermilíkan af skautun sameinda býður upp á margar leiðir til að kanna tvískautsvægi tengja og sameinda.

SÝNIDÆMI 7.18

Skautunarhermanir

Opnaðu hermunina um skautun sameinda og veldu flipann „Three Atoms“ efst. Þá ætti að birtast sameindin ABC með þremur stillingum fyrir rafneikvæðni. Hægra megin geturðu sýnt eða falið tengjavægi, sameindatvískauta og hlutahleðslur. Ef kveikt er á „Electric Field“ sést hvort sameindin hreyfist þegar hún verður fyrir sviði, svipað og á mynd 7.28.

Notaðu rafneikvæðnistillingarnar til að ákvarða hvernig sameindatvískautið mun líta út fyrir upphaflegu hornbeygðu sameindina ef:

(a) A og C eru mjög rafneikvæð og B er í miðjunni á bilinu.

(b) A er mjög rafneikvætt, en B og C ekki.

Lausn

Notaðu rafneikvæðnistillingarnar til að ákvarða hvernig sameindatvískautið mun líta út fyrir upphaflegu hornbeygðu sameindina ef:

(b) Tvískautavægi sameindarinnar bendir eftir A–B tenginu, í átt að A.

Prófaðu þig

Ákvarðaðu þær hlutahleðslur sem gefa stærstu mögulegu tengjatvískautin.

SVAR:

Stærstu tengjatvískautsvægin verða til við stærstu hluthleðslurnar. Lausnirnar tvær hér að ofan sýna hversu ójafnt rafeindunum er deilt í tenginu. Tengjatvískautsvægin verða í hámarki þegar munurinn á rafneikvæðni er mestur. Stillingarnar fyrir A og C ættu að vera á öðrum jaðrinum, en B á hinum. Þótt stærð tengjatvískautsvægisins breytist ekki eftir því hvort B er mest eða minnst rafneikvætt, mun stefna þess gera það.

Lykilhugtök

áslæg staða
: staða í þríhyrndri tvípýramídalögun þar sem önnur frumeind er í 180° frá henni og miðbaugsstöður eru í 90° frá henni

tengjahorn
: horn milli tveggja samgildra tengja sem deila sömu frumeind

tengjatvískautsvægi
: hleðsluaðskilnaður í tengi sem stafar af mismun í rafneikvæðni og tengjalengd og er táknaður með hluthleðslum eða vigri

tengjafjarlægð
: (einnig tengjalengd) fjarlægð milli kjarna tveggja tengdra frumeinda

tengiorka
(einnig tengirofsorka) orka sem þarf til að rjúfa samgilt tengi í efni á gasformi

tengjalengd
fjarlægð milli kjarna tveggja tengdra frumeinda þegar stöðuorkan er minnst

Born-Haber hringrás
varmaefnafræðileg hringrás sem tengir saman orkuskrefin við myndun fasts jónaefnis úr viðkomandi frumefnum

samgilt tengi
tengi sem myndast þegar frumeindir deila rafeindum

tvískautsvægi
eiginleiki sameindar sem lýsir hleðsluaðskilnaði og ræðst af vigursummu einstakra tengjatvískautsvægja og sameindabyggingu

tvítengi
samgilt tengi þar sem tvær frumeindir deila tveimur rafeindapörum

rafeindapararúmfræði
röðun allra svæða með rafeindaþéttleika kringum miðjufrumeind, þar á meðal tengja, stakra rafeindapara og stakra rafeinda

rafneikvæðni
tilhneiging frumeindar til að draga til sín rafeindir í efnatengi

miðbaugsstaða
ein af þremur stöðum í þríhyrndri tvípýramídalögun með 120° hornum á milli sín; áslægu stöðurnar eru í 90° frá þeim

formleg hleðsla
hleðsla sem reiknast á frumeind með því að draga fjölda óbindandi rafeinda og helming tengirafeinda frá fjölda gildisrafeinda í hlutlausri frumeind

sindurefni
sameind sem inniheldur oddatölu rafeinda

ofgild sameind
sameind sem inniheldur að minnsta kosti eitt frumefni í aðalflokki sem hefur fleiri en átta rafeindir í gildishvolfi sínu

tregðuparaáhrif
tilhneiging þungra frumeinda til að mynda jónir án þess að gildis-s-rafeindirnar tapist

jónatengi
sterkur rafstöðuaðdráttur milli katjóna og anjóna í jónaefni

grindarorka (ΔH_grind)
orka sem þarf til að aðskilja eitt mól af föstu jónaefni í gasjónir þess

Lewisbygging
myndrit sem sýnir stök rafeindapör og tengipör rafeinda í sameind eða jón

Lewistákn
tákn fyrir frumefni eða einatóma jón þar sem punktur táknar hverja gildisrafeind í frumefninu eða jóninni

línuleg
lögun þar sem tveir ytri hópar eru hvor sínum megin við miðjufrumeind

stakt rafeindapar
tvær gildisrafeindir sem eru ekki notaðar til að mynda samgilt tengi

sameindabygging
röðun frumeinda í sameind eða jón

sameindabygging
bygging sem tekur aðeins til staðsetningar frumeindanna í sameindinni

áttflötungslaga
lögun þar sem sex ytri hópum er raðað umhverfis miðjufrumeind þannig að fjórir hópar mynda ferning og hinir tveir toppa tveggja pýramída, annar ofan við og hinn neðan við ferningsflötinn

áttareglan
viðmiðunarregla sem segir að frumeindir í aðalflokkum myndi byggingar þar sem átta gildisrafeindir eru í kringum hvern kjarna og tengirafeindir teljast verka á báðar frumeindirnar í tenginu

skautað samgilt tengi
samgilt tengi milli frumeinda með mismunandi rafneikvæðni; samgilt tengi með jákvæðum enda og neikvæðum enda

skautuð sameind
(einnig tvískaut) sameind með heildartvískautsvægi

óskautað samgilt tengi
samgilt tengi milli frumeinda með sömu rafneikvæðni

vok
ástand þar sem ein Lewisbygging nægir ekki til að lýsa tengjum í sameind og raunveruleg rafeindabygging er meðaltal margra Lewisbygginga

vokbyggingar
tvær eða fleiri Lewisbyggingar sem hafa sömu uppröðun frumeinda en mismunandi uppröðun rafeinda

vokblendingur
meðaltal vokbygginganna sem sýndar eru með einstökum Lewisbyggingum

eintengi
tengi þar sem einu rafeindapari er deilt milli tveggja frumeinda

fjórflötungslaga
lögun þar sem fjórum ytri hópum er raðað umhverfis miðjufrumeind þannig að þrívíð lögun með fjórum hornum myndast og horn milli hvers pars og miðjufrumeindarinnar eru 109,5°

þríhyrnd tvípýramídalögun
lögun þar sem fimm ytri hópum er raðað umhverfis miðjufrumeind þannig að þrír mynda flatan þríhyrning með 120° hornum og hinir tveir mynda toppa tveggja pýramída, annar ofan við og hinn neðan við þríhyrningsflötinn

þríhyrnd flöt
lögun þar sem þremur ytri hópum er raðað í flatan þríhyrning umhverfis miðjufrumeind með 120° hornum milli hvers pars og miðjufrumeindarinnar

þrítengi
tengi þar sem tvær frumeindir deila þremur rafeindapörum

VSEPR-kenningin
kenning sem notuð er til að spá fyrir um tengjahorn í sameind með því að staðsetja svæði með miklum rafeindaþéttleika eins langt frá hvert öðru og unnt er til að lágmarka rafstöðufráhrindingu

vigur
stærð sem hefur bæði gildi og stefnu

Lykiljöfnur

formal charge = # valence shell electrons (free atom) − # lone pair electrons − $\frac{1}{2}$ # bonding ele

Tengjaorka tvíatóma sameindar: $\mathrm{XY}(g) \rightarrow \mathrm{X}(g) + \mathrm{Y}(g)\ \mathrm{D}_{\mathrm{X–Y}} = \Delta H°$

Enthalpy change: $\Delta H = \Sigma \mathrm{D}_{\text{bonds broken}} - \Sigma \mathrm{D}_{\text{bonds formed}}$

Grindarorka fasts MX: $\mathrm{MX}(s) \rightarrow \mathrm{M}^{n+}(g) + \mathrm{X}^{n-}(g)\ \Delta H_{\text{lattice}}$

Grindarorka jónakristals: $\Delta H_{\text{lattice}} = \frac{\mathrm{C}(\mathrm{Z}^{+})(\mathrm{Z}^{-})}{\mathrm{R}_{\mathrm{o}}}$

Samantekt

7.1 Jónatengi

Frumeindir taka til sín eða gefa frá sér rafeindir til að mynda jónir með sérstaklega stöðuga rafeindaskipan. Auðvelt er að ákvarða hleðslu katjóna sem aðalflokksmálmar mynda, því rafeindaskipan þessara jóna hefur, með fáum undantekningum, annaðhvort eðalgasskipan eða fullskipað rafeindahvolf. Sömuleiðis er auðvelt að ákvarða hleðslu anjóna sem málmleysingjar mynda; þær jónir myndast þegar frumeindir málmleysingja taka til sín nægilega margar rafeindir til að fylla gildishvolf sín.

7.2 Samgild tengi

Samgild tengi myndast þegar frumeindir deila rafeindum sem dragast að kjörnum beggja frumeinda. Í óskautuðum samgildum tengjum deila frumeindirnar rafeindunum jafnt. Í skautuðum samgildum tengjum er rafeindunum deilt ójafnt, þar sem önnur frumeindin togar fastar í rafeindirnar en hin. Tilhneiging frumeindar til að draga til sín rafeindapar í efnatengi kallast rafneikvæðni. Mismunur á rafneikvæðni tveggja frumeinda ræður því hversu skautað tengið verður. Í tvíatóma sameind með tveimur eins frumeindum er enginn munur á rafneikvæðni og tengið því óskautað. Þegar munurinn á rafneikvæðni er mjög mikill, eins og milli málma og málmleysingja, telst tengið jónatengi.

7.3 Lewistákn og Lewisbyggingar

Hægt er að sýna rafeindaskipan gildisrafeinda með Lewistáknum (fyrir frumeindir og einatóma jónir) og Lewisbyggingum (fyrir sameindir og fjölatóma jónir). Stök rafeindapör, óparaðar rafeindir og eintengi, tvítengi eða þrítengi eru notuð til að sýna hvar gildisrafeindirnar eru staðsettar umhverfis hverja frumeind í Lewisbyggingu. Flestar byggingar, sérstaklega þær sem innihalda frumefni úr annarri lotu, fylgja áttareglunni, þ.e. hver frumeind (nema H) er umkringd átta rafeindum. Undantekningar frá áttareglunni koma fram hjá sameindum með oddatölu rafeinda (sindurefnum), rafeindaskertum sameindum og ofgildum sameindum.

7.4 Formlegar hleðslur og vokbyggingar

Í Lewisbyggingu má reikna formlega hleðslu á hverja frumeind með því að líta svo á að helmingur rafeindanna í hverju tengi tilheyri hvorri frumeind um sig. Þessar ímynduðu formlegu hleðslur eru leiðbeining um val á heppilegustu Lewisbyggingunni; ákjósanlegust er sú bygging þar sem formlegu hleðslurnar eru sem næst núlli. Vok kemur fram þegar teikna má tvær eða fleiri Lewisbyggingar með sömu uppröðun frumeinda en ólíka dreifingu rafeinda. Raunveruleg dreifing rafeinda, vokblendingurinn, er meðaltal þeirrar dreifingar sem einstakar Lewisbyggingar, vokbyggingarnar, sýna.

7.5 Styrkur jóna- og samgildra tengja

Styrkur samgilds tengis er mældur með tengiorku þess, þ.e. þeirri orku sem þarf til að rjúfa viðkomandi tengi í einu móli af sameindum. Fjöltengi eru sterkari en eintengi milli sömu frumeinda. Áætla má hvarfvermi út frá þeirri orku sem þarf til að rjúfa tengi og þeirri orku sem losnar þegar ný tengi myndast. Fyrir jónatengi er grindarorka sú orka sem þarf til að aðskilja eitt mól af jónaefni í jónir þess á gasformi. Grindarorka eykst með hærri hleðslu jóna og styttri fjarlægð á milli þeirra. Grindarorka er oft reiknuð með Born–Haber hringrás, varmaefnafræðilegri hringrás sem tekur til allra orkuskrefa við umbreytingu frumefna í jónaefni.

7.6 Sameindabygging og skautun

VSEPR-kenningin spáir fyrir um þrívíða uppröðun frumeinda í sameind. Hún gerir ráð fyrir að gildisrafeindir raði sér í þá rafeindapararúmfræði sem lágmarkar fráhrindingu milli svæða með miklum rafeindaþéttleika (tengja og/eða stakra rafeindapara). Sameindabygging vísar aðeins til staðsetningar frumeindanna í sameindinni, ekki rafeindanna. Hún er aðeins jöfn rafeindapararúmfræði þegar engin stök rafeindapör eru umhverfis miðjufrumeindina. Tvískautsvægi mælir aðskilnað hleðslu. Fyrir eitt tengi ræðst tengjatvískautsvægið af muninum á rafneikvæðni frumeindanna tveggja. Í sameind ræðst heildartvískautsvægið bæði af einstökum tengjatvískautsvægjum og því hvernig þeim er raðað í sameindabyggingunni. Skautaðar sameindir (þær sem hafa umtalsvert tvískautsvægi) verða fyrir áhrifum frá rafsviðum, en óskautaðar sameindir ekki.

Æfingar

7.1 Jónatengi

1. Tekur katjón til sín róteindir til að mynda jákvæða hleðslu, eða tapar hún rafeindum?
2. Járn(III)súlfat [$Fe_2(SO_4)_3$] samanstendur af Fe^{3+} og SO_4^{2-} jónum. Útskýrðu hvers vegna sýni af járn(III)súlfati er óhlaðið.SO_4^{2-}
3. Hverjar af eftirfarandi frumeindum má búast við að myndu mynda neikvæðar jónir í jónaefnum úr tveimur frumefnum og hverjar myndu mynda jákvæðar jónir: P, I, Mg, Cl, In, Cs, O, Pb, Co?
4. Hverjar af eftirfarandi frumeindum má búast við að myndu mynda neikvæðar jónir í jónaefnum úr tveimur frumefnum og hverjar myndu mynda jákvæðar jónir: Br, Ca, Na, N, F, Al, Sn, S, Cd?
5. Spáðu fyrir um hleðslu einatóma jóna sem myndast úr eftirfarandi frumeindum í jónaefnum úr tveimur frumefnum:

(a) P
(b) Mg
(c) Al
(d) O
(e) Cl
(f) Cs

6. Spáðu fyrir um hleðslu einatóma jóna sem myndast úr eftirfarandi frumeindum í jónaefnum úr tveimur frumefnum:

(a) I
(b) Sr
(c) K
(d) N
(e) S
(f) In

7. Skrifaðu rafeindaskipan fyrir hverja af eftirfarandi jónum:

(a) As^{3-}
(b) I^{-}
(c) Be^{2+}
(d) Cd^{2+}
(e) O^{2-}
(f) Ga^{3+}
(g) Li^{+}
(h) N^{3-}
(i) Sn^{2+}
(j) Co^{2+}
(k) Fe^{2+}
(l) As^{3+}

8. Skrifaðu rafeindaskipan fyrir einatóma jónirnar sem myndast úr eftirfarandi frumefnum (sem mynda mestan styrk einatóma jóna í sjó):

(a) Cl
(b) Na
(c) Mg
(d) Ca
(e) K
(f) Br
(g) Sr
(h) F

9. Skrifaðu fulla rafeindaskipan fyrir hverja af eftirfarandi frumeindum og fyrir einatóma jónina sem finnst í jónaefnum úr tveimur frumefnum sem innihalda frumefnið:

(a) Al

(b) Br
(c) Sr
(d) Li
(e) As
(f) S

10. Búðu til lista yfir sex jónaefni út frá innihaldslýsingum nokkurra almennra neysluvara. Skrifaðu efnaformúlu hvers efnasambands. (Þú gætir þurft að fletta upp sumum formúlum í viðeigandi heimildum.)

7.2 Samgild tengi

11. Hvers vegna er rangt að tala um sameind í föstu NaCl?

12. Hvaða upplýsingar er hægt að nota til að spá fyrir um hvort tengi milli tveggja frumeinda sé samgilt eða jónalegt?

13. Spáðu fyrir um hver af eftirfarandi efnasamböndum eru jónaleg og hver eru samgild, út frá staðsetningu frumeinda þeirra í lotukerfinu:

(a) Cl_2CO
(b) MnO
(c) NCl_3
(d) $CoBr_2$
(e) K_2S
(f) CO
(g) CaF_2
(h) HI
(i) CaO
(j) IBr
(k) CO_2

14. Útskýrðu muninn á óskautuðu samgildu tengi, skautuðu samgildu tengi og jónatengi.

15. Út frá staðsetningu í lotukerfinu skal ákvarða hvor frumeindin í hverju pari er rafneikvæðari:

(a) Br eða Cl
(b) N eða O
(c) S eða O
(d) P eða S
(e) Si eða N
(f) Ba eða P
(g) N eða K

16. Út frá staðsetningu í lotukerfinu skal ákvarða hvor frumeindin í hverju pari er rafneikvæðari:

(a) N eða P
(b) N eða Ge
(c) S eða F
(d) Cl eða S
(e) H eða C
(f) Se eða P
(g) C eða Si

17. Út frá staðsetningu þeirra í lotukerfinu skal raða frumeindunum í hverri af eftirfarandi röðum eftir vaxandi rafneikvæðni:

(a) C, F, H, N, O
(b) Br, Cl, F, H, I
(c) F, H, O, P, S
(d) Al, H, Na, O, P
(e) Ba, H, N, O, As

18. Út frá staðsetningu þeirra í lotukerfinu skal raða frumeindunum í hverri af eftirfarandi röðum eftir vaxandi rafneikvæðni:

(a) As, H, N, P, Sb
(b) Cl, H, P, S, Si
(c) Br, Cl, Ge, H, Sr
(d) Ca, H, K, N, Si
(e) Cl, Cs, Ge, H, Sr

19. Hvaða frumeindir geta tengst brennisteini þannig að jákvæð hluthleðsla myndist á brennisteinsfrumeindinni?

20. Hvert er skautaðasta tengið?

(a) C–C
(b) C–H
(c) N–H
(d) O–H
(e) Se–H

21. Tilgreindu skautaðara tengið í hverju eftirtalinna para:

(a) HF eða HCl
(b) NO eða CO
(c) SH eða OH
(d) PCl eða SCl
(e) CH eða NH
(f) SO eða PO
(g) CN eða NN

22. Hverjar af eftirfarandi sameindum eða jónum innihalda skautuð tengi?

(a) O_3

(b) S_8
(c) O_2^{2-}
(d) NO_3^-
(e) CO_2
(f) H_2S
(g) BH_4^-

7.3 Lewistákn og Lewisbyggingar

23. Skrifaðu Lewistákn fyrir hverja af eftirfarandi jónum:

(a) As^{3-}
(b) I^-
(c) Be^{2+}
(d) O^{2-}
(e) Ga^{3+}
(f) Li^+
(g) N^{3-}

24. Margar einatóma jónir finnast í sjó, þar á meðal jónir sem myndast úr eftirfarandi frumefnum. Skrifaðu Lewistákn fyrir einatóma jónirnar sem myndast úr eftirfarandi frumefnum:

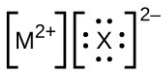
(a) Cl
(b) Na
(c) Mg
(d) Ca
(e) K
(f) Br
(g) Sr
(h) F

25. Skrifaðu Lewistákn jónanna í hverju af eftirfarandi jónaefnum og Lewistákn frumeindanna sem þær myndast úr:

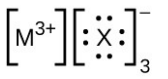
(a) MgS
(b) Al_2O_3
(c) $GaCl_3$
(d) K_2O
(e) Li_3N
(f) KF

26. Í Lewisbyggingunum sem hér eru taldar upp tákna M og X ýmis frumefni í þriðju lotu lotukerfisins. Skrifaðu formúlu hvers efnasambands með því að nota efnatákn hvers frumefnis:

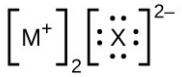
(a)



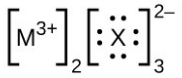
(b)



(c)



(d)



27. Skrifaðu Lewisbygginguna fyrir tvíatóma sameindina P_2, sem er óstöðugt form fosfórs og finnst í fosfórgufu við háan hita.

28. Skrifaðu Lewisbyggingar fyrir eftirfarandi:

(a) H_2
(b) HBr
(c) PCl_3
(d) SF_2
(e) H_2CCH_2
(f) HNNH
(g) H_2CNH
(h) NO^-
(i) N_2
(j) CO
(k) CN^-

29. Skrifaðu Lewisbyggingar fyrir eftirfarandi:

(a) O_2
(b) H_2CO
(c) AsF_3
(d) ClNO
(e) $SiCl_4$
(f) H_3O^+

(g) NH_4^+

(h) BF_4^-

(i) HCCH

(j) ClCN

(k) C_2^{2+}

30. Skrifaðu Lewisbyggingar fyrir eftirfarandi:

(a) ClF_3

(b) PCl_5

(c) BF_3

(d) PF_6^-

31. Skrifaðu Lewisbyggingar fyrir eftirfarandi:

(a) SeF_6

(b) XeF_4

(c) $SeCl_3^+$

(d) Cl_2BBCl_2 (contains a B–B bond)

32. Teiknaðu Lewisbyggingar fyrir:

(a) PO_4^{3-}

(b) ICl_4^-

(c) SO_3^{2-}

(d) HONO

33. Leiðréttu eftirfarandi fullyrðingu: „Tengin í föstu $PbCl_2$ eru jónatengi; tengið í HCl sameind er samgilt. Þar af leiðandi eru allar gildisrafeindirnar í $PbCl_2$ staðsettar á Cl^- jónunum og öllum gildisrafeindunum í HCl sameind er deilt milli H og Cl frumeindanna.“

34. Teiknaðu Lewisbyggingar fyrir eftirfarandi sameindir eða jónir:

(a) SbH_3

(b) XeF_2

(c) Se_8 (hringsameind með hring úr átta Se frumeindum)

35. Metanól, H_3COH, er notað sem eldsneyti í sumum kappakstursbílum. Etanól, C_2H_5OH, er mikið notað sem eldsneyti fyrir bíla í Brasilíu. Bæði metanól og etanól mynda CO_2 og H_2O við bruna. Skrifaðu efnajöfnur fyrir þessi brunahvörf þar sem Lewisbyggingar eru notaðar í stað efnaformúla.

36. Margar plánetur í sólkerfinu okkar innihalda lífræn efni, þar á meðal metan (CH_4) og snefil af etýleni (C_2H_4), etani (C_2H_6), própýni (H_3CCCH) og díasetýleni (HCCCCH). Teiknaðu Lewisbyggingar fyrir hverja þessara sameinda.

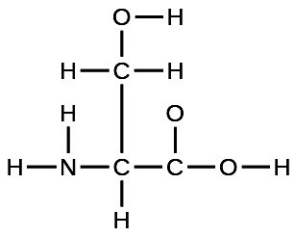
37. Kolefnisfjórklóríð var áður notað í slökkvitæki fyrir rafmagnselda. Það er ekki lengur notað í þessum tilgangi vegna þess að eitraða gastegundin fosgen, Cl_2CO, getur myndast. Teiknaðu Lewisbyggingar fyrir kolefnisfjórklóríð og fosgen.

38. Greindu hvaða frumeindir svara til hverrar af eftirfarandi rafeindaskipan. Teiknaðu síðan Lewistákn fyrir þá algengu jón sem myndast úr hverri frumeind:

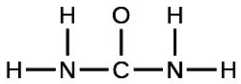
(a) $1s^2 2s^2 2p^5$
(b) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
(c) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$
(d) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^4$
(e) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^1$

39. Hér er gefin upp uppröðun frumeinda í nokkrum líffræðilega mikilvægum sameindum. Fullkomnaðu Lewisbyggingar þessara sameinda með því að bæta við fjöltengjum og stökum rafeindapörum. Ekki bæta við fleiri frumeindum.

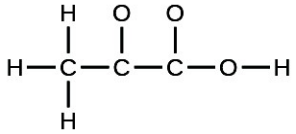
(a) amínósýran serín:



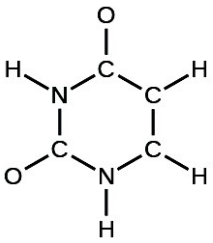
(b) þvagefni:



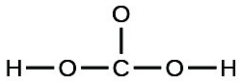
(c) pýruvínsýra:



(d) úrasíl:



(e) kolsýra:



40. Efnasamband með mólmassa um það bil 28 g/mol inniheldur 85,7% kolefni og 14,3% vetni miðað við massa. Skrifaðu Lewisbyggingu fyrir sameind efnasambandsins.

41. Efnasamband með mólmassa um það bil 42 g/mol inniheldur 85,7% kolefni og 14,3% vetni miðað við massa. Skrifaðu Lewisbyggingu fyrir sameind efnasambandsins.

42. Tvær upprаðanir frumeinda eru mögulegar fyrir efnasamband með mólmassa um það bil 45 g/mol sem inniheldur 52,2% C, 13,1% H og 34,7% O miðað við massa. Skrifaðu Lewisbyggingar fyrir sameindirnar tvær.

43. Hvernig eru eintengi, tvítengi og þrítengi lík? Hvernig eru þau ólík?

7.4 Formlegar hleðslur og vokbyggingar

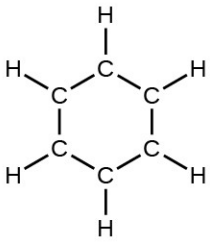
44. Skrifaðu vokbyggingar sem lýsa dreifingu rafeinda í hverri þessara sameinda eða jóna.

(a) selendíoxíð, OSeO

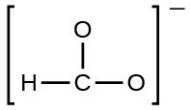
(b) nitrate ion, NO_3^-

(c) saltpéturssýra, HNO_3 (N er tengt við OH-hóp og tvær O-frumeindir)

(d) benzene, C_6H_6:



(e) formatjónin:



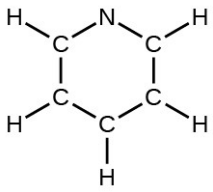
45. Skrifaðu vokbyggingar sem lýsa dreifingu rafeinda í hverri þessara sameinda eða jóna.

(a) sulfur dioxide, SO_2

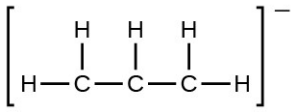
(b) carbonate ion, CO_3^{2-}

(c) vetniskarbónatjónin, HCO_3^- (C er tengt við OH-hóp og tvær O-frumeindir)HCO_3^-

(d) pýridín:



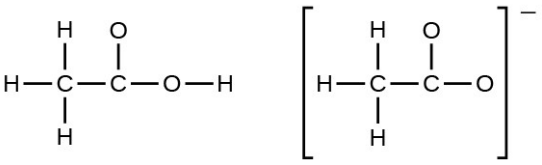
(e) allýljónin:



46. Skrifaðu vokbyggingar ósons, O_3, þess efnis í efri lögum lofthjúpsins sem verndar jörðina fyrir útfjólublárri geislun.

47. Natríumnítrít, sem notað hefur verið til að rotverja beikon og annað kjöt, er jónaefni. Skrifaðu vokbyggingar nítrítjónarinnar, NO_2^-.NO_2^-.

48. Út frá þeim tengjum sem eru til staðar, útskýrðu hvers vegna ediksýra, CH_3CO_2H, inniheldur tvær ólíkar gerðir kolefnis-súrefnistengja, á meðan asetatjónin, sem myndast við tap vetnisjónar úr ediksýru, inniheldur aðeins eina gerð kolefnis-súrefnistengis. Beinagrindur þessara efnategunda eru sýndar hér:



49. Teiknaðu Lewisbyggingar fyrir eftirfarandi og taktu með vokbyggingar þar sem við á. Tilgreindu hvaða samband hefur sterkasta kolefnis-súrefnistengið.

(a) CO_2
(b) CO

50. Tannkrem sem innihalda natríumvetniskarbónat (natríumbíkarbónat) og vetnisperoxíð eru mikið notuð. Teiknaðu Lewisbyggingar fyrir vetniskarbónatjónina og vetnisperoxíðsameindina, ásamt vokbyggingum þar sem við á.

51. Ákvarðaðu formlega hleðslu hvers frumefnis í eftirfarandi:

(a) HCl
(b) CF_4
(c) PCl_3
(d) PF_5

52. Ákvarðaðu formlega hleðslu hvers frumefnis í eftirfarandi:

(a) H_3O^+
(b) SO_4^{2-}
(c) NH_3

(d) O_2^{2-}

(e) H_2O_2

53. Reiknaðu formlega hleðslu klórs í sameindunum Cl_2, $BeCl_2$ og ClF_5.

54. Reiknaðu formlega hleðslu hvers frumefnis í eftirfarandi efnasamböndum og jónum:

(a) F_2CO

(b) NO^-

(c) BF_4^-

(d) $SnCl_3^-$

(e) H_2CCH_2

(f) ClF_3

(g) SeF_6

(h) PO_4^{3-}

55. Teiknaðu allar mögulegar vokbyggingar fyrir hvert þessara efnasambanda. Ákvarðaðu formlega hleðslu hverrar frumeindar í hverri vokbygging:

(a) O_3

(b) SO_2

(c) NO_2^-

(d) NO_3^-

56. Miðað við formlega hleðslu, hvor eftirfarandi uppröðun frumeinda er líklegri til að vera rétt í nítrosýlklóríði: ClNO eða ClON?

57. Miðað við formlega hleðslu, hvor eftirfarandi uppröðun frumeinda er líklegri til að vera rétt í undirklórsýru: HOCl eða OClH?

58. Miðað við formlega hleðslu, hvor eftirfarandi uppröðun frumeinda er líklegri til að vera rétt í brennisteinsdíoxíði: OSO eða SOO?

59. Teiknaðu byggingu hýdroxýlamíns, H_3NO, og ákvarðaðu formlegar hleðslur; flettu upp byggingunni. Er raunveruleg bygging í samræmi við formlegu hleðslurnar?

60. Joð myndar röð flúoríða (talin upp hér). Skrifaðu Lewisbyggingar fyrir hvert þessara fjögurra efnasambanda og ákvarðaðu formlega hleðslu joðfrumeindarinnar í hverri sameind:

(a) IF

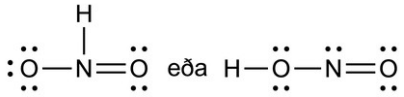
(b) IF_3

(c) IF_5

(d) IF_7

61. Skrifaðu Lewisbyggingu og efnaformúlu efnasambandsins sem hefur mólmassa um það bil 70 g/mol og inniheldur 19,7% köfnunarefni og 80,3% flúor miðað við massa, og ákvarðaðu formlega hleðslu frumeindanna í þessu efnasambandi.

62. Hverja af eftirfarandi byggingum mætti búast við fyrir saltpéturssýrling? Ákvarðaðu formlegu hleðslurnar:



63. Brennisteinssýra er það iðnaðarefni sem framleitt er í mestu magni á heimsvísu. Um það bil 90 milljarðar punda eru framleiddir á hverju ári í Bandaríkjunum einum. Skrifaðu Lewisbyggingu fyrir brennisteinssýru, H_2SO_4, sem hefur tvær súrefnisfrumeindir og tvo OH-hópa tengda við brennisteininn.

7.5 Styrkur jónatengja og samgildra tengja

64. Hvort tengið í hverju af eftirfarandi pörum er sterkast?

(a) C–C or C = C
(b) C–N or C ≡ N
(c) C ≡ O or C = O
(d) H–F eða H–Cl
(e) C–H eða O–H
(f) C–N eða C–O

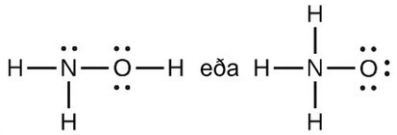
65. Notaðu tengjaorkurnar í töflu 7.2 til að ákvarða nálæga vermisbreytingu fyrir hvert af eftirfarandi efnahvörfum:

(a) $H_2(g) + Br_2(g) \rightarrow 2\,HBr(g)$
(b) $CH_4(g) + I_2(g) \rightarrow CH_3I(g) + HI(g)$
(c) $C_2H_4(g) + 3\,O_2(g) \rightarrow 2\,CO_2(g) + 2\,H_2O(g)$

66. Notaðu tengjaorkurnar í töflu 7.2 til að ákvarða nálæga vermisbreytingu fyrir hvert af eftirfarandi efnahvörfum:

(a) $Cl_2(g) + 3\,F_2(g) \rightarrow 2\,ClF_3(g)$
(b) $H_2C=CH_2(g) + H_2(g) \rightarrow H_3CCH_3(g)$
(c) $2\,C_2H_6(g) + 7\,O_2(g) \rightarrow 4\,CO_2(g) + 6\,H_2O(g)$

67. Þegar sameind getur myndað tvær mismunandi byggingar er sú bygging sem hefur sterkari tengi venjulega stöðugra formið. Notaðu tengjaorkur til að spá fyrir um rétta byggingu hýdroxýlamínsameindarinnar:



68. Hvernig er tengjaorka HCl(g) frábrugðin staðalmyndunarvermi HCl(g)?

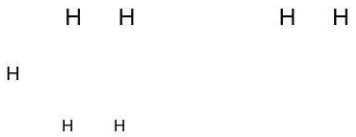
69. Notaðu gögn um staðalmyndunarvermi í viðauka G til að sýna hvernig hægt er að nota staðalmyndunarvermi HCl(g) til að ákvarða tengjaorkuna.

70. Notaðu gögn um staðalmyndunarvermi í viðauka G til að reikna út tengjaorku tvítengisins milli kolefnis og brennisteins í CS_2.

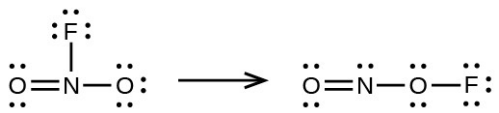
71. Notaðu gögn um staðalmyndunarvermi í viðauka G til að ákvarða hvort tengið er sterkara: S–F tengið í $SF_4(g)$ eða í $SF_6(g)$?

72. Notaðu gögn um staðalmyndunarvermi í viðauka G til að ákvarða hvort tengið er sterkara: P–Cl tengið í $PCl_3(g)$ eða í $PCl_5(g)$?

73. Ljúktu við eftirfarandi Lewisbyggingu með því að bæta við tengjum (ekki frumeindum) og tilgreindu síðan lengsta tengið:



74. Notaðu tengjaorkuna til að reikna út nálægt gildi fyrir ΔH í eftirfarandi efnahvarfi. Hvort formið af FNO_2 er stöðugra?



75. Notaðu meginreglur atómbyggingar til að svara hverju af eftirfarandi: [1]

[1] Þessi spurning er tekin úr Chemistry Advanced Placement-prófinu og er notuð með leyfi Educational Testing Service.

(a) Geisli Ca-frumeindarinnar er 197 pm; geisli Ca^{2+} jónarinnar er 99 pm. Útskýrðu þennan mun.

(b) Grindarorka CaO(s) er −3460 kJ/mol; grindarorka K_2O er −2240 kJ/mol. Útskýrðu þennan mun.

(c) Miðað við þessi jónunargildi, útskýrðu muninn á Ca og K hvað varðar fyrstu og aðra jónunarorku þeirra.

Frumefni	Fyrsta jónunarorka (kJ/mol)	Önnur jónunarorka (kJ/mol)
K	419	3050
Ca	590	1140

(d) Fyrsta jónunarorka Mg er 738 kJ/mol og Al er 578 kJ/mol. Útskýrðu þennan mun.

76. Grindarorka LiF er 1023 kJ/mol og fjarlægðin milli Li og F er 200,8 pm. NaF kristallast í sömu byggingu og LiF en með Na–F fjarlægðina 231 pm. Hvert af eftirfarandi gildum er næst því að vera grindarorka NaF: 510, 890, 1023, 1175 eða 4090 kJ/mol? Rökstuddu valið.

77. Fyrir hvaða af eftirfarandi efnum þarf minnsta orku til að breyta einu móli af fasta efninu í aðskildar jónir?

(a) MgO
(b) SrO
(c) KF
(d) CsF
(e) MgF_2

78. Hvarf málms, M, við halógen, X_2, er útvermið eins og þessi jafna sýnir: $M(s) + X_2(g) \longrightarrow MX_2(s)$. Fyrir hvern af eftirfarandi liðum skal tilgreina hvaða valkostur gerir hvarfið meira útvermið. Rökstuddu svörin.$M(s) + X_2(g) \rightarrow MX_2(s)$.

(a) stór geisli eða lítill geisli fyrir M^{2+}
(b) há jónunarorka eða lág jónunarorka fyrir M
(c) vaxandi tengjaorka fyrir halógenið
(d) minnkandi rafeindafíkn fyrir halógenið
(e) vaxandi stærð anjónarinnar sem halógenið myndar

79. Grindarorka LiF er 1023 kJ/mol og fjarlægðin milli Li og F er 201 pm. MgO kristallast í sömu byggingu og LiF en með fjarlægðina 205 pm milli Mg og O. Hvert af eftirfarandi gildum er næst því að vera grindarorka MgO: 256 kJ/mol, 512 kJ/mol, 1023 kJ/mol, 2046 kJ/mol eða 4008 kJ/mol? Rökstuddu svarið.

80. Hvort efnasamband í hverju af eftirfarandi pörum hefur meiri grindarorku? Athugið: Mg^{2+} og Li^{+} hafa svipaðan geisla; O^{2-} og F^{-} hafa svipaðan geisla. Rökstuddu svörin.

(a) MgO eða MgSe
(b) LiF eða MgO
(c) Li_2O or LiCl
(d) Li_2Se or MgO

81. Hvort efnasamband í hverju af eftirfarandi pörum hefur meiri grindarorku? Athugið: Ba^{2+} og

K^{+} hafa svipaðan geisla; S^{2-} og Cl^{-} hafa svipaðan geisla. Rökstuddu svörin.
(a) K_2O or Na_2O
(b) K_2S or BaS
(c) KCl eða BaS
(d) BaS or $BaCl_2$

82. Hvert af eftirfarandi efnasamböndum krefst mestrar orku til að breyta einu móli af fasta efninu í aðskildar jónir?

(a) MgO
(b) SrO
(c) KF
(d) CsF
(e) MgF_2

83. Hvert af eftirfarandi efnasamböndum krefst mestrar orku til að breyta einu móli af fasta efninu í aðskildar jónir?

(a) K_2S
(b) K_2O
(c) CaS
(d) Cs_2S
(e) CaO

84. Grindarorka KF er 794 kJ/mol og fjarlægðin milli jóna er 269 pm. Na–F

fjarlægðin í NaF, sem hefur sömu byggingu og KF, er 231 pm. Hvert af eftirfarandi gildum er næsta nálgun við grindarorku NaF: 682 kJ/mol, 794 kJ/mol, 924 kJ/mol, 1588 kJ/mol eða 3175 kJ/mol? Rökstuddu svarið.

7.6 Sameindabygging og skautun

85. Útskýrðu hvers vegna HOH-sameindin er bogin en HBeH-sameindin er línuleg.

86. Hvaða eiginleika Lewisbyggingar má nota til að skera úr um hvort rafeindapararúmfræði og sameindabygging sameindar (eða jónar) séu nákvæmlega eins?

87. Útskýrðu muninn á rafeindapararúmfræði og sameindabyggingu.

88. Af hverju er H–N–H tengjahornið í NH_3 minna en H–C–H tengjahornið í CH_4? Af hverju er H–N–H tengjahornið í NH_4^+ nákvæmlega eins og H–C–H tengjahornið í CH_4? NH_4^+

89. Útskýrðu hvernig sameind sem inniheldur skautuð tengi getur verið óskautuð.

90. Almennt gildir að MX_n sameindir (þar sem M stendur fyrir miðjufrumeind og X fyrir endafrumeindir; n = 2–5) eru skautaðar ef eitt eða fleiri stök rafeindapör eru á M. NH_3 (M = N, X = H, n = 3) er dæmi um þetta. Til eru tvær sameindabyggingar með stökum rafeindapörum sem eru undantekningar frá þessari reglu. Hverjar eru þær?

91. Spáðu fyrir um rafeindapararúmfræði og sameindabyggingu hverrar af eftirfarandi sameindum eða jónum:

(a) SF_6
(b) PCl_5
(c) BeH_2
(d) CH_3^+

92. Greindu rafeindapararúmfræði og sameindabyggingu hverrar af eftirfarandi sameindum eða jónum:

(a) IF_6^+
(b) CF_4
(c) BF_3

(d) SiF_5^-

(e) $BeCl_2$

93. Hver er rafeindapararúmfræði og sameindabygging hverrar af eftirfarandi sameindum eða jónum?

(a) ClF_5

(b) ClO_2^-

(c) $TeCl_4^{2-}$

(d) PCl_3

(e) SeF_4

(f) PH_2^-

94. Spáðu fyrir um rafeindapararúmfræði og sameindabyggingu hverrar af eftirfarandi jónum:

(a) H_3O^+

(b) PCl_4^-

(c) $SnCl_3^+$

(d) $BrCl_4^-$

(e) ICl_3

(f) XeF_4

(g) SF_2

95. Greindu rafeindapararúmfræði og sameindabyggingu hverrar af eftirfarandi sameindum:

(a) ClNO (N er miðjufrumeindin)

(b) CS_2

(c) Cl2CO (C er miðjufrumeindin)

(d) Cl2 SO (S er miðjufrumeindin)

(e) SO_2F_2 (S is the central atom)

(f) XeO2 F2 (Xe er miðjufrumeindin)

(g) $ClOF_2^+$ (Cl is the central atom)

96. Spáðu fyrir um rafeindapararúmfræði og sameindabyggingu hvers af eftirfarandi:

(a) IOF_5 (I is the central atom)

(b) $POCl_3$ (P is the central atom)

(c) Cl2 SeO (Se er miðjufrumeindin)

(d) $ClSO^+$ (S is the central atom)

(e) F_2SO (S is the central atom)

(f) NO_2^-

(g) SiO_4^{4-}

97. Hverjar af eftirfarandi sameindum og jónum innihalda skautuð tengi? Hverjar þessara sameinda og jóna hafa tvískautsvægi?

(a) ClF_5

(b) ClO_2^-

(c) $TeCl_4^{2-}$

(d) PCl_3

(e) SeF_4

(f) PH_2^-

(g) XeF_2

98. Hverjar þessara sameinda og jóna innihalda skautuð tengi? Hverjar þessara sameinda og jóna hafa tvískautsvægi?

(a) H_3O^+

(b) PCl_4^-

(c) $SnCl_3^-$

(d) $BrCl_4^-$

(e) ICl_3

(f) XeF_4

(g) SF_2

99. Hverjar af eftirfarandi sameindum hafa tvískautsvægi?

(a) CS_2

(b) SeS_2

(c) CCl_2F_2

(d) PCl_3 (P is the central atom)

(e) ClNO (N er miðjufrumeindin)

100. Tilgreindu þær sameindir sem hafa tvískautsvægi:

(a) SF_4

(b) CF_4

(c) Cl_2CCBr_2

(d) CH_3Cl

(e) H_2CO

101. Sameindin XF_3 hefur tvískautsvægi. Er X bór eða fosfór?

102. Sameindin XCl_2 hefur tvískautsvægi. Er X beryllín eða brennisteinn?

103. Er sameindin Cl_2BBCl_2 skautuð eða óskautuð?

104. Þrjár byggingar eru mögulegar fyrir PCl_2F_3 þar sem fosfór er miðjufrumeindin. Teiknaðu þær og ræddu hvernig mælingar á tvískautsvægi gætu hjálpað til við að greina á milli þeirra.

105. Lýstu sameindabyggingunni umhverfis tilgreindu frumeindina eða frumeindirnar:

(a) brennisteinsfrumeindin í brennisteinssýru, H_2SO_4 [$(HO)_2SO_2$]

(b) klórfrumeindin í klórsýru, $HClO_3$ [$HOClO_2$]

(c) súrefnisfrumeindin í vetnisperoxíði, HOOH
(d) köfnunarefnisfrumeindin í saltpéturssýru, HNO_3 [$HONO_2$]
(e) súrefnisfrumeindin í OH-hópnum í saltpéturssýru, HNO_3 [$HONO_2$]
(f) miðlæga súrefnisfrumeindin í ósonsameindinni, O_3
(g) hver kolefnisfrumeindanna í própýni, CH_3CCH
(h) kolefnisfrumeindin í freoni, CCl_2F_2
(i) hver kolefnisfrumeindanna í alleni, H_2CCCH_2

106. Teiknaðu Lewisbyggingar og spáðu fyrir um lögun hvers efnasambands eða jónar:

(a) CO_2
(b) NO_2^-
(c) SO_3
(d) SO_3^{2-}

107. Sameind með formúluna AB_2, þar sem A og B tákna mismunandi frumeindir, gæti haft eina af þremur mismunandi lögunum. Teiknaðu og nefndu þessar þrjár mismunandi laganir sem sameindin gæti haft. Gefðu dæmi um sameind eða jón fyrir hverja lögun.

108. Sameind með formúluna AB_3, þar sem A og B tákna mismunandi frumeindir, gæti haft eina af þremur mismunandi lögunum. Teiknaðu og nefndu þessar þrjár mismunandi laganir sem sameindin gæti haft. Gefðu dæmi um sameind eða jón sem hefur hverja þessara lagana.

109. Teiknaðu Lewisrafeindapunktabyggingar fyrir þessar sameindir og taktu með vokbyggingar þar sem það á við:

(a) CS_3^{2-}
(b) CS_2
(c) CS
(d) spáðu fyrir um sameindalaganirnar á CS_3^{2-} og CS_2 og útskýrðu hvernig þú komst að þeim niðurstöðumCS_3^{2-}

110. Hver er sameindabygging stöðuga formsins af FNO_2? (N er miðjufrumeindin.)

111. Efnasamband með mólmassa sem er um það bil 42 g/mol inniheldur 85,7% kolefni og 14,3% vetni. Hver er sameindabygging þess?

112. Notaðu hermilíkanið til að leysa eftirfarandi verkefni fyrir tveggja frumeinda sameind:

(a) Stilltu gildi rafneikvæðni þannig að tengjatvískautið beinist að B. Ákvarðaðu síðan hver gildi rafneikvæðninnar þurfa að vera til að snúa tvískautinu við þannig að það beinist að A.
(b) Með jákvæða hluthleðslu á A, kveiktu á rafsviðinu og lýstu því sem gerist.
(c) Með litla neikvæða hluthleðslu á A, kveiktu á rafsviðinu og lýstu því sem gerist.
(d) Endurstilltu allt, hafðu síðan stóra neikvæða hluthleðslu á A, kveiktu á rafsviðinu og lýstu því sem gerist.

113. Notaðu hermilíkanið til að leysa eftirfarandi verkefni fyrir raunverulega sameind. Þú gætir þurft að snúa sameindunum í þrívídd til að sjá ákveðin tvískaut.

(a) Teiknaðu upp tengjatvískautin og sameindartvískautið (ef eitthvert er) fyrir O_3. Útskýrðu athuganir þínar.

(b) Skoðaðu tengjatvískautin fyrir NH_3. Notaðu þessi tvískaut til að spá fyrir um hvort N eða H sé rafneikvæðara.

(c) Spáðu fyrir um hvort það ætti að vera sameindartvískaut fyrir NH_3 og, ef svo er, í hvaða átt það muni vísa. Hakaðu í reitinn fyrir sameindartvískaut til að prófa tilgátu þína.

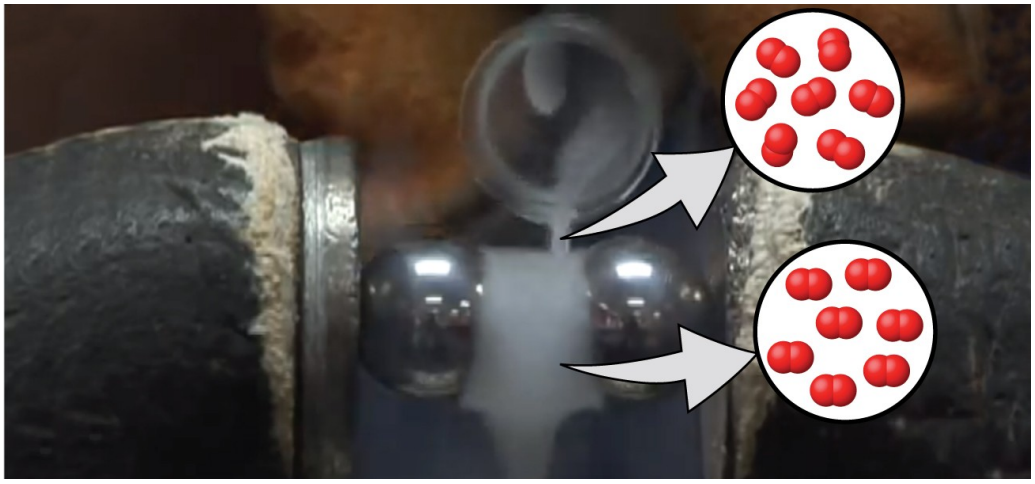
114. Notaðu herminn Lögun sameinda til að byggja sameind. Byrjaðu á miðjufrumeindinni og smelltu á tvítengið til að bæta við einu tvítengi. Bættu síðan við einu eintengi og einu stöku rafeindapari. Snúðu sameindinni til að skoða rúmfræðina í heild sinni. Nefndu rúmfræði rafeindahópanna og sameindabygginguna og spáðu fyrir um tengjahornið. Smelltu síðan á gátreitina neðst og til hægri í herminum til að athuga svörin þín.

115. Notaðu herminn Lögun sameinda til að kanna raunverulegar sameindir. Veldu H_2O á flipanum Raunverulegar sameindir. Skiptu á milli hamanna „raunverulegt“ og „líkan“. Útskýrðu muninn sem þú tekur eftir.

116. Notaðu herminn Lögun sameinda til að kanna raunverulegar sameindir. Á flipanum Raunverulegar sameindir skaltu velja haminn „líkan“ og S_2O. Hvert er tengjahorn líkansins? Útskýrðu hvort „raunverulega“ tengjahornið ætti að vera stærra eða minna en kjörhorn líkansins.

8. KAFLI

Ítarlegar kenningar um samgild tengi



Súrefnissameindir raða sér oftast af handahófi, eins og sést á efri stækkuðu myndinni. Þegar fljótandi súrefni er hellt í gegnum segul raða sameindirnar sér hins vegar eftir segulsviðinu og aðdrátturinn gerir þeim kleift að haldast svífandi milli skauta segulsins þar sem segulsviðið er sterkast. Aðrar tvíatóma sameindir, til dæmis N_2, streyma fram hjá seglinum. Ítarlegri skýring á efnatengjum í þessum kafla gerir okkur kleift að skilja þetta fyrirbæri. (heimild: breytt verk eftir Jefferson Lab)

Yfirlit kaflans

- 8.1 Gildistengjakenningin
- 8.2 Blandaðar atómsvigrúm
- 8.3 Fjöltengi
- 8.4 Sameindasvigrúmakenningin

Inngangur

Við höfum skoðað grunnhugmyndir um efnatengi og séð að frumeindir deila rafeindum til að mynda sameindir með stöðugum Lewisbyggingum. Einnig höfum við séð að hægt er að spá fyrir um lögun þessara sameinda með VSEPR-kenningunni (fráhrindingu rafeindapara á gildishveli). Þessar hugmyndir eru mikilvægur upphafspunktur til að skilja efnatengi. Líkönin duga þó stundum skammt til að spá fyrir um hegðun raunverulegra efna. Hvernig getum við samræmt rúmfræði s-, p- og d-atómsvigrúma við lögun sameinda sem hafa horn á borð við 120° og 109,5°? Auk þess vitum við að rafeindir og segulhegðun tengjast í gegnum rafsegulsvið. Bæði N_2 og O_2 hafa nokkuð svipaðar Lewisbyggingar sem innihalda stök rafeindapör.

:N≡N: :Ö=Ö:

Samt sýnir súrefni allt aðra segulhegðun en köfnunarefni. Hægt er að hella fljótandi köfnunarefni í gegnum segulsvið án sýnilegra áhrifa, en fljótandi súrefni (sýnt á mynd 8.1) dregst að seglinum og svífur í segulsviðinu. Til að skilja þessar athuganir þurfum við að kynna okkur viðbótarhugtök úr gildistengjakenningu, svigrúmablöndun og sameindasvigrúmakenningu.

8.1 Gildistengjakenningin

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- lýsa myndun samgildra tengja út frá skörun atómsvigrúma
- skilgreina og taka dæmi um σ- og π-tengi

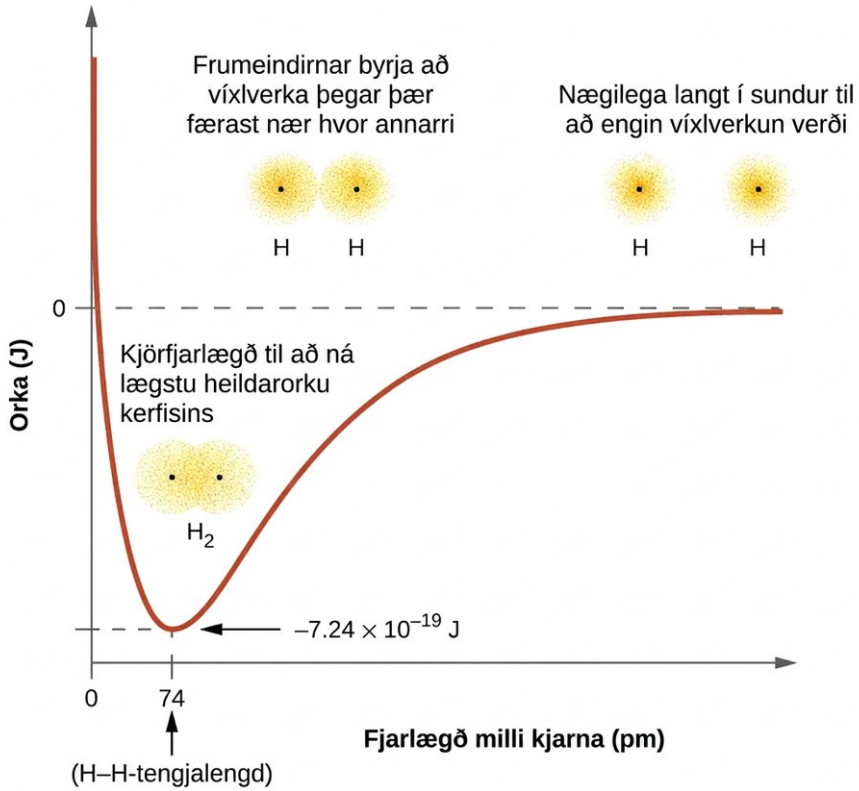
Eins og við vitum er vísindaleg kenning vel rökstudd útskýring á athuguðum náttúrulögmálum eða miklu magni tilraunagagna. Til þess að kenning sé viðurkennd þarf hún að útskýra tilraunagögn og geta spáð fyrir um hegðun. Til dæmis hefur VSEPR-kenningin hlotið almenna viðurkenningu vegna þess að hún spáir fyrir um þrívíða lögun sameinda sem samræmist tilraunagögnum úr þúsundum mismunandi sameinda. Hins vegar veitir VSEPR-kenningin enga útskýringu á efnatengjum.

Til eru árangursríkar kenningar sem lýsa rafeindabyggingu frumeinda. Við getum notað skammtafræði til að spá fyrir um tiltekin svæði umhverfis frumeind þar sem líklegt er að rafeindir finnist: kúlulaga s-svigrúm, handlóðarlaga p-svigrúm og svo framvegis. Þessar spár lýsa þó aðeins svigrúmum umhverfis stakar frumeindir. Þegar frumeindir tengjast og mynda sameindir nægja atómsvigrúm ekki til að lýsa þeim svæðum þar sem rafeindirnar finnast í sameindinni. Til að fá fyllri skilning á dreifingu rafeinda þarf líkan sem getur gert grein fyrir rafeindabyggingu sameinda. Ein útbreidd kenning gerir ráð fyrir að samgilt tengi myndist þegar tvær frumeindir deila rafeindapari sem dregst samtímis að kjörnum beggja

frumeindanna. Í næstu köflum ræðum við hvernig slíkum tengjum er lýst með gildistengjakenningunni og svigrúmablöndun.

Gildistengjakenningin lýsir samgildu tengi sem skörun hálffullra atómsvigrúma, sem hvert um sig inniheldur eina rafeind, þannig að til verður rafeindapar sem tengdu frumeindirnar deila. Við segjum að svigrúm á tveimur mismunandi frumeindum skarist þegar hluti eins svigrúms og hluti annars svigrúms ná yfir sama svæði í rúminu. Samkvæmt gildistengjakenningunni myndast samgilt tengi þegar tveimur skilyrðum er fullnægt: (1) svigrúm á einni frumeind skarast við svigrúm á annarri frumeind og (2) ópöruðu rafeindirnar í hvoru svigrúmi sameinast og mynda rafeindapar. Gagnkvæmt aðdráttarafl milli þessa neikvætt hlaðna rafeindapars og jákvætt hlaðinna kjarna frumeindanna tveggja heldur frumeindunum saman með krafti sem við skilgreinum sem samgilt tengi. Styrkur samgilds tengis ræðst af því hversu mikið viðkomandi svigrúm skarast. Svigrúm sem skarast mikið mynda sterkari tengi en svigrúm sem skarast minna.

Orka kerfisins ræðst af því hversu mikið svigrúmin skarast. Mynd 8.2 sýnir hvernig summa orku tveggja vetnisfrumeinda (litaði ferillinn) breytist þegar þær nálgast hvor aðra. Þegar langt er á milli frumeindanna er engin skörun og samkvæmt venju setjum við summu orkunnar jafna núlli. Þegar frumeindirnar færast nær hvor annarri byrja svigrúm þeirra að skarast. Hvor rafeind um sig byrjar að finna fyrir aðdráttarafli frá kjarna hinnar frumeindarinnar. Auk þess byrja rafeindirnar að hrinda hvor annarri frá sér, líkt og kjarnarnir. Meðan enn er langt á milli frumeindanna er aðdráttaraflið örlítið sterkara en fráhrindingin og orka kerfisins minnkar. (Tengi byrjar að myndast.) Þegar frumeindirnar færast enn nær eykst skörunin, þannig að aðdráttarafl kjarnanna á rafeindirnar heldur áfram að aukast, sem og fráhrinding milli rafeinda og milli kjarnanna. Við ákveðna fjarlægð milli frumeindanna, sem er breytileg eftir því hvaða frumeindir eiga í hlut, nær orkan sínu lægsta og stöðugasta gildi. Þessi kjörfjarlægð milli tengdu kjarnanna tveggja er tengjalengdin milli frumeindanna. Tengið er stöðugt vegna þess að á þessum punkti mynda aðdráttar- og fráhrindikraftar þá uppröðun sem hefur lægstu mögulegu orku. Ef fjarlægðin milli kjarnanna minnkaði enn frekar yrði fráhrindingin milli kjarnanna, og fráhrindingin þegar rafeindir þvingast nær hver annarri, sterkari en aðdráttarkraftarnir. Orka kerfisins myndi þá aukast og kerfið yrði óstöðugra, eins og sýnt er lengst til vinstri á mynd 8.2.



(a) Víxlverkun tveggja vetnisfrumeinda breytist sem fall af fjarlægð. (b) Orka kerfisins breytist eftir því sem frumeindirnar víxlverka. Lægsta og stöðugasta orkan næst í 74 pm fjarlægð; það er tengjalengdin sem mælist fyrir H_2-sameindina.

Tengiorka er mismunurinn á orkulágmarkinu, sem næst við tengjalengdina, og orku frumeindanna tveggja þegar þær eru aðskildar. Þetta er orkan sem losnar þegar tengið myndast. Aftur á móti þarf jafn mikla orku til að rjúfa tengið. Fyrir H_2-sameindina sem sýnd er á mynd 8.2 er kerfið, við tengjalengdina 74 pm, $7{,}24 \times 10^{-19}$ J lægra í orku en aðskildu vetnisfrumeindirnar tvær. Þetta kann að virðast lítil tala. Við vitum þó úr fyrri umfjöllun okkar um varmaefnafræði að tengiorka er oftast rædd á mólgrunni. Til dæmis þarf $7{,}24 \times 10^{-19}$ J til að rjúfa eitt H–H-tengi, en $4{,}36 \times 10^{5}$ J til að rjúfa eitt mól H–H-tengja. Samanburður á nokkrum tengjalengdum og tengiorkum er sýndur í töflu 8.1. Mörg þessara tengja finnast í fjölbreyttum sameindum og taflan sýnir meðalgildi. Til dæmis þarf 439,3 kJ/mol til að rjúfa fyrsta C–H-tengið í CH_4, en 375,5 kJ/mol til að rjúfa fyrsta C–H-tengið í $H–CH_2C_6H_5$ (algengum málningarþynni).

×

×

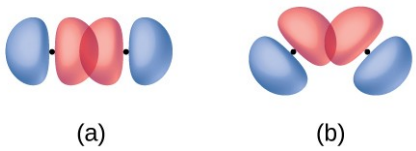
×

Dæmigerðar tengiorkur og tengjalengdir

Tafla 8.1

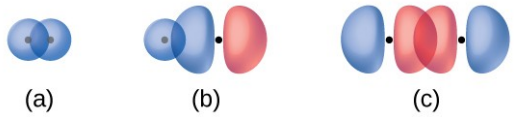
Tengi	Lengd (pm)	Orka (kJ/mol)	Tengi	Lengd (pm)	Orka (kJ/mol)
H–H	74	436	C–O	140.1	358
H–C	106.8	413	C=O	119.7	745
H–N	101.5	391	C≡O	113.7	1072
H–O	97.5	467	H–Cl	127.5	431
C–C	150.6	347	H–Br	141.4	366
C=C	133.5	614	H–I	160.9	298
C≡C	120.8	839	O–O	148	146
C–N	142.1	305	O=O	120.8	498
C=N	130.0	615	F–F	141.2	159
C≡N	116.1	891	Cl–Cl	198.8	243

Auk fjarlægðarinnar milli tveggja svigrúma hefur stefna þeirra einnig áhrif á skörunina (nema þegar um er að ræða tvö s-svigrúm, sem eru kúlusamhverf). Meiri skörun fæst þegar svigrúmin eru þannig stillt að þau skarast á beinni línu milli kjarnanna tveggja. Mynd 8.3 sýnir þetta fyrir tvö p-svigrúm frá mismunandi frumeindum; skörunin er meiri þegar svigrúmin skarast enda í enda en þegar þau skarast undir horni.



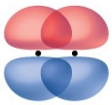
Mynd 8.3 (a) Skörun tveggja p-svigrúma er mest þegar svigrúmin snúa enda í enda. (b) Öll önnur uppröðun leiðir til minni skörunar. Punktarnir sýna staðsetningu kjarnanna.

Skörun tveggja s-svigrúma (eins og í H_2), skörun s-svigrúms og p-svigrúms (eins og í HCl) og endaskörun tveggja p-svigrúma (eins og í Cl_2) leiða öll til myndunar sigmatengja (σ-tengja), eins og sýnt er á mynd 8.4. σ-tengi er samgilt tengi þar sem rafeindaþéttleikinn er mestur á svæðinu meðfram kjarnaásnum; það er að segja, lína milli kjarnanna lægi í gegnum miðju skörunarsvæðisins. Einföld tengi í Lewisbyggingum eru skilgreind sem σ-tengi í gildistengjakenningunni.



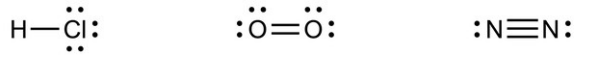
Mynd 8.4 Sigmatengi (σ-tengi) myndast við skörun eftirfarandi svigrúma: (a) tveggja s-svigrúma, (b) s-svigrúms og p-svigrúms og (c) tveggja p-svigrúma. Punktarnir sýna staðsetningu kjarnanna.

Pítengi (π-tengi) er tegund samgilds tengis sem verður til við hliðarskörun tveggja p-svigrúma, eins og sýnt er á mynd 8.5. Í π-tengi liggja skörunarsvæði svigrúmanna sitt hvoru megin við kjarnaásinn. Á sjálfum ásnum er hnútur, það er flötur þar sem engar líkur eru á að finna rafeind.



Mynd 8.5 Pítengi (π-tengi) myndast við hliðarskörun tveggja p-svigrúma. Punktarnir sýna staðsetningu kjarnanna.

Þótt öll einföld tengi séu σ-tengi samanstanda fjöltengi af bæði σ- og π-tengjum. Eins og Lewisbyggingarnar hér að neðan gefa til kynna inniheldur O_2 tvítengi og N_2 þrítengi. Tvítengið samanstendur af einu σ-tengi og einu π-tengi, en þrítengið samanstendur af einu σ-tengi og tveimur π-tengjum. Milli tveggja frumeinda verður fyrsta tengið sem myndast alltaf σ-tengi, en aðeins eitt σ-tengi getur verið milli sömu tveggja frumeinda. Í öllum fjöltengjum er eitt σ-tengi og hin tengin, eitt eða tvö, eru π-tengi. Þessum tengjum er lýst nánar síðar í þessum kafla.

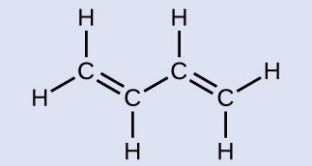


Eitt σ-tengi Engin π-tengi	Eitt σ-tengi Eitt π-tengi	Eitt σ-tengi Tvö π-tengi

Eins og sjá má í töflu 8.1 er meðalstyrkur einfalds kolefnis-kolefnistengis 347 kJ/mol, en í tvöföldu kolefnis-kolefnistengi eykur π-tengið tengistyrkinn um 267 kJ/mol. Annað π-tengi veldur frekari aukningu um 225 kJ/mol. Svipað mynstur sést þegar önnur σ- og π-tengi eru borin saman. Þannig er hvert einstakt π-tengi almennt veikara en samsvarandi σ-tengi milli sömu tveggja frumeinda. Í σ-tengi er skörun svigrúma meiri en í π-tengi.

SÝNIDÆMI 8.1

Talning σ- og π-tengja



Bútadíen, C_4H_6, er notað til að framleiða gervigúmmí. Tilgreindu fjölda σ- og π-tengja í þessari sameind.

Lausn

Sameindin hefur sex C–H-tengi af σ-gerð og eitt C–C-tengi af σ-gerð, samtals sjö eintengi. Auk þess eru tvö tvítengi, og í hvoru þeirra er eitt π-tengi til viðbótar við σ-tengið. Þetta gefur samtals níu σ-tengi og tvö π-tengi.

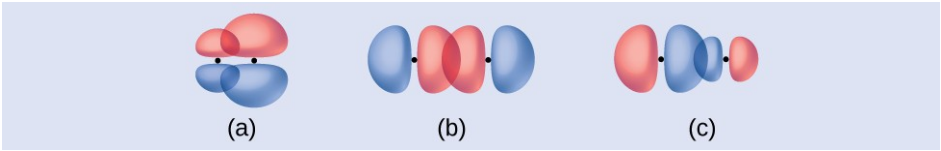
Prófaðu þig

Tilgreindu hvort hver mynd sýnir σ- eða π-tengi:

(a) hliðarskörun 4p- og 2p-svigrúma

(b) endaskörun 4p- og 4p-svigrúma

(c) endaskörun 4p- og 2p-svigrúma



SVAR:

(a) er π-tengi með hnút á ásnum sem tengir kjarnana, en (b) og (c) eru σ-tengi sem skarast eftir ásnum.

8.2 Blönduð atómsvigrúm

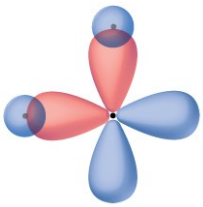
NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- útskýra hugtakið blöndun atómsvigrúma
- ákvarða þau blönduðu svigrúm sem tengjast mismunandi lögun sameinda

Að hugsa um skörun atómsvigrúma er ein leið til að útskýra hvernig efnatengi myndast í tvíatóma sameindum. Til að skilja hvernig sameindir með fleiri en tvær frumeindir mynda stöðug tengi þurfum við hins vegar nákvæmara líkan. Sem dæmi skulum við skoða

vatnssameindina, þar sem ein súrefnisfrumeind tengist tveimur vetnisfrumeindum. Súrefni hefur rafeindaskipanina $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$, með tvær óparaðar rafeindir, eina í hvoru tveggja 2p-svigrúma. Gildistengjakenningin myndi spá því að O–H-tengin tvö myndist við skörun þessara tveggja 2p-svigrúma við 1s-svigrúm vetnisfrumeindanna. Ef þetta væri raunin yrði tengihornið 90°, eins og sýnt er á mynd 8.6, vegna þess að p-svigrúm eru hornrétt hvert á annað. Tilraunagögn sýna að tengihornið er 104,5°, en ekki 90°. Spá gildistengjakenningarinnar stemmir því ekki við raunverulegar athuganir á vatnssameindinni og þörf er á öðru líkani.

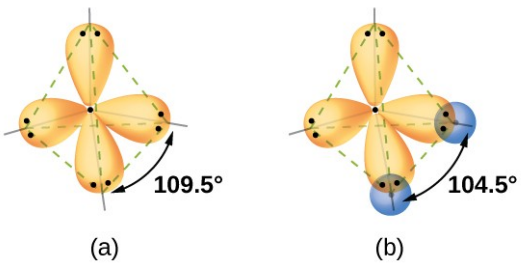


Tilgátuleg skörun tveggja 2p-svigrúma á súrefnisfrumeind (rauð) við 1s-svigrúm tveggja vetnisfrumeinda (blá) myndi gefa tengihornið 90°. Þetta er ekki í samræmi við tilraunagögn.

1

Athugaðu að svigrúm eru stundum teiknuð sem ílöng „blöðrulaga“ form fremur en raunhæfari og fyllri form, til að auðveldara sé að sjá rúmfræðina fyrir sér.

Skammtafræðilegir útreikningar gefa til kynna hvers vegna mæld tengihorn í H_2O eru frábrugðin þeim sem spáð er með skörun 1s-svigrúma vetnisfrumeindanna við 2p-svigrúm súrefnisfrumeindarinnar. Stærðfræðilega stæðan sem kallast bylgjufall, ψ, inniheldur upplýsingar um hvert svigrúm og bylgjueiginleika rafeinda í einangraðri frumeind. Þegar frumeindir tengjast í sameind sameinast bylgjuföllin og mynda nýjar stærðfræðilegar lýsingar sem hafa aðra lögun. Þetta ferli, þar sem bylgjuföll atómsvigrúma sameinast, kallast svigrúmablöndun og er stærðfræðilega framkvæmt sem línuleg samantekt atómsvigrúma, LCAO, aðferð sem við kynnumst aftur síðar. Nýju svigrúmin sem verða til kallast blönduð svigrúm. Gildissvigrúmin í einangraðri súrefnisfrumeind eru eitt 2s-svigrúm og þrjú 2p-svigrúm. Gildissvigrúmin í súrefnisfrumeind í vatnssameind eru öðruvísi; þau samanstanda af fjórum jafngildum blönduðum svigrúmum sem vísa um það bil að hornum fjórflötungs (mynd 8.7). Þar af leiðandi ætti skörun O- og H-svigrúmanna að leiða til fjórflötungstengihorns (109,5°). Mælda hornið 104,5° er tilraunagagn sem skammtafræðilegir útreikningar skýra vel: Gildistengjakenningin verður að taka svigrúmablöndun með í reikninginn til að gefa nákvæmar spár.



(a) Vatnssameind hefur fjögur svæði rafeindaþéttleika, þannig að VSEPR-kenningin spáir fyrir um fjórflötungsröðun blandaðra svigrúma. (b) Tvö af blönduðu svigrúmunum á súrefni innihalda stök rafeindapör og hin tvö skarast við 1s-svigrúm vetnisfrumeinda til að mynda O–H-tengin í H_2O. Þessi lýsing er í betra samræmi við mældu bygginguna.

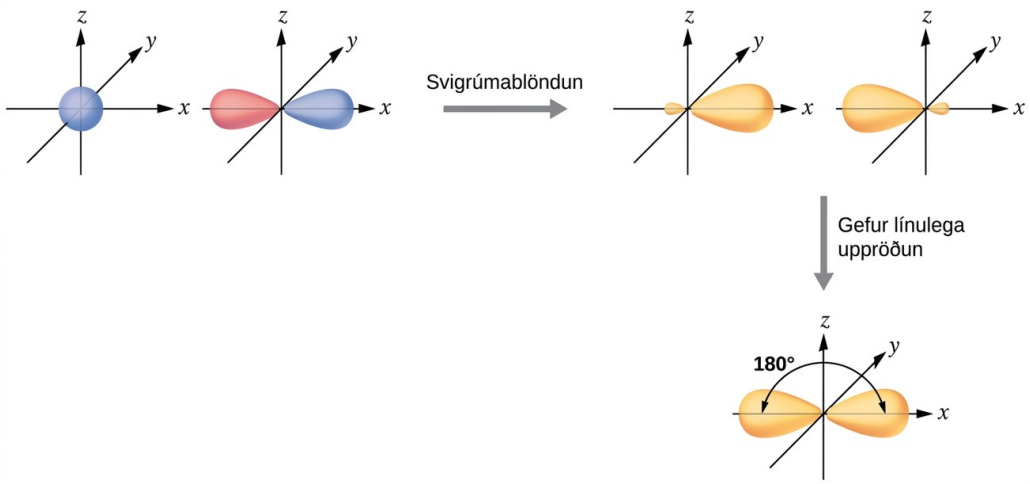
Eftirfarandi atriði eru mikilvæg til að skilja svigrúmablöndun:

1. Blönduð svigrúm eru ekki til í stökum frumeindum. Þau myndast aðeins í frumeindum sem eru tengdar með samgildum tengjum.
2. Blönduð svigrúm hafa lögun og stefnu sem eru mjög frábrugðin því sem gerist hjá atómsvigrúmum í stökum frumeindum.
3. Mengi blandaðra svigrúma verður til við samsetningu atómsvigrúma. Fjöldi blandaðra svigrúma í menginu er jafn fjölda þeirra atómsvigrúma sem voru sameinuð til að mynda það.
4. Öll svigrúm í mengi blandaðra svigrúma eru jafngild hvað varðar lögun og orku.
5. Gerð blandaðra svigrúma sem myndast í tengdri frumeind ræðst af rafeindapararúmfræði hennar eins og VSEPR-kenningin spáir fyrir um.
6. Blönduð svigrúm skarast og mynda σ-tengi. Óblönduð svigrúm skarast og mynda π-tengi.

Í næstu köflum fjöllum við um algengar gerðir blandaðra svigrúma.

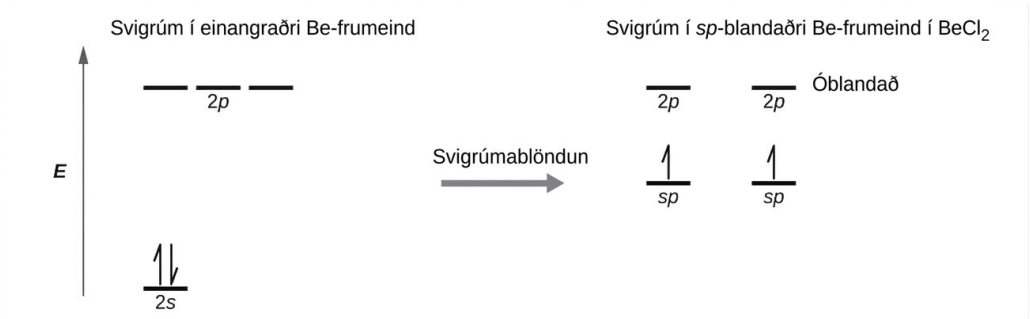
sp-svigrúmablöndun

Beryllínfrumeindin í gastegundinni $BeCl_2$ er dæmi um miðjufrumeind án stakra rafeindapara í línulegri uppröðun þriggja frumeinda. Í $BeCl_2$-sameindinni eru tvö svæði með gildisrafeindaþéttleika sem svara til tveggja samgildra Be–Cl tengja. Til að koma þessum tveimur rafeindahópum fyrir munu tvö af fjórum gildissvigrúmum Be-frumeindarinnar blandast og mynda tvö blönduð svigrúm. Þetta blöndunarferli felur í sér að s-gildissvigrúmið blandast einu af p-gildissvigrúmunum til að mynda tvö jafngild sp-blönduð svigrúm sem vísa í línulega rúmfræði (mynd 8.8). Á þessari mynd virðist sp-svigrúmasettið svipað að lögun og upprunalega p-svigrúmið, en þar er mikilvægur munur á. Fjöldi atómsvigrúma sem sameinast er alltaf jafn fjölda þeirra blönduðu svigrúma sem myndast. p-svigrúmið er eitt svigrúm sem getur tekið við allt að tveimur rafeindum. sp-settið samanstendur af tveimur jafngildum svigrúmum sem vísa 180° hvort frá öðru. Rafeindirnar tvær sem upphaflega voru í s-svigrúminu dreifast nú á sp-svigrúmin tvö, sem eru þá hálffull. Í gastegundinni $BeCl_2$ munu þessi hálffullu blönduðu svigrúm skarast við svigrúm frá klórfrumeindunum til að mynda tvö eins σ-tengi.



Mynd 8.8 Svigrúmablöndun s-svigrúms (blátt) og p-svigrúms (rautt) í sömu frumeind myndar tvö sp-blönduð svigrúm (gul). Hvert blandað svigrúm vísar aðallega í eina átt. Taktu eftir að hvert sp-svigrúm inniheldur einn bleðil sem er talsvert stærri en hinn. sp-svigrúmin tvö vísa í 180° horn, sem er í samræmi við rúmfræði tveggja svæða.

Við sýnum rafeindamuninn á einangraðri Be-frumeind og tengdri Be-frumeind í orkuþrepsmynd svigrúma á mynd 8.9. Þessar skýringarmyndir tákna hvert svigrúm með láréttri línu (sem gefur til kynna orku þess) og hverja rafeind með ör. Orka eykst í átt að toppi myndarinnar. Við notum eina ör sem vísar upp til að tákna eina rafeind í svigrúmi og tvær örvar (upp og niður) til að tákna tvær rafeindir með andstæðan spuna.



Þessi orkuþrepsmynd svigrúma sýnir sp-blönduðu svigrúmin á Be í línulegri $BeCl_2$-sameindinni. Hvort sp-blandaða svigrúmið inniheldur eina rafeind og er því hálffyllt og tilbúið til tengingar með skörun við 3p-svigrúm Cl.

Þegar atómsvigrúm blandast, fylla gildisrafeindirnar nýmynduðu svigrúmin. Be-frumeindin hafði tvær gildisrafeindir, þannig að hvort sp-svigrúmið fær eina af þessum rafeindum. Hver þessara rafeinda parast við ópöruðu rafeindina á klórfrumeindinni þegar blandað svigrúm og klórsvigrúm skarast við myndun Be–Cl tengjanna.

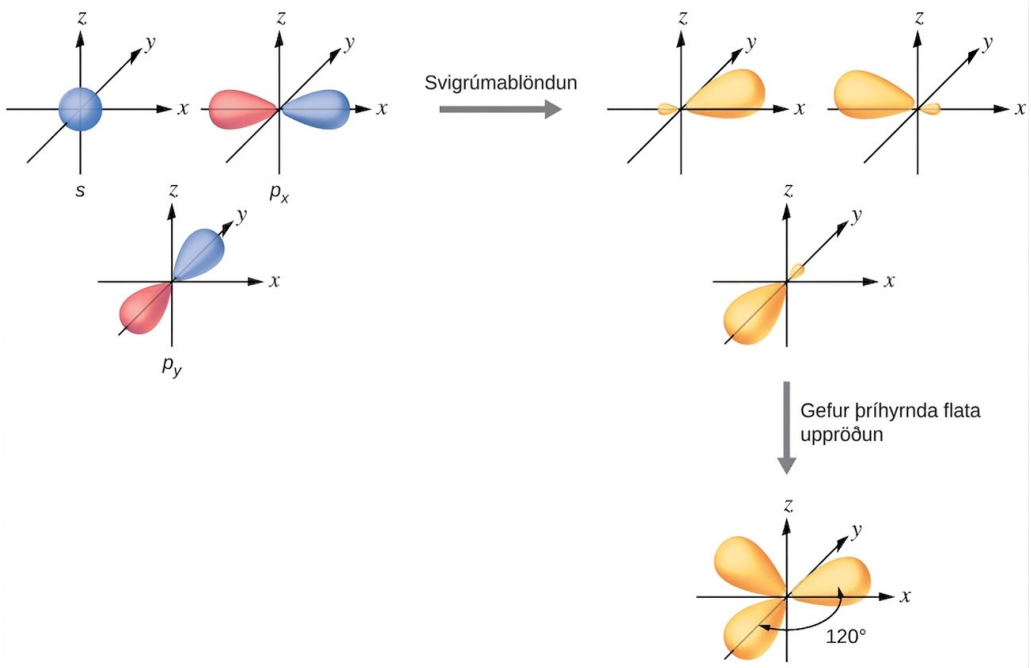
Sérhver miðjufrumeind sem er umkringd aðeins tveimur svæðum gildisrafeindaþéttleika í sameind sýnir sp-svigrúmablöndun. Önnur dæmi eru kvikasilfursfrumeindin í línulegu sameindinni $HgCl_2$, sinkfrumeindin í $Zn(CH_3)_2$, sem inniheldur línulega C–Zn–C uppröðun, og kolefnisfrumeindirnar í HCCH og CO_2.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Skoðaðu vefsíðu University of Wisconsin-Oshkosh til að fræðast um hvernig sjá má blönduð svigrúm í þrívídd.

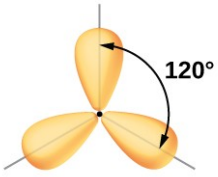
sp^2 Hybridization

Gildissvigrúm miðjufrumeindar sem er umkringd þremur svæðum rafeindaþéttleika samanstanda af þremur blönduðum sp²-svigrúmum og einu óblönduðu p-svigrúmi. Þessi uppröðun stafar af sp²-svigrúmablöndun, þar sem eitt s-svigrúm og tvö p-svigrúm blandast og mynda þrjú eins blönduð svigrúm sem raðast í þríhyrnda flata rúmfræði (mynd 8.10).



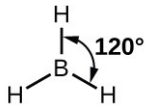
Svigrúmablöndun eins s-svigrúms (blátt) og tveggja p-svigrúma (rauð) myndar þrjú jafngild blönduð sp²-svigrúm (gul) sem vísa í 120° horn hvert gagnvart öðru. Eftirstandandi óblandaða p-svigrúmið er ekki sýnt hér, en það liggur eftir z-ásnum.

Þótt skammtafræðin gefi af sér „þybbin“ svigrúm eins og sýnt er á mynd 8.10, eru þessi svigrúm stundum teiknuð grennri og án minni bleðlanna til skýringar, eins og á mynd 8.11, svo þau hylji ekki önnur atriði á tiltekinni mynd. Við munum nota þessar „grennri“ framsetningar hvenær sem raunverulega myndin er of þétt til að auðvelt sé að sjá hana fyrir sér.

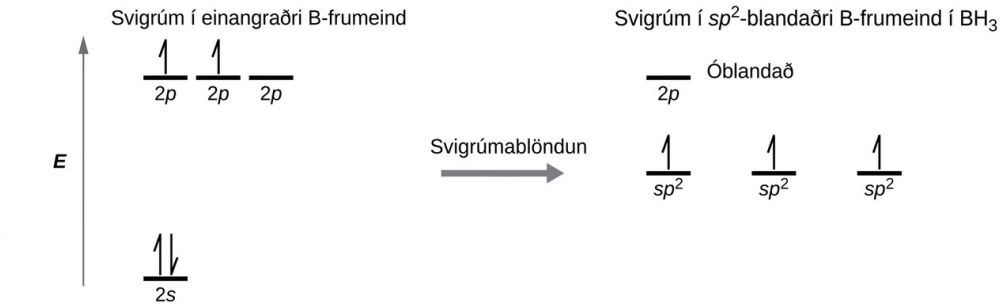


Þessi önnur leið til að teikna þríhyrndu flötu blönduðu sp²-svigrúmin er stundum notuð á þéttari myndum.

Mæld bygging bóransameindarinnar, BH_3, bendir til sp^2-svigrúmablöndunar fyrir bór í þessu efnasambandi. Sameindin er þríhyrnd og flöt og bórfrumeindin tekur þátt í þremur tengjum við vetnisfrumeindir (mynd 8.12). Við getum sýnt samanburð á svigrúmum og rafeindadreifingu í einangraðri bórfrumeind og í tengdu frumeindinni í BH_3 eins og sýnt er á orkuþrepsmynd svigrúma á mynd 8.13. Við endurdreifum þremur gildisrafeindum bórfrumeindarinnar í þrjú blönduð sp^2-svigrúm og hver bórrafeind parast við vetnisrafeind þegar B–H tengi myndast.

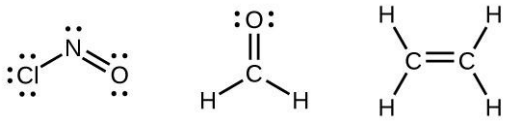


Mynd 8.12 BH3 er rafeindasnauð sameind með þríhyrnda plana byggingu.



Í einangraðri B-frumeind er eitt 2s-gildissvigrúm og þrjú 2p-gildissvigrúm. Þegar bór er í sameind með þrjú svæði rafeindaþéttleika blandast þrjú svigrúmanna og mynda þrjú sp^2-svigrúm og eitt óblandað 2p-svigrúm. Hálffylltu blönduðu svigrúmin þrjú skarast hvert um sig við svigrúm úr vetnisfrumeind og mynda þrjú σ-tengi í BH_3.

Sérhver miðjufrumeind sem er umkringd þremur svæðum rafeindaþéttleika sýnir sp^2-svigrúmablöndun. Þetta á við um sameindir með stakt rafeindapar á miðjufrumeindinni, eins og ClNO (mynd 8.14), eða sameindir með tvö eintengi og eitt tvítengi tengd við miðjufrumeindina, eins og í formaldehýði, CH_2O, og eteni, H_2CCH_2.

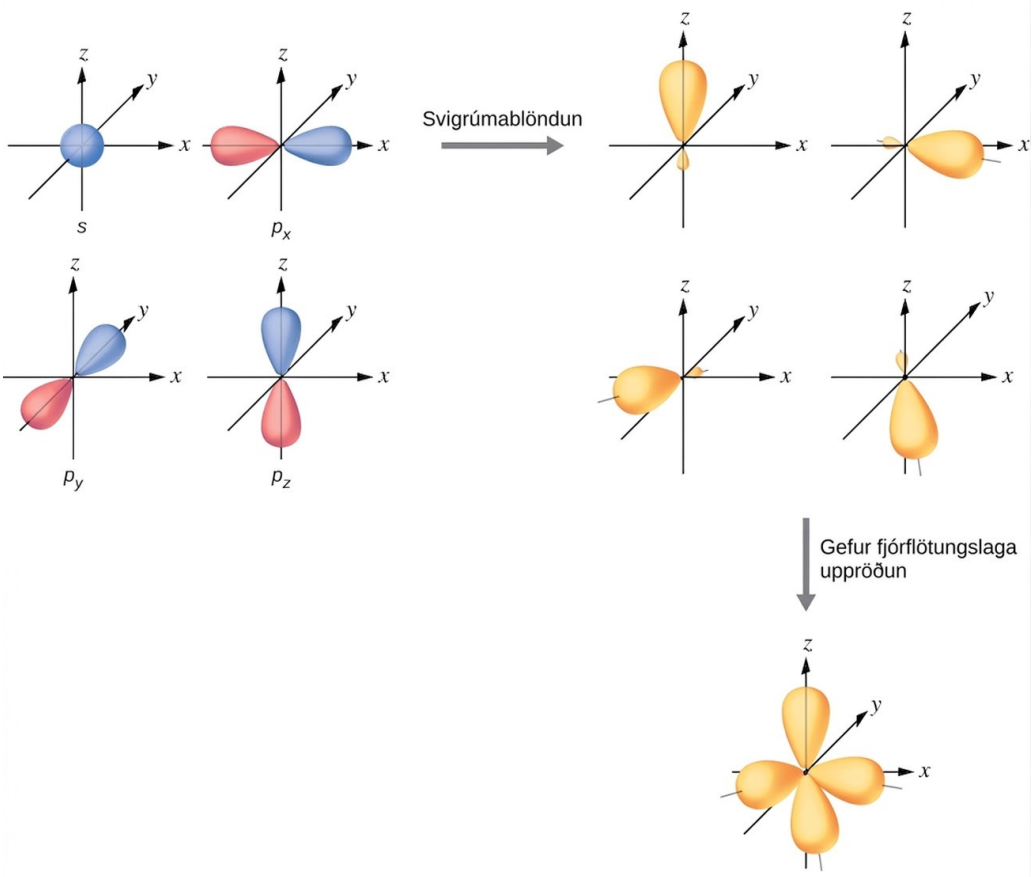


Miðjufrumeindin (eða frumeindirnar) í hverri þeirra bygginga sem sýndar eru innihalda þrjú svæði rafeindaþéttleika og eru sp^2-blandaðar. Eins og við vitum úr umfjöllun um VSEPR-kenninguna inniheldur svæði rafeindaþéttleika allar þær rafeindir sem vísa í eina átt. Stakt rafeindapar, ópöruð rafeind, eintengi eða fjöltengi teljast hvert um sig sem eitt svæði rafeindaþéttleika.

sp^3 Hybridization

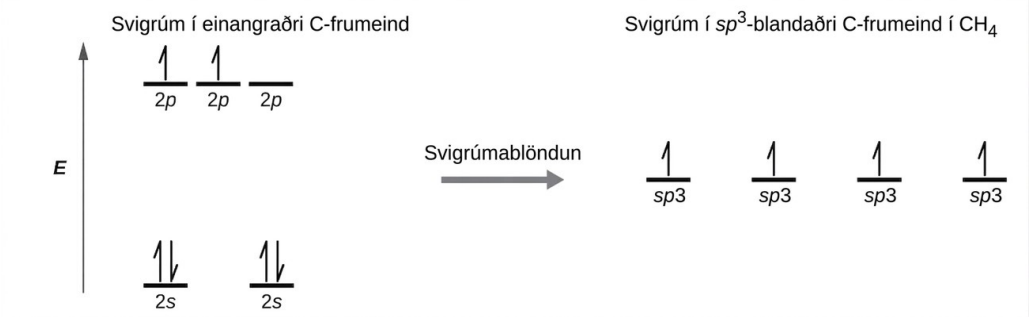
Gildissvigrúm frumeindar sem er umkringd fjórflötungslaga uppröðun tengipara og stakra rafeindapara samanstanda af setti fjögurra sp^3-blandaðra svigrúma. Blönduðu svigrúmin

verða til við blöndun eins s-svigrúms og allra þriggja p-svigrúmanna sem framleiðir fjögur eins sp³-blönduð svigrúm (mynd 8.15). Hvert þessara blönduðu svigrúma vísar að mismunandi horni fjórflötungs.



Svigrúmablöndun eins s-svigrúms (blátt) og þriggja p-svigrúma (rauð) myndar fjögur jafngild sp³-blönduð svigrúm (gul) sem vísa í 109,5° horn hvert gagnvart öðru.

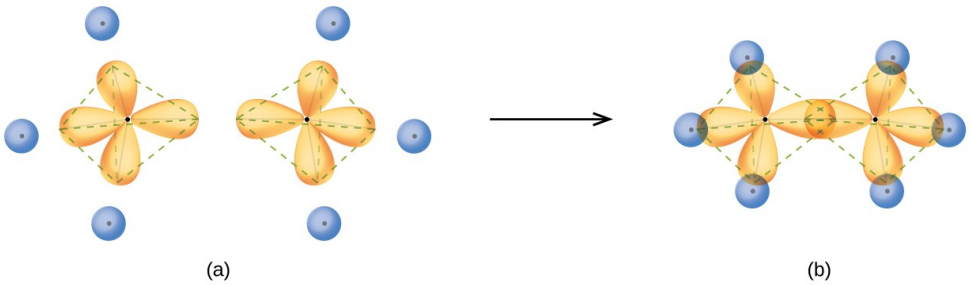
Sameind metans, CH_4, samanstendur af kolefnisfrumeind sem er umkringd fjórum vetnisfrumeindum í hornum fjórflötungs. Kolefnisfrumeindin í metani sýnir sp³-svigrúmablöndun. Við sýnum svigrúmin og rafeindadreifinguna í einangraðri kolefnisfrumeind og í tengdu frumeindinni í CH_4 á mynd 8.16. Gildisrafeindirnar fjórar í kolefnisfrumeindinni dreifast jafnt í blönduðu svigrúmin og hver kolefnisrafeind parast við vetnisrafeind þegar C–H tengin myndast.



Gildissvigrúmin fjögur úr einangraðri kolefnisfrumeind blandast öll þegar kolefnið tengist í sameind eins og CH_4 með fjögur svæði rafeindaþéttleika. Þetta skapar fjögur jafngild sp^3-blönduð svigrúm. Skörun hvers blandaðs svigrúms við vetnissvigrúm myndar C–H σ-tengi.

Í metansameind skarast 1s-svigrúm hverrar af fjórum vetnisfrumeindunum við eitt af fjórum sp^3-svigrúmum kolefnisfrumeindarinnar til að mynda σ-tengi. Þetta leiðir til þess að fjögur sterk, jafngild samgild tengi myndast milli kolefnisfrumeindarinnar og hverrar vetnisfrumeindar, og myndar þannig metansameindina, CH_4.

Bygging etans, C_2H_6, er svipuð byggingu metans að því leyti að hvert kolefni í etani hefur fjórar grannfrumeindir sem raðast í horn fjórflötungs — þrjár vetnisfrumeindir og eina kolefnisfrumeind (mynd 8.17). Í etani skarast hins vegar sp^3-svigrúm einnar kolefnisfrumeindar enda í enda við sp^3-svigrúm annarrar kolefnisfrumeindar til að mynda σ-tengi milli kolefnisfrumeindanna tveggja. Hvert hinna sp^3-blönduðu svigrúmanna skarast við s-svigrúm vetnisfrumeindar til að mynda σ-tengi milli kolefnis og vetnis. Bygging og heildarútlína tengisvigrúma etans eru sýnd á mynd 8.17. Afstaða CH_3-hópanna tveggja er ekki föst gagnvart hvorum öðrum. Tilraunagögn sýna að snúningur um σ-tengi á sér auðveldlega stað.



Mynd 8.17 (a) Í etansameindinni, C2H6, hefur hvert kolefnisatóm fjögur sp3 svigrúm. (b) Þessi fjögur svigrúm skarast og mynda sjö σ-tengi.

Blandað sp^3-svigrúm getur einnig hýst stakt rafeindapar. Til dæmis er köfnunarefnisfrumeindin í ammoníaki umkringd þremur tengipörum og einu stöku rafeindapari sem beinist að fjórum hornum fjórflötungs. Köfnunarefnisfrumeindin er sp^3-svigrúmablönduð þar sem eitt blandað svigrúm er skipað staka rafeindaparinu.

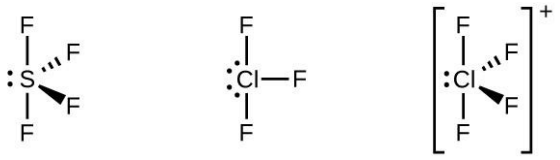
Sameindabygging vatns samræmist fjórflötungsuppröðun tveggja stakra rafeindapara og tveggja tengipara rafeinda. Því segjum við að súrefnisfrumeindin sé sp^3-svigrúmablönduð, þar sem tvö blönduðu svigrúmin eru skipuð stökum rafeindapörum og tvö tengipörum. Þar sem stök rafeindapör taka meira rými en tengipör, hafa byggingar sem innihalda stök rafeindapör tengihorn sem víkja örlítið frá hinu fullkomna. Fullkomnir fjórflötungar hafa hornin 109,5°, en mæld horn í ammoníaki (107,3°) og vatni (104,5°) eru aðeins minni. Önnur dæmi um sp^3-svigrúmablöndun eru CCl_4, PCl_3 og NCl_3.

sp^3d and sp^3d^2 Hybridization

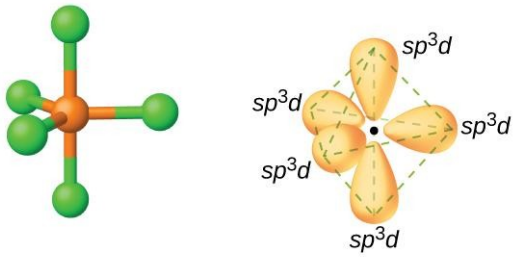
Til að lýsa fimm tengisvigrúmum í þríhyrndri tvípýramídauppröðun verðum við að nota fimm af atómsvigrúmum gildishvolfsins (s-svigrúmið, p-svigrúmin þrjú og eitt d-svigrúmanna), sem gefur fimm sp^3d-blönduð svigrúm. Með áttflötungsuppröðun sex blandaðra svigrúma

verðum við að nota sex atómsvigrúm gildishvolfsins (s-svigrúmið, p-svigrúmin þrjú og tvö d-svigrúmanna í gildishvolfinu), sem gefur sex sp^3d^2-blönduð svigrúm. Þessar svigrúmablöndanir eru aðeins mögulegar fyrir frumeindir sem hafa d-svigrúm í gildisundirhvolfum sínum (það er að segja, ekki þær í fyrstu eða annarri lotu).

Í sameind fosfórpentaklóríðs, PCl_5, eru fimm P–Cl tengi (og þar með fimm pör gildisrafeinda umhverfis fosfórfrumeindina) sem beinast að hornum þríhyrnds tvípýramída. Við notum 3s-svigrúmið, þrjú 3p-svigrúmin og eitt 3d-svigrúmanna til að mynda mengi fimm sp^3d-blandaðra svigrúma (mynd 8.19) sem taka þátt í P–Cl tengjunum. Aðrar frumeindir sem sýna sp^3d-svigrúmablöndun eru brennisteinsfrumeindin í SF_4 og klórfrumeindirnar í ClF_3 og í ClF_4^+. (Rafeindum á flúorfrumeindum er sleppt til skýringar.)ClF_4^+.



Mynd 8.18 Efnasamböndin þrjú á myndinni sýna sp3d kynblöndun í miðatóminu og þríhyrnda tvípýramída lögun. SF4 og annað efnasambandið hafa eitt stakt rafeindapar á miðatóminu og ClF3 hefur tvö stök rafeindapör, sem gefur því T-lögunina sem sýnd er.ClF_4^+



(a) Fimm svæði rafeindaþéttleika umhverfis fosfór í PCl_5 krefjast fimm blandaðra sp^3d-svigrúma. (b) Þessi svigrúm sameinast og mynda þríhyrnda tvípýramídalaga byggingu þar sem stærri bleðill hvers blandaðs svigrúms stefnir á hornpunkt. Eins og áður eru einnig minni bleðlar sem stefna í gagnstæða átt fyrir hvert svigrúm (ekki sýndir til að halda myndinni skýrri).

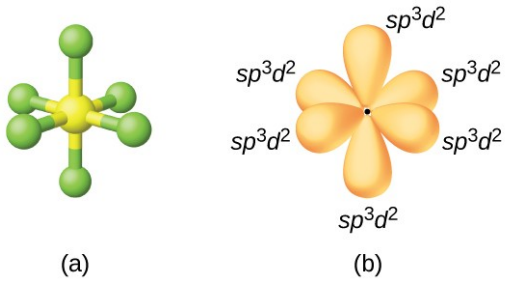
Brennisteinsfrumeindin í brennisteinshexaflúoríði, SF_6, sýnir sp^3d^2-svigrúmablöndun. Sameind brennisteinshexaflúoríðs hefur sex tengipör rafeinda sem tengja sex flúorfrumeindir við eina brennisteinsfrumeind. Engin stök rafeindapör eru á miðjufrumeindinni. Til að tengja sex flúorfrumeindir mynda 3s-svigrúmið, þrjú 3p-svigrúm og tvö af 3d-svigrúmunum sex jafngild blönduð sp^3d^2-svigrúm, sem hvert stefnir að mismunandi horni áttflötungs. Aðrar frumeindir sem sýna sp^3d^2-svigrúmablöndun eru meðal annars fosfórfrumeindin í PCl_6^-, joðfrumeindin í millihalógenunum IF_6^+, IF_5, ICl_4^-, IF_4^- og xenonfrumeindin í XeF_4.

PCl_6^-,

IF_6^+,

ICl_4^-,

IF_4^-

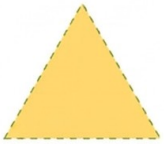
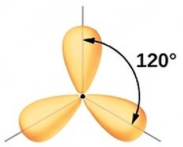
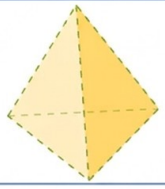
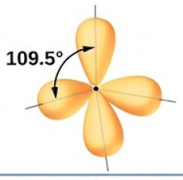
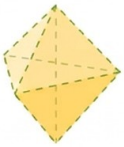
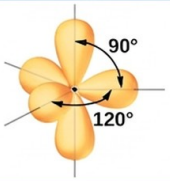
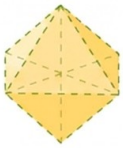
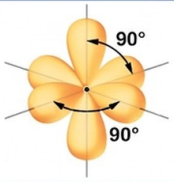


Mynd 8.20 (a) Brennisteinshexaflúoríð, SF6, hefur áttflata byggingu sem krefst sp3d2 kynblöndunar. (b) Sex sp3d2 svigrúmin mynda áttflata byggingu umhverfis brennistein. Minni flipi hvers svigrúms er aftur ekki sýndur til skýrleika.

Úthlutun blandaðra svigrúma til miðjufrumeinda

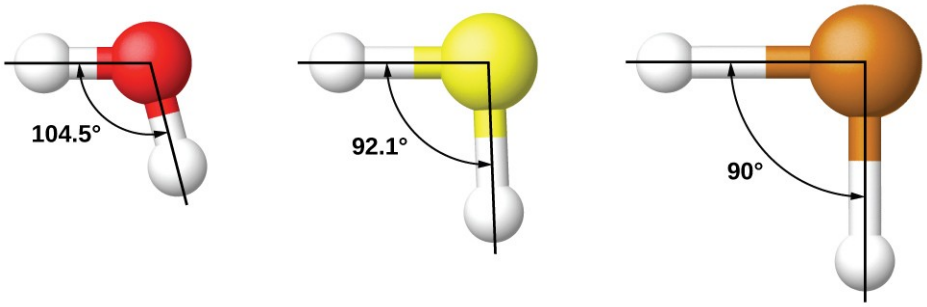
Svigrúmablöndun frumeindar ákvarðast af fjölda svæða með rafeindaþéttleika sem umlykja hana. Rúmfræðilegar uppröðanir sem einkenna hin ýmsu mengi blandaðra svigrúma eru sýndar á mynd 8.21. Þessar uppröðanir eru nákvæmlega eins og rúmfræði rafeindapara sem VSEPR-kenningin spáir fyrir um. VSEPR-kenningin spáir fyrir um lögun sameinda en kenningin um blönduð svigrúm veitir skýringu á því hvernig þessi lögun verður til. Til að finna svigrúmablöndun miðjufrumeindar getum við notað eftirfarandi viðmiðunarreglur:

1. Ákvarðaðu Lewisbyggingu sameindarinnar.
2. Ákvarðaðu fjölda svæða með rafeindaþéttleika umhverfis frumeindina með VSEPR-kenningunni; eintengi, fjöltengi, ópöruð rafeind og stakt rafeindapar teljast hvert um sig eitt svæði.
3. Úthlutaðu því mengi blandaðra svigrúma á mynd 8.21 sem samsvarar þessari rúmfræði.

Svæði rafeinda-þéttleika	Uppröðun		Svigrúmablöndun	
2		línuleg	*sp*	
3		þríhyrnd flöt	sp^2	
4		fjórflötungsleg	sp^3	
5		þríhyrnd tvípíramídaleg	sp^3d	
6		áttflötungsleg	sp^3d^2	

Lögun mengja blandaðra svigrúma er í samræmi við rúmfræði rafeindapara. Til dæmis er frumeind, sem umkringd er þremur svæðum rafeindaþéttleika, sp²-blönduð og sp²-svigrúmin þrjú raða sér upp í þríhyrndri flatri uppröðun.

Mikilvægt er að muna að svigrúmablöndun var þróuð til að útskýra sameindarúmfræði sem sést hefur í tilraunum. Líkanið virkar vel fyrir sameindir sem innihalda litlar miðjufrumeindir, þar sem gildisrafeindapörin eru nálægt hvert öðru í rýminu. Fyrir stærri miðjufrumeindir eru gildisrafeindapörin hins vegar lengra frá kjarnanum og fráhrindingar eru færri. Efnasambönd þeirra sýna oft byggingar sem eru ekki í samræmi við VSEPR-kenninguna og blönduð svigrúm eru ekki nauðsynleg til að útskýra mæld gögn. Til dæmis höfum við rætt H–O–H tengihornið í H_2O, 104,5°, sem er frekar í samræmi við sp³-blönduð svigrúm (109,5°) á miðjufrumeindinni en við 2p-svigrúm (90°). Brennisteinn er í sama flokki og súrefni og H_2S hefur svipaða Lewisbyggingu. Hins vegar hefur það mun minna tengihorn (92,1°), sem bendir til mun minni svigrúmablöndunar á brennisteini en súrefni. Ef haldið er áfram niður flokkinn er tellúr enn stærra en brennisteinn og fyrir H_2Te er mælt tengihorn (90°) í samræmi við skörun 5p-svigrúma, án þess að gripið sé til svigrúmablöndunar. Við notumst við svigrúmablöndun þar sem hún er nauðsynleg til að útskýra mældar byggingar.



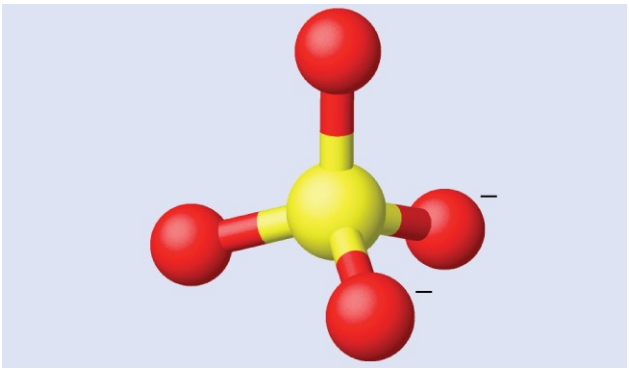
SÝNIDÆMI 8.2

Ákvörðun svigrúmablöndunar

Ammóníumsúlfat er mikilvægt sem áburður. Hver er svigrúmablöndun brennisteinsfrumeindarinnar í súlfatjóninni, SO_4^{2-}?SO_4^{2-} ?

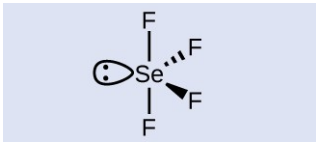
Lausn

Lewisbygging súlfats sýnir fjögur svæði rafeindaþéttleika. Svigrúmablöndunin er sp^3.



Prófaðu þig

Hver er svigrúmablöndun selenfrumeindarinnar í SeF_4?



SVAR:

Selenfrumeindin er sp^3d-svigrúmablönduð.

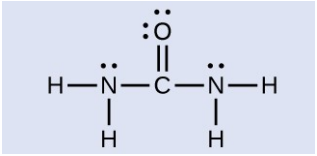
SÝNIDÆMI 8.3

Ákvörðun svigrúmablöndunar

Þvagefni, $NH_2C(O)NH_2$, er stundum notað sem uppspretta köfnunarefnis í áburði. Hver er svigrúmablöndun kolefnisfrumeindarinnar í þvagefni?

Lausn

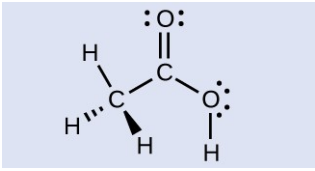
Lewisbygging þvagefnis er:



Kolefnisfrumeindin er umkringd þremur svæðum rafeindaþéttleika sem raðast í þríhyrndri sléttri uppröðun. Svigrúmablöndun í þríhyrndri sléttri rafeindapararúmfræði er sp 2 (mynd 8.21), sem er einmitt svigrúmablöndun kolefnisfrumeindarinnar í þvagefni.

Prófaðu þig

Ediksýra, H3CC(O)OH, er sameindin sem gefur ediki lykt sína og súrt bragð. Hver er svigrúmablöndun kolefnisfrumeindanna tveggja í ediksýru?



SVAR:

$H_3\underline{C}$, sp^3; $\underline{C}(O)OH$, sp^2

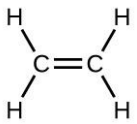
8.3 Fjöltengi

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- lýsa samgildum fjöltengjum út frá skörun atómsvigrúma
- tengja hugtakið vok við π-tengi og rafeindadreifingu

Líkanið um blönduð svigrúm virðist skýra vel rúmfræði sameinda sem innihalda einföld samgild tengi. Getur það einnig lýst sameindum sem innihalda tví- og þrítengi? Við höfum þegar rætt að fjöltengi samanstanda af σ- og π-tengjum. Næst getum við skoðað hvernig við sjáum þessa þætti fyrir okkur og hvernig þeir tengjast blönduðum svigrúmum. Lewisbygging etens, C_2H_4, sýnir að hver kolefnisfrumeind er umkringd einni annarri kolefnisfrumeind og tveimur vetnisfrumeindum.

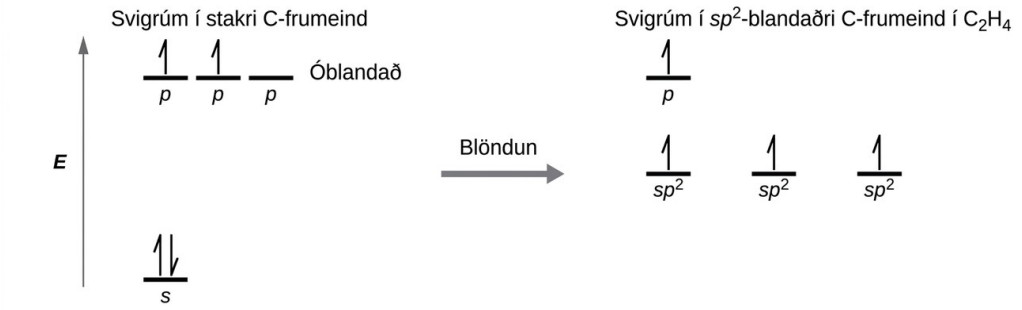


Þessi þrjú tengisvæði mynda þríhyrnda flata rafeindapararúmfræði. Því gerum við ráð fyrir að σ-tengin frá hverri kolefnisfrumeind myndist með sp^2-blönduðum svigrúmum sem verða til við blöndun tveggja 2p-svigrúma og 2s-svigrúmsins (mynd 8.22). Þessi svigrúm mynda C–H-eintengin og σ-tengið í C=C tvítenginu (mynd 8.23). π-tengið í C=C tvítenginu myndast við

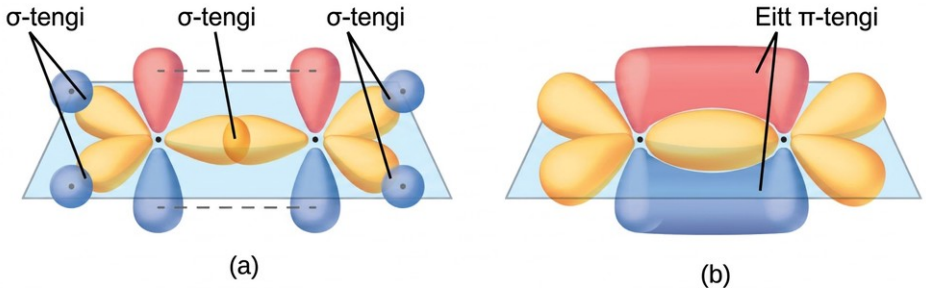
skörun þriðja, eftirstandandi 2p-svigrúmsins á hvorri kolefnisfrumeind, sem tekur ekki þátt í blönduninni. Þetta óblandaða p-svigrúm, með bleðla sýnda í rauðu og bláu á mynd 8.23, er hornrétt á flöt sp²-blönduðu svigrúmanna. Þannig skarast óblönduðu 2p-svigrúmin hlið við hlið, ofan og neðan við kjarnaásinn (mynd 8.23), og mynda π-tengi.

C=C

C=C



Í eteni er hver kolefnisfrumeind sp²-blönduð og sp²-svigrúmin og p-svigrúmið innihalda eina rafeind hvert. Blönduðu svigrúmin skarast og mynda σ-tengi, en p-svigrúmin á hvorri kolefnisfrumeind skarast og mynda π-tengi.

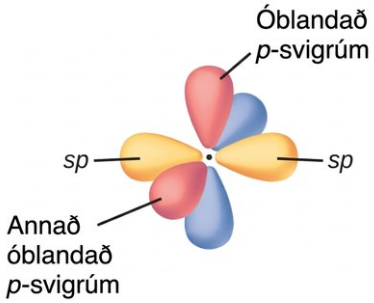


Í etensameindinni, C_2H_4, eru (a) fimm σ-tengi. Eitt C–C σ-tengi myndast við skörun sp²-blandaðs svigrúms á annarri kolefnisfrumeindinni við sp²-blandað svigrúm á hinni kolefnisfrumeindinni. Fjögur C–H-tengi myndast við skörun sp²-blandaðra svigrúma kolefnisfrumeindanna við s-svigrúm vetnisfrumeindanna. (b) π-tengið myndast við hliðarskörun tveggja óblandaðra p-svigrúma á kolefnisfrumeindunum tveimur. Bleðlarnir tveir í π-tenginu eru ofan og neðan við flöt σ-kerfisins.

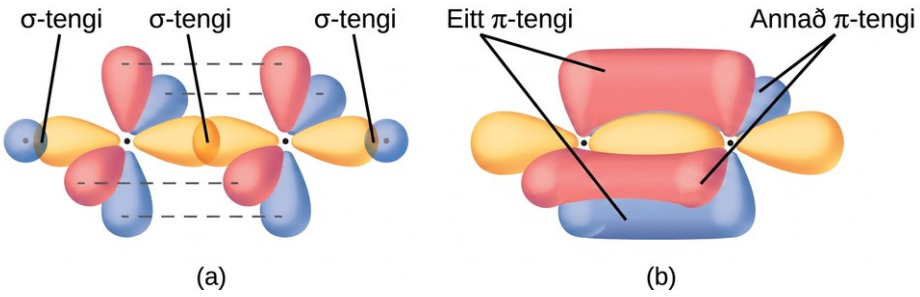
Í etensameind eru vetnisfrumeindirnar fjórar og kolefnisfrumeindirnar tvær allar í sama fleti. Ef fletirnir tveir með sp²-blönduðu svigrúmunum hölluðust hvor gagnvart öðrum sneru p-svigrúmin ekki þannig að þau sköruðust á skilvirkan hátt til að mynda π-tengið. Flöt bygging etensameindarinnar verður til vegna þess að hún er stöðugasta tengjaskipanin. Þetta er mikilvægur munur á σ- og π-tengjum. Snúningur um eintengi (σ) á sér greiðlega stað þar sem endaskörun svigrúma er ekki háð afstæðri stefnu svigrúmanna á hvorri frumeind í tenginu. Með öðrum orðum breytir snúningur um kjarnaásinn ekki því hversu mikið σ-tengjasvigrúmin skarast, því rafeindaþéttleiki tengisins er samhverfur um ásinn. Snúningur

um kjarnaásinn er mun erfiðari þegar um fjöltengi er að ræða, því hann myndi draga verulega úr skörun π-tengjasvigrúmanna utan ássins og í raun rjúfa π-tengið.

Í sameindum með sp-blönduðum svigrúmum verða tvö óblönduð p-svigrúm eftir á frumeindinni (mynd 8.24). Þessa stöðu má sjá í asetýleni, H–C≡C–H, sem er línuleg sameind. sp-blönduðu svigrúmin á kolefnisfrumeindunum tveimur skarast enda í enda og mynda σ-tengi milli kolefnisfrumeindanna (mynd 8.25). sp-svigrúmin sem eftir eru mynda σ-tengi við vetnisfrumeindirnar. Óblönduðu p-svigrúmin tvö á hvorri kolefnisfrumeind eru staðsett þannig að þau skarast hlið við hlið og mynda því tvö π-tengi. Kolefnisfrumeindirnar tvær í asetýleni eru þannig bundnar saman með einu σ-tengi og tveimur π-tengjum, sem gefur þrítengi.H–C≡C–H,



Mynd 8.24 Skýringarmynd af tveimur línulegum sp-blönduðum svigrúmum á kolefnisfrumeind, sem liggja í beinni línu, og tveimur óblönduðum p-svigrúmum sem standa hornrétt á þau.

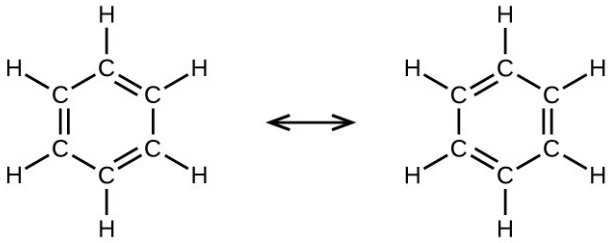


Mynd 8.25 (a) Í asetýlensameindinni, C2H2, eru tvö C–H σ-tengi og eitt þrefalt tengi sem felur í sér eitt C–C σ-tengi og tvö C–C π-tengi. Brotnu línurnar, sem tengja saman tvo flipa hver, sýna hliðlæga skörun fjögurra ókynblandaðra p-svigrúma. (b) Hér sést heildarútlínan á tengjunum í C2H2. Tveir flipar hvors π-tengis eru hvor á móti öðrum umhverfis línu C–C σ-tengisins.C ≡ C

Svigrúmablöndun tekur aðeins til σ-tengja, stakra rafeindapara og stakra óparaðra rafeinda (stakeinda). Byggingar sem gera grein fyrir þessum eiginleikum lýsa réttri svigrúmablöndun frumeindanna. Margar byggingar fela þó einnig í sér vokbyggingar. Hafa ber í huga að vokbyggingar koma fram þegar mismunandi uppröðun π-tengja er möguleg. Þar sem uppröðun π-tengja tekur aðeins til óblandaðra svigrúma hefur vok ekki áhrif á ákvörðun svigrúmablöndunar.

Til dæmis hefur bensénsameindin tvær vokbyggingar (mynd 8.26). Við getum notað hvora þessara bygginga sem er til að ákvarða að hver kolefnisfrumeind er tengd þremur öðrum frumeindum án stakra rafeindapara og því er rétt svigrúmablöndun sp^2. Rafeindirnar í óblönduðu p-svigrúmunum mynda π-tengi. Hvorug vokbyggingin lýsir rafeindunum í π-

tengjunum til fulls. Þær eru ekki staðsettar á einum stað eða öðrum heldur eru þær í raun afstaðbundnar um allan hringinn. Gildistengjakenningin á ekki auðvelt með að lýsa þessari rafeindadreifingu. Sameindasvigrúmakenningin lýsir betur tengjum í sameindum sem hafa vokbyggingar. (Sjá næsta kafla.)



Hver kolefnisfrumeind í benseni, C_6H_6, er sp^2-blönduð, óháð því hvor vokbyggingin er skoðuð. Rafeindirnar í π-tengjunum eru ekki staðsettar í einu mengi p-svigrúma eða öðru heldur eru þær afstaðbundnar um alla sameindina.

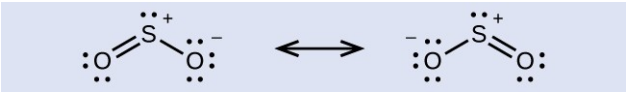
SÝNIDÆMI 8.4

Ákvörðun svigrúmablöndunar þegar vok á sér stað

Súrt regn stafar að hluta til af hvarfi brennisteinsdíoxíðs við vatnsgufu í andrúmsloftinu, sem leiðir til myndunar brennisteinssýru. Brennisteinsdíoxíð, SO_2, er stór hluti eldfjallagasa og myndast einnig við bruna á kolum sem innihalda brennistein. Hver er svigrúmablöndun S-frumeindarinnar í SO_2?

Lausn

Vokbyggingar SO_2 eru:



Brennisteinsfrumeindin er umkringd tveimur tengjum og einu rafeindapari í hvorri samsætismyndinni fyrir sig. Þess vegna er rafeindapararúmfræðin þríhyrnd slétt og svigrúmablöndun brennisteinsfrumeindarinnar er sp 2 .

Prófaðu þig

Önnur sýra í súru regni er saltpéturssýra, HNO_3, sem myndast við hvarf köfnunarefnisdíoxíðs, NO_2, við vatnsgufu í andrúmsloftinu. Hver er svigrúmablöndun köfnunarefnisfrumeindarinnar í NO_2? (Athugið: staka rafeindin á köfnunarefninu er í blönduðu svigrúmi rétt eins og um stakt rafeindapar væri að ræða.)

SVAR:

sp^2

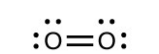
8.4 Sameindasvigrúmakenningin

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

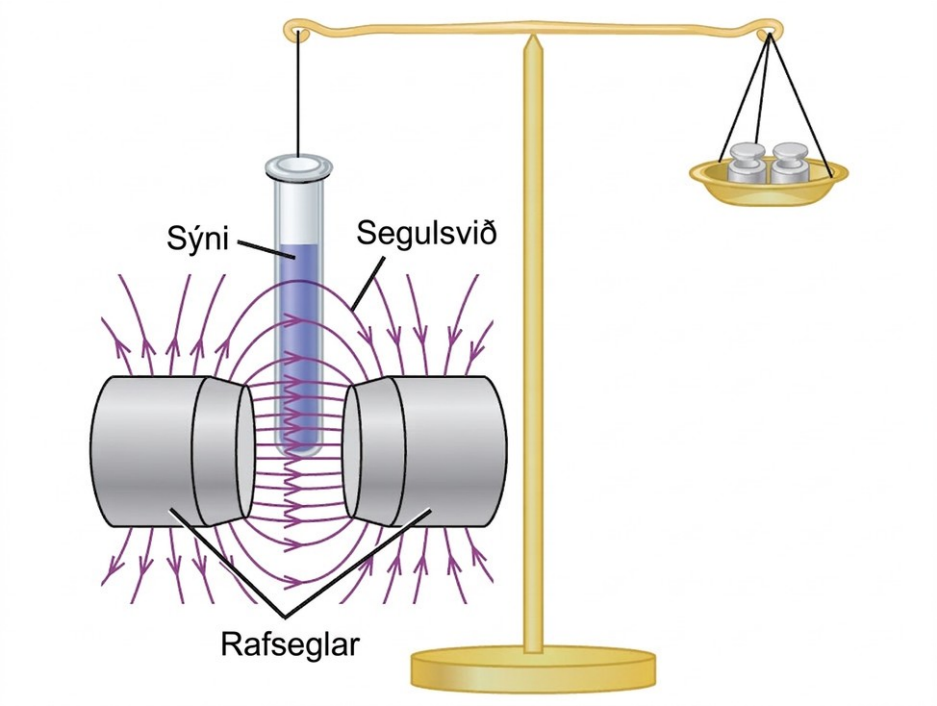
- útlista grunninn í skammtafræðilegri nálgun við að leiða sameindasvigrúm út frá atómsvigrúmum
- lýsa eiginleikum bindandi og andbindandi sameindasvigrúma
- reikna tengistig út frá rafeindaskipan sameinda
- skrifa rafeindaskipan fyrir tvíatóma sameindir í fyrstu og annarri lotu
- tengja þessar rafeindaskipanir við stöðugleika og seguleiginleika sameindanna

Fyrir næstum hverja samgilda sameind sem til er getum við nú teiknað Lewisbyggingu, spáð fyrir um rafeindapararúmfræði, spáð fyrir um sameindabyggingu og komist nálægt því að spá fyrir um tengjahorn. Hins vegar veldur ein mikilvægasta sameind sem við þekkjum, súrefnissameindin O_2, vandkvæðum fyrir Lewisbyggingarlíkanið. Við myndum skrifa eftirfarandi Lewisbyggingu fyrir O_2:



Þessi rafeindabygging fylgir öllum reglum Lewiskenningarinnar. Þar er O=O tvítengi og hver súrefnisfrumeind hefur átta rafeindir umhverfis sig. Myndin stangast þó á við segulhegðun súrefnis. O_2 er ekki segulmagnað eitt og sér, en það dregst að segulsviði. Þegar fljótandi súrefni er hellt framhjá sterkum segli safnast það því saman milli skauta segulsins og vinnur gegn þyngdaraflinu, eins og á mynd 8.1. Slíkt aðdráttarafl að segulsviði kallast paramagnetismi og kemur fram í sameindum sem hafa óparaðar rafeindir. Lewisbygging O_2 gefur hins vegar til kynna að allar rafeindirnar séu paraðar. Hvernig skýrum við þetta misræmi?

Segulnæmi mælir þann kraft sem efni verður fyrir í segulsviði. Þegar við berum saman þyngd sýnis við þyngdina sem mælist í segulsviði (mynd 8.27) virðast paramagnetísk sýni, sem dragast að seglinum, þyngri vegna kraftsins sem segulsviðið beitir. Út frá þyngdaraukningunni má reikna fjölda óparaðra rafeinda.



Mynd 8.27 Gouy-vog ber saman massa sýnis í segulsviði við massann þegar slökkt er á rafseglinum til að ákvarða fjölda óparaðra rafeinda í sýninu.

Tilraunir sýna að hver O_2-sameind hefur tvær óparaðar rafeindir. Lewisbyggingarlíkanið spáir ekki fyrir um þessar tvær ópöruðu rafeindir. Ólíkt súrefni minnkar sýnileg þyngd flestra sameinda lítillega í ójöfnu segulsviði. Efni þar sem allar rafeindir eru paraðar eru díamagnetísk og hrinda segulsviði veikt frá sér. Paramagnetísk og díamagnetísk efni eru ekki varanlegir seglar; þau sýna aðeins aðdrátt eða fráhrindingu í ytra segulsviði.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Horfðu á þetta stutta myndband til að sjá nokkrar sýnikennslur á paramagnetískri og díamagnetískri hegðun.

Sameindasvigrúmakenningin (MO-kenningin) veitir skýringu á efnatengjum sem gerir grein fyrir paramagnetisma súrefnissameindarinnar. Hún skýrir einnig tengi í ýmsum öðrum sameindum, til dæmis frávik frá áttareglunni og sameindir með flóknari tengi sem erfitt er að lýsa með Lewisbyggingum. Hún veitir líka líkan til að lýsa orku rafeinda í sameindum og líklegri staðsetningu þeirra. Ólíkt gildistengjakenningunni, sem notar blönduð svigrúm sem tilheyra tiltekinni frumeind, notar MO-kenningin samsetningu atómsvigrúma til að mynda sameindasvigrúm sem eru afstaðbundin yfir alla sameindina frekar en staðbundin á einstökum frumeindum hennar. MO-kenningin hjálpar okkur einnig að skilja hvers vegna sum efni eru rafleiðarar, önnur hálfleiðarar og enn önnur einangrarar. Tafla 8.2 tekur saman meginatriði þessara tveggja tengjakenninga, sem bæta hvor aðra upp. Báðar kenningarnar veita ólíkar en gagnlegar leiðir til að lýsa byggingu sameinda.

Samanburður á tengjakenningum

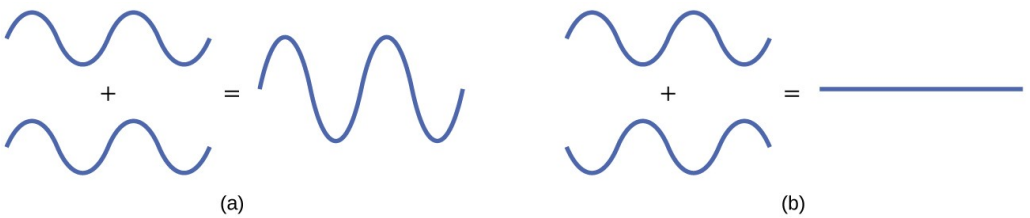
Tafla 8.2

Gildistengjakenning	Sameindasvigrúmakenningin
lítur á tengi sem staðbundin milli eins pars frumeinda	lítur á rafeindir sem afstaðbundnar um alla sameindina
myndar tengi við skörun atómsvigrúma (s, p, d…) og blendingssvigrúma (sp, sp^2, sp^3…)	sameinar atómsvigrúm til að mynda sameindasvigrúm (σ, σ*, π, π*)
myndar σ- eða π-tengi	myndar bindandi og andbindandi víxlverkanir eftir því hvaða svigrúm eru fyllt
spáir sameindalögun út frá fjölda rafeindaþéttnisvæða	spáir fyrir um rafeindaskipan í sameindum
þarfnast margra byggingarmynda til að lýsa voki	

Sameindasvigrúmakenningin lýsir dreifingu rafeinda í sameindum á svipaðan hátt og atómsvigrúm lýsa dreifingu rafeinda í frumeindum. Samkvæmt skammtafræði er hegðun rafeindar í sameind enn lýst með bylgjufalli, Ψ, hliðstætt hegðun hennar í frumeind. Rétt eins og rafeindir umhverfis stakar frumeindir eru rafeindir í sameindum bundnar við ákveðin, skömmtuð orkustig. Það svæði í rúminu þar sem líklegt er að gildisrafeind í sameind finnist kallast sameindasvigrúm (Ψ^2). Líkt og atómsvigrúm er sameindasvigrúm fullskipað þegar það inniheldur tvær rafeindir með andstæðan spuna.

Við skoðum sameindasvigrúm í sameindum sem eru gerðar úr tveimur eins frumeindum, til dæmis H_2 eða Cl_2. Slíkar sameindir kallast tvíatóma sameindir úr sama frumefni. Í þessum tvíatóma sameindum koma fyrir nokkrar gerðir sameindasvigrúma.

Stærðfræðilega ferlið við að sameina atómsvigrúm til að mynda sameindasvigrúm kallast línuleg samantekt atómsvigrúma (LCAO). Bylgjufallið lýsir bylgjueiginleikum rafeindar. Sameindasvigrúm eru samantektir bylgjufalla atómsvigrúma. Samantekt bylgna getur leitt til styrkjandi samliðunar, þar sem bylgjutoppar falla saman við bylgjutoppa, eða eyðandi samliðunar, þar sem bylgjutoppar falla saman við bylgjudali (mynd 8.28). Í svigrúmum eru bylgjurnar þrívíðar. Bylgjur í sama fasa mynda svæði þar sem líkur á rafeindaþéttleika eru meiri, en bylgjur í mótfasa mynda hnúta, eða svæði án rafeindaþéttleika.



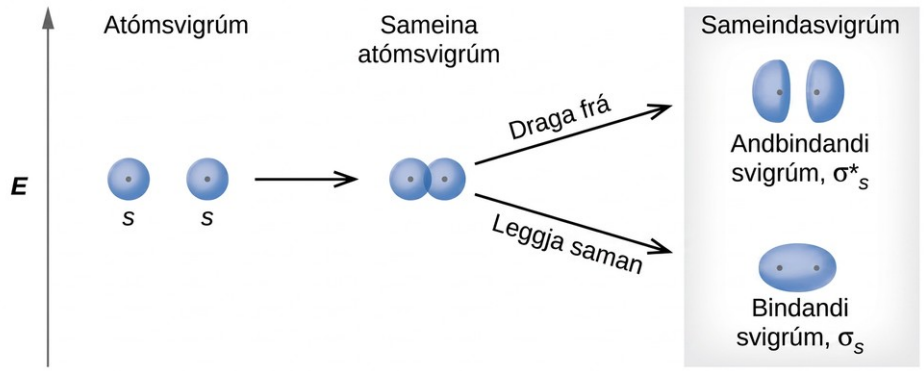
Mynd 8.28 (a) Þegar bylgjur í sama fasa sameinast skapar styrkjandi samliðun bylgju með meiri útslagi. (b) Þegar bylgjur í mótfasa sameinast skapar eyðandi samliðun bylgju með minna (eða engu) útslagi.

Tvær gerðir sameindasvigrúma geta myndast við skörun tveggja s-atómsvigrúma á samliggjandi frumeindum. Þær eru sýndar á mynd 8.29. Samantekt í sama fasa myndar σ_s-

sameindasvigrúm með lægri orku (lesið „sigma-s“), þar sem mestur hluti rafeindaþéttleikans er beint á milli kjarnanna. Samantekt í mótfasa, sem einnig má líta á sem frádrátt bylgjufallanna, myndar σ_s*-sameindasvigrúm með hærri orku (lesið „sigma-s-stjarna“), þar sem hnútur er á milli kjarnanna. Stjarnan táknar að svigrúmið er andbindandi. Rafeindir í σ_s-svigrúmi dragast að báðum kjörnum samtímis og eru stöðugri, með lægri orku, en þær væru í einangruðu frumeindunum. Þegar rafeindum er bætt í þessi svigrúm skapast kraftur sem heldur kjörnunum tveimur saman og því köllum við þau bindandi svigrúm. Rafeindir í σ_s*-svigrúmum eru staðsettar fjarri svæðinu á milli kjarnanna tveggja. Aðdráttarkrafturinn milli kjarnanna og þessara rafeinda togar kjarnana tvo í sundur. Þess vegna kallast þessi svigrúm andbindandi svigrúm. Rafeindir fylla bindandi svigrúmið með lægri orku áður en þær fylla andbindandi svigrúmið með hærri orku, rétt eins og þær fylla atómsvigrúm með lægri orku áður en þær fylla atómsvigrúm með hærri orku.

$$\sigma_s^*$$

$$\sigma_s^*$$



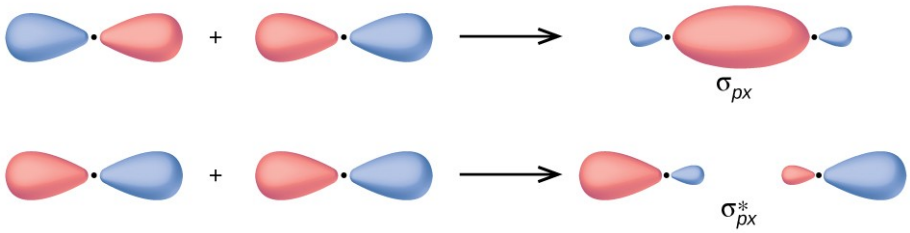
Mynd 8.29 Sigma- (σ) og sigma-stjörnu-sameindasvigrúm (σ*) myndast við samantekt tveggja s-atómsvigrúma. Punktarnir (·) sýna staðsetningu kjarnanna.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Á vefsíðunni Orbitron getur þú horft á hreyfimyndir sem sýna hvernig reiknuð atómsvigrúm sameinast og mynda ýmis sameindasvigrúm.

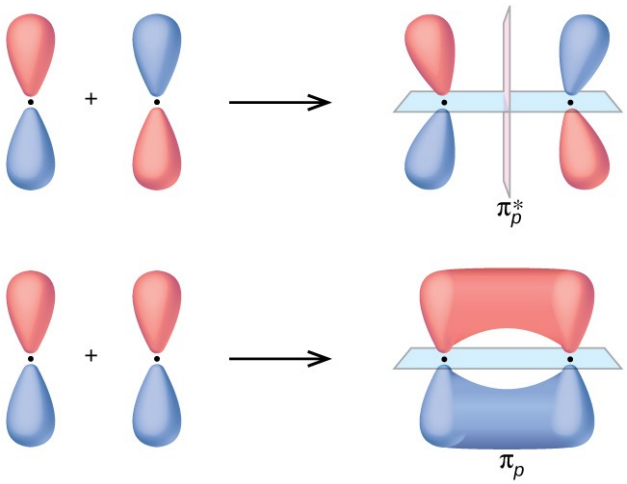
Í p-svigrúmum gefur bylgjufallið tvo bleðla með andstæðum fösum, hliðstætt því að tvívíð bylgja hefur hluta bæði ofan og neðan við meðaltalið. Við sýnum fasana með því að skyggja svigrúmsbleðlana í mismunandi litum. Þegar svigrúmsbleðlar í sama fasa skarast eykur styrkjandi bylgjusamliðun rafeindaþéttleikann. Þegar svæði í mótfasa skarast minnkar eyðandi bylgjusamliðun rafeindaþéttleikann og myndar hnúta. Þegar p-svigrúm skarast enda í enda mynda þau σ- og σ*-svigrúm (mynd 8.30). Ef tvær frumeindir liggja eftir x-ásnum í kartesísku hnitakerfi skarast p_x-svigrúmin tvö enda í enda og mynda σ_px (bindandi) og σ_px* (andbindandi), lesið „sigma-p-x“ og „sigma-p-x-stjarna“. Eins og við skörun s-

svigrúma gefur stjarnan til kynna svigrúm með hnút milli kjarnanna, sem er andbindandi svigrúm með hærri orku.σ^*_{px}



Mynd 8.30 Samantekt bylgjufalla tveggja p-atómsvigrúma eftir kjarnaásnum myndar tvö sameindasvigrúm, σp ogσ^*_p.

Hliðarskörun tveggja p-svigrúma myndar bindandi π-sameindasvigrúm og andbindandi π*-sameindasvigrúm, eins og sýnt er á mynd 8.31. Í gildistengjakenningunni er π-tengjum lýst þannig að þau hafi hnútflöt sem inniheldur kjarnaásinn og er hornréttur á bleðla p-svigrúmanna, með rafeindaþéttleika hvorum megin við hnútinn. Í sameindasvigrúmakenningunni lýsum við π-svigrúminu með sömu lögun og π-tengi er til staðar þegar þetta svigrúm inniheldur rafeindir. Rafeindir í þessu svigrúmi víxlverka við báða kjarnana og hjálpa til við að halda frumeindunum tveimur saman, þannig að það er bindandi svigrúm. Við samantekt í mótfasa verða til tveir hnútfletir, annar eftir kjarnaásnum og hinn milli kjarnanna, og andbindandi π*-sameindasvigrúm myndast.



Mynd 8.31 Hliðarskörun tveggja p-svigrúma leiðir til myndunar tveggja π-sameindasvigrúma. Samantekt svigrúma í mótfasa leiðir til andbindandi sameindasvigrúms með tveimur hnútum. Annar inniheldur kjarnaásinn og hinn er hornréttur á ásinn. Samantekt svigrúma í fasa leiðir til bindandi svigrúms. Þar er hnútur (blár) sem inniheldur kjarnaásinn og tveir svigrúmsbleðlar eru staðsettir ofan og neðan við þennan hnút.

Í sameindasvigrúmum tvíatóma sameinda hefur hvor frumeind einnig tvö p-svigrúm sem snúa hlið við hlið (p_γ og p_z), þannig að þessi fjögur atómsvigrúm sameinast tvö og tvö til að mynda tvö π-svigrúm og tvö π*-svigrúm. π_py- og π_py*-svigrúmin eru hornrétt á π_pz- og π_pz*-svigrúmin. Að stefnu undanskilinni eru π_py- og π_pz-svigrúmin eins og hafa sömu orku; þau eru jafnorka. Andbindandi π_py*- og π_pz*-svigrúmin eru einnig jafnorka og eins

að stefnu undanskilinni. Alls verða til sex sameindasvigrúm við samantekt sex p-atómsvigrúma í tveimur frumeindum: σ_px og σ_px*, π_py og π_py*, π_pz og π_pz*.

$$\pi^*_{py}$$

$$\pi^*_{pz}$$

$$\pi^*_{py}$$

$$\pi^*_{pz}$$

$$\sigma^*_{px},$$

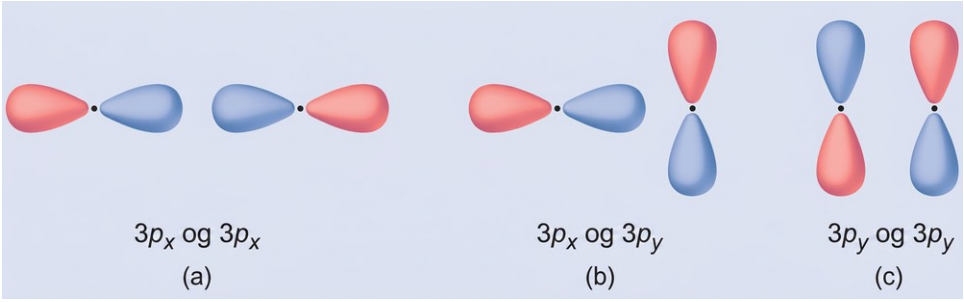
$$\pi^*_{py},$$

$$\pi^*_{pz}.$$

SÝNIDÆMI 8.5

Sameindasvigrúm

Spáðu fyrir um hvers konar sameindasvigrúm, ef eitthvert, myndast þegar bylgjuföllin leggjast saman þannig að hvert par svigrúma sem sýnt er skarist. Svigrúmin hafa öll svipaða orku.



Lausn

(a) er samantekt í fasa og leiðir til bindandi σ_3p-sameindasvigrúms. (b) myndar ekkert sameindasvigrúm, því svigrúmin hafa ekki rétta stefnu til að skarast. (c) er hliðarskörun í fasa og leiðir til bindandi π_3p-sameindasvigrúms.

(b) mun ekki leiða til nýrrar brautar vegna þess að samfasa hlutinn (neðst) og mótfasahlutinn (efst) eyða hvor öðrum út. Aðeins brautir með rétta röðun geta sameinast.

(c) er samsetning í mótfasa, sem leiðir til π 3 p * brautar.π^*_{3p}

Prófaðu þig

(b) mun ekki leiða til nýrrar brautar vegna þess að samfasa hlutinn (neðst) og mótfasahlutinn (efst) eyða hvor öðrum út. Aðeins brautir með rétta röðun geta sameinast.



SVAR:

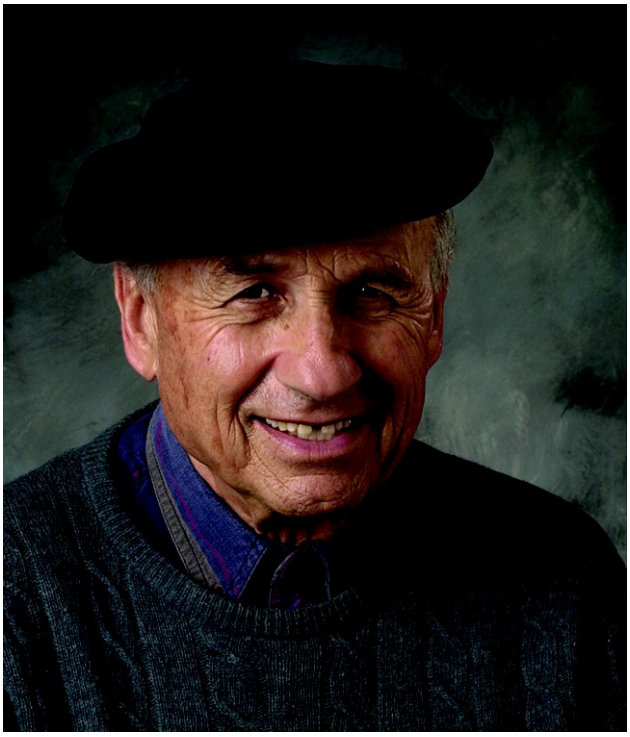
Svigrúmið liggur eftir kjarnaásnum og er því σ-svigrúm. Hnútur sker kjarnaásinn í tvennt og því er svigrúmið andbindandi.



SVIPMYND AF EFNAFRÆÐINGI

Walter Kohn: Nóbelsverðlaunahafi

Walter Kohn (mynd 8.32) er fræðilegur eðlisfræðingur sem rannsakar rafeindabyggingu fastra efna. Verk hans sameina lögmál skammtafræðinnar og háþróaðar stærðfræðiaðferðir. Þessi aðferð, sem kallast þéttleikafellafræði (density functional theory), gerir kleift að reikna út eiginleika sameindasvigrúma, þar á meðal lögun þeirra og orku. Kohn og stærðfræðingurinn John Pople hlutu Nóbelsverðlaunin í efnafræði árið 1998 fyrir framlag sitt til skilnings okkar á rafeindabyggingu. Kohn lagði einnig mikið af mörkum til eðlisfræði hálfleiðara.



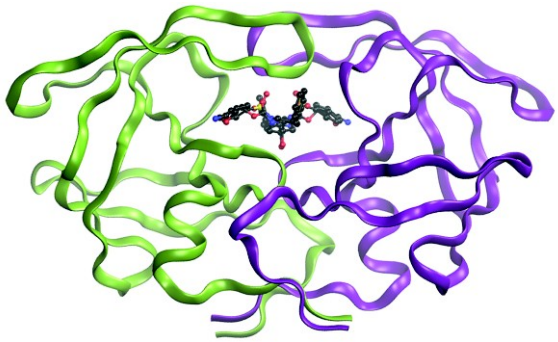
Mynd 8.32 Walter Kohn þróaði aðferðir til að lýsa sameindasvigrúmum. (mynd: birt með leyfi Walter Kohn)

Ævisaga Kohns er einnig athyglisverð utan ramma eðlisefnafræðinnar. Hann fæddist í Austurríki og í seinni heimsstyrjöldinni tók hann þátt í Kindertransport-áætluninni sem bjargaði 10.000 börnum frá stjórn nasista. Sumarstörf hans fólust meðal annars í því að finna gullnámur í Kanada og hjálpa Polaroid að útskýra hvernig skyndimyndavélar þeirra virkuðu. Dr. Kohn lést árið 2016, 93 að aldri.

HVERNIG VÍSINDAGREINAR TENGJAST

Reikniefnafræði við lyfjahönnun

Þótt lýsingarnar á efnatengjum í þessum kafla feli í sér mörg fræðileg hugtök, eiga þær sér einnig mörg hagnýt not í raunveruleikanum. Til dæmis er lyfjahönnun mikilvægt svið þar sem skilningur okkar á efnatengjum er nýttur til að þróa lyf. Þetta þverfaglega fræðasvið nýtir líffræði (skilning á sjúkdómum og virkni þeirra) til að finna ákveðin skotmörk, svo sem bindiset sem tengjast framvindu sjúkdóms. Með því að líkja eftir byggingu bindisetsins og hugsanlegra lyfja geta reikniefnafræðingar spáð fyrir um hvaða byggingar passa saman og hversu vel þær bindast (sjá mynd 8.33). Hægt er að fækka þúsundum mögulegra kandídata niður í nokkra af þeim vænlegustu. Þessar kandídatsameindir eru síðan prófaðar vandlega til að ákvarða aukaverkanir, hversu vel þær flytjast um líkamann og aðra þætti. Tugir mikilvægra nýrra lyfja hafa verið uppgötvaðir með hjálp reikniefnafræði og ný rannsóknarverkefni eru í gangi.



Mynd 8.33 Sameindin sem sýnd er, HIV-1 próteasi, er mikilvægt skotmark í lyfjarannsóknum. Með því að hanna sameindir sem bindast þessu próteini geta vísindamenn dregið verulega úr framgangi sjúkdómsins.

Orkulínurit sameindasvigrúma

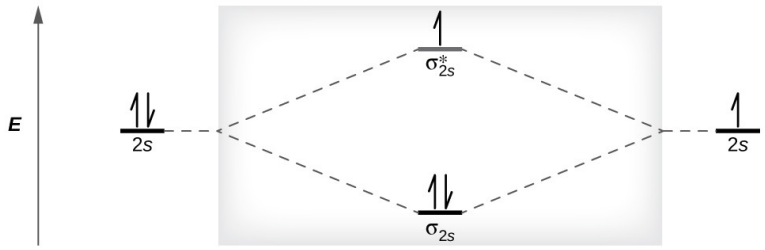
Hlutfallsleg orkustig atómsvigrúma og sameindasvigrúma eru venjulega sýnd á sameindasvigrúmariti (mynd 8.34). Fyrir tvíatóma sameind eru atómsvigrúm annarrar frumeindarinnar sýnd vinstra megin og atómsvigrúm hinnar hægra megin. Hver lárétt lína táknar eitt svigrúm sem getur rúmað tvær rafeindir. Sameindasvigrúmin sem myndast við samantekt atómsvigrúmanna eru sýnd í miðjunni. Brotnar línur sýna hvaða atómsvigrúm sameinast til að mynda sameindasvigrúmin. Fyrir hvert par atómsvigrúma sem sameinast verður til eitt sameindasvigrúm með lægri orku (bindandi svigrúm) og eitt með hærri orku (andbindandi svigrúm). Þannig sjáum við að samantekt sex 2p-atómsvigrúma skilar þremur bindandi svigrúmum, einu σ og tveimur π, og þremur andbindandi svigrúmum, einu σ* og tveimur π*.

Við spáum fyrir um dreifingu rafeinda í þessum sameindasvigrúmum með því að fylla svigrúmin á sama hátt og við fyllum atómsvigrúm, samkvæmt uppbyggingarreglunni (Aufbau). Svigrúm með lægri orku fyllast fyrst, rafeindir dreifast um jafnorkusvigrúm áður en þær parast, og hvert svigrúm getur að hámarki rúmað tvær rafeindir með andstæðan spuna (mynd 8.34). Rétt eins og við skrifum rafeindaskipan fyrir frumeindir getum við skrifað

rafeindaskipan sameinda með því að telja upp svigrúmin með hávísum sem gefa til kynna fjölda rafeinda. Til skýringar setjum við sviga utan um sameindasvigrúm sem hafa sömu orku. Í þessu tilviki hefur hvert svigrúm mismunandi orku, þannig að svigar aðskilja hvert svigrúm. Því mætti búast við að tvíatóma sameind eða jón sem inniheldur sjö rafeindir, eins og Be_2^+, hefði rafeindaskipanina $(\sigma_1s)^2(\sigma_1s^*)^2(\sigma_2s)^2(\sigma_2s^*)^1$. Algengt er að sleppa innri rafeindum úr sameindasvigrúmaritum og rafeindaskipan sameindasvigrúma og sýna aðeins gildisrafeindirnar.

$$\mathrm{Be_2}^+)$$

$$\left(\sigma_{1s}\right)^2\left(\sigma_{1s}^*\right)^2\left(\sigma_{2s}\right)^2\left(\sigma_{2s}^*\right)^1.$$



Mynd 8.34 Þetta er sameindasvigrúmarit fyrir samkynja tvíatóma sameind sem sýnir aðeins sameindasvigrúm gildishvolfsins. Sameindasvigrúmin eru fyllt á sama hátt og atómsvigrúm, samkvæmt Aufbau-reglunni og reglu Hunds. Be_2^+,

Tengistig

Fyllt sameindasvigrúmarit sýnir fjölda rafeinda í bæði bindandi og andbindandi svigrúmum. Nettóframlag rafeindanna til tengistyrks sameindar fæst með því að ákvarða tengistigið sem hlýst af fyllingu sameindasvigrúmanna með rafeindum.

Þegar Lewisbyggingar eru notaðar til að lýsa dreifingu rafeinda í sameindum er tengistig skilgreint sem fjöldi tengirafeindapara milli tveggja frumeinda. Þannig hefur eintengi tengistigið 1, tvítengi tengistigið 2 og þrítengi tengistigið 3. Þegar sameindasvigrúmalíkanið er notað til að lýsa rafeindadreifingu skilgreinum við tengistig á annan hátt, en niðurstaðan er venjulega sú sama. Sameindasvigrúmaaðferðin er nákvæmari og ræður við tilvik þar sem Lewisbyggingaraðferðin dugar ekki, en báðar aðferðirnar lýsa sama fyrirbærinu.

Í sameindasvigrúmalíkaninu stuðlar rafeind að tengimyndun ef hún er í bindandi svigrúmi, en hún vinnur gegn tengimyndun ef hún er í andbindandi svigrúmi. Tengistig er reiknað með því að draga fjölda rafeinda sem draga úr stöðugleika, í andbindandi svigrúmum, frá fjölda rafeinda sem stuðla að stöðugleika, í bindandi svigrúmum. Þar sem efnatengi samanstendur af tveimur rafeindum deilum við með tveimur til að fá tengistigið. Við getum ákvarðað tengistig með eftirfarandi jöfnu:

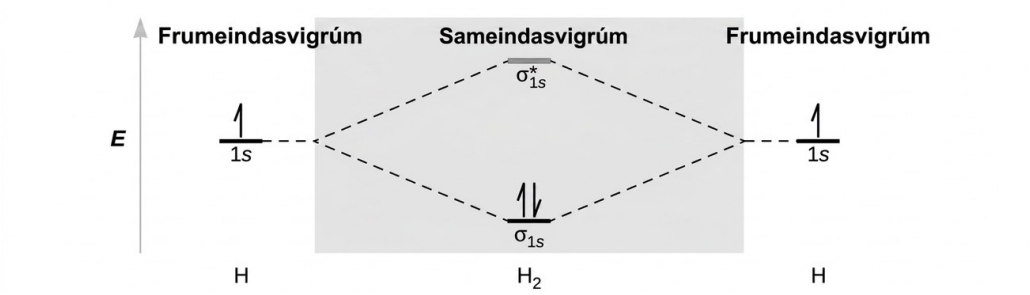
$$\text{bond order} = \frac{\left(\text{number of bonding electrons}\right) - \left(\text{number of antibonding electrons}\right)}{2}$$

Tengistig samgilds tengis gefur vísbendingu um styrk þess; tengi milli tveggja tiltekinna frumeinda verður sterkara eftir því sem tengistigið hækkar (tafla 8.1). Ef rafeindadreifing í sameindasvigrúmum milli tveggja frumeinda er þannig að tengistigið yrði núll myndast ekki stöðugt tengi. Næst skoðum við nokkur dæmi um sameindasvigrúmarit og tengistig.

Tengimyndun í tvíatóma sameindum

Vetnissameind (H_2) myndast úr tveimur vetnisfrumeindum. Þegar atómsvigrúm frumeindanna tveggja sameinast raða rafeindirnar sér í sameindasvigrúmið sem hefur lægstu orkuna, bindandi σ_1s-svigrúmið. H_2 myndast auðveldlega vegna þess að orka H_2-sameindar er lægri en orka tveggja H-frumeinda. Orka σ_1s-svigrúmsins, sem inniheldur báðar rafeindirnar, er lægri en orka hvors 1s-atómsvigrúms fyrir sig.

Sameindasvigrúm getur rúmað tvær rafeindir og því eru báðar rafeindirnar í H_2-sameindinni í bindandi σ_1s-svigrúminu; rafeindaskipanin er $(\sigma_1s)^2$. Við sýnum þessa skipan með sameindasvigrúmaorkuriti (mynd 8.35), þar sem ein ör upp táknar eina rafeind í svigrúmi og tvær örvar, upp og niður, tákna tvær rafeindir með andstæðan spuna.$(\sigma_{1s})^2$.



Sameindasvigrúmaorkurit spáir fyrir um að H_2 verði stöðug sameind með lægri orku en aðskildar frumeindir.

Vetnissameind inniheldur tvær bindandi rafeindir og engar andbindandi rafeindir, þannig að við fáum

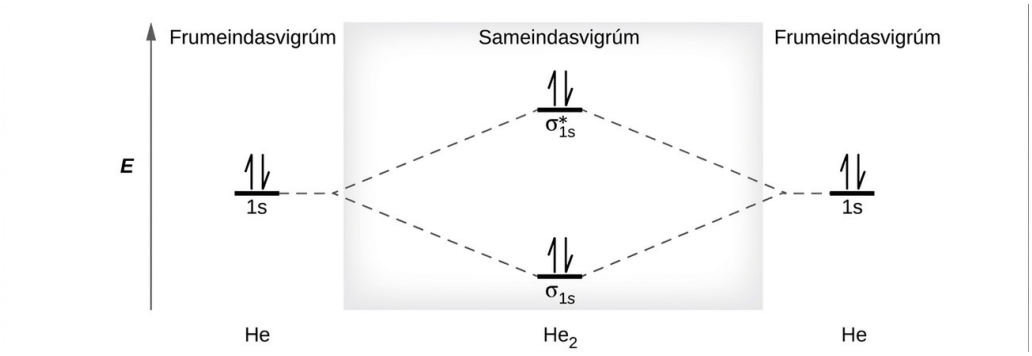
$$\text{bond order in } H_2 = \frac{(2-0)}{2} = 1$$

Þar sem tengistig H–H-tengisins er 1 er tengið eintengi.

Helínfrumeind hefur tvær rafeindir sem báðar eru í 1s-svigrúmi hennar. Tvær helínfrumeindir sameinast ekki og mynda tvíatóma helínsameind, He_2, með fjórum rafeindum. Ástæðan er sú að stöðgandi áhrif rafeindanna tveggja í bindandi svigrúminu með lægri orku myndu jafnast á við óstöðgandi áhrif rafeindanna tveggja í andbindandi svigrúminu með hærri orku. Við myndum rita ímyndaða rafeindaskipan He_2 sem $(\sigma_1s)^2(\sigma_1s^*)^2$, eins og sýnt er á mynd 8.36. Nettóorkubreytingin yrði núll og því er enginn drifkraftur fyrir helínfrumeindir til að mynda tvíatóma sameind. Í raun er helín til sem stakar frumeindir fremur en sem tvíatóma sameindir. Tengistigið í ímyndaðri He_2-sameind yrði núll.$(\sigma_{1s})^2(\sigma^*_{1s})^2$

$$\text{bond order in } He_2 = \frac{(2-2)}{2} = 0$$

Tengistig sem er núll gefur til kynna að ekkert tengi myndist milli tveggja frumeinda.



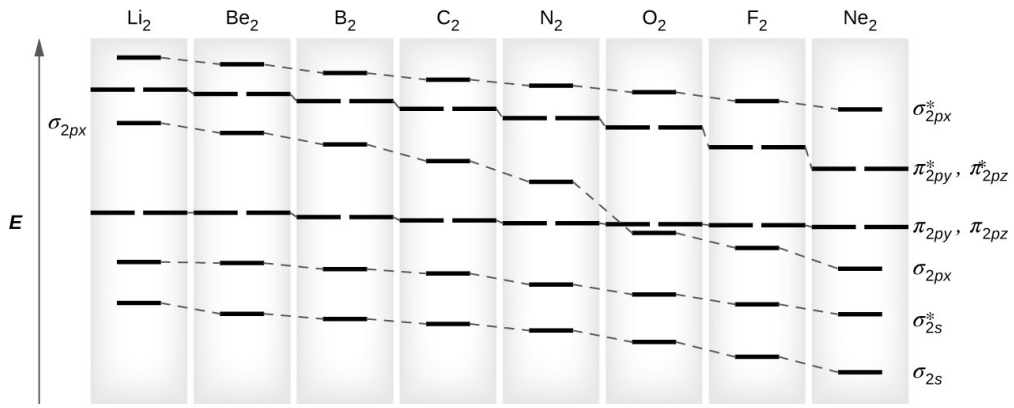
Sameindasvigrúmaorkurit spáir fyrir um að He_2 verði ekki stöðug sameind, þar sem hún hefur jafnmargar bindandi og andbindandi rafeindir.

Tvíatóma sameindir annarrar lotu

Átta mögulegar tvíatóma sameindir úr sama frumefni gætu myndast úr frumeindum annarrar lotu lotukerfisins: Li_2, Be_2, B_2, C_2, N_2, O_2, F_2 og Ne_2. Hins vegar getum við spáð fyrir um að Be_2-sameindin og Ne_2-sameindin yrðu ekki stöðugar. Við sjáum þetta með því að skoða rafeindaskipan sameindanna (tafla 8.3).

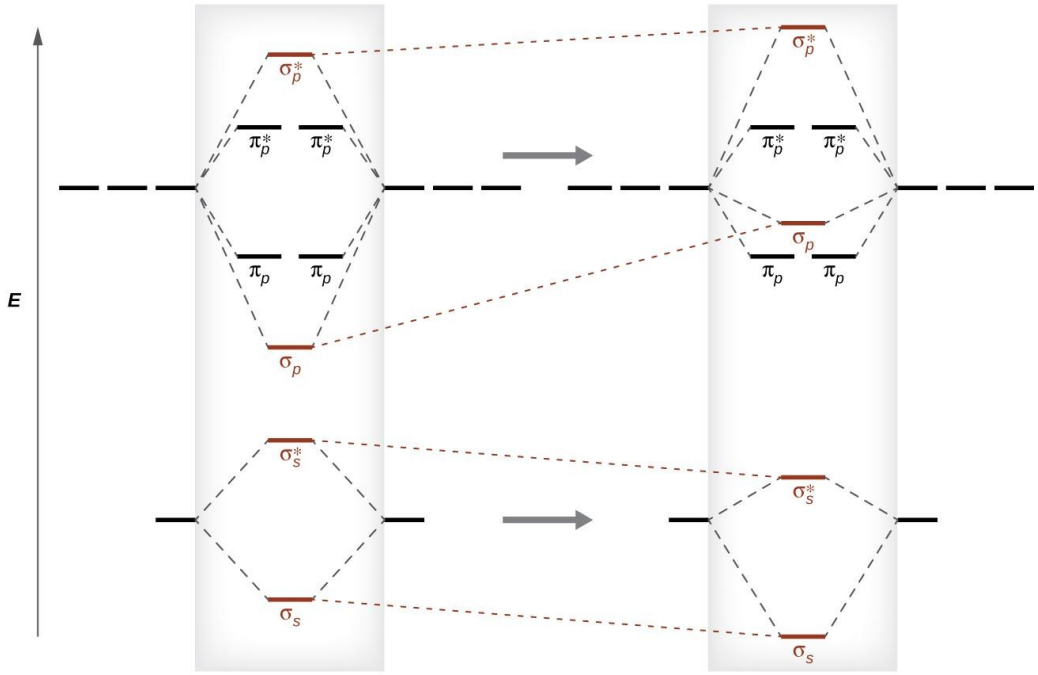
Við spáum fyrir um rafeindaskipan gildissameindasvigrúma á sama hátt og við spáum fyrir um rafeindaskipan frumeinda. Gildisrafeindum er raðað í þau gildissameindasvigrúm sem hafa lægstu mögulegu orku. Í samræmi við reglu Hunds fylla rafeindir jafnorkusvigrúm stakstætt áður en pörun rafeinda á sér stað.

Eins og við sáum í gildistengjakenningunni eru σ-tengi almennt stöðugri en π-tengi sem myndast úr jafnorkuatómsvigrúmum. Á sama hátt eru σ-svigrúm venjulega stöðugri en π-svigrúm í sameindasvigrúmakenningunni. Þetta er þó ekki alltaf raunin. Sameindasvigrúm fyrir gildissvigrúm annarrar lotu eru sýnd á mynd 8.37. Þegar við skoðum sameindasvigrúm Ne_2 sjáum við að röðin er í samræmi við almennu myndina sem sýnd var í fyrri kafla. Fyrir frumeindir með þrjár eða færri rafeindir í p-svigrúmum (Li til N) sjáum við hins vegar annað mynstur, þar sem σ_p-svigrúmið hefur hærri orku en π_p-mengið. Fá má sameindasvigrúmamynd fyrir tvíatóma jón úr sama frumefni með því að bæta við eða fjarlægja rafeindir úr myndinni fyrir hlutlausu sameindina.



Hér sjást sameindasvigrúmamyndir fyrir hverja tvíatóma sameind úr sama frumefni í annarri lotu. Orka svigrúmanna minnkar þvert yfir lotuna þar sem virk kjarnhleðsla eykst og frumeindaradíus minnkar. Milli N2 og O2 breytist röð svigrúmanna.

Þessi víxlun í röð svigrúmanna verður vegna fyrirbæris sem kallast s-p-blöndun. s-p-blöndun skapar ekki ný svigrúm; hún hefur aðeins áhrif á orku núverandi sameindasvigrúma. Bylgjufallið σ_s blandast stærðfræðilega við bylgjufallið σ_p, með þeim afleiðingum að σ_s-svigrúmið verður stöðugra og σ_p-svigrúmið óstöðugra (mynd 8.38). Á sama hátt verða andbindandi svigrúm einnig fyrir s-p-blöndun: σ_s* verður stöðugra og σ_p* óstöðugra.



Án blöndunar kemur sameindasvigrúmamynstrið fram eins og búist var við, þar sem σ_p-svigrúmið hefur lægri orku en π_p-svigrúmin. Þegar s-p-blöndun á sér stað hliðrast svigrúmin eins og sýnt er, þannig að σ_p-svigrúmið hefur hærri orku en π_p-mengið.

s-p-blöndun á sér stað þegar s- og p-svigrúm hafa svipaða orku. Orkumunurinn á milli 2s- og 2p-svigrúma í O, F og Ne er meiri en í Li, Be, B, C og N. Vegna þessa sýna O2, F2 og Ne2 óverulega s-p-blöndun, ekki nægilega mikla til að breyta orkuröðinni, og

sameindasvigrúmamyndir þeirra fylgja venjulega mynstrinu, eins og sýnt er á mynd 8.37. Allar hinar tvíatóma sameindirnar í lotu 2 hafa s-p-blöndun, sem leiðir til mynstursins þar sem σ_p-svigrúmið hækkar upp fyrir π_p-mengið.

Með því að nota sameindasvigrúmamyndirnar sem sýndar eru á mynd 8.37 getum við bætt rafeindunum inn og ákvarðað rafeindaskipan sameindarinnar og tengistig hverrar tvíatóma sameindar. Eins og sýnt er í töflu 8.3 myndu Be_2 og Ne_2 hafa tengistigið 0 og þessar sameindir eru ekki til sem stöðugar sameindir.
Rafeindaskipan sameindasvigrúma og tengistig fyrir tvíatóma sameindir úr sama frumefni í annarri lotu

Tafla 8.3

Sameind	Rafeindaskipan	Tengistig
Li_2	$\left(\sigma_{2s}\right)^2$	1
Be_2 (unstable)	$\left(\sigma_{2s}\right)^2\left(\sigma_{2s}^*\right)^2$	0
B_2	$\left(\sigma_{2s}\right)^2\left(\sigma_{2s}^*\right)^2\left(\pi_{2py}, \pi_{2pz}\right)^2$	1
C_2	$\left(\sigma_{2s}\right)^2\left(\sigma_{2s}^*\right)^2\left(\pi_{2py}, \pi_{2pz}\right)^4$	2
N_2	$\left(\sigma_{2s}\right)^2\left(\sigma_{2s}^*\right)^2\left(\pi_{2py}, \pi_{2pz}\right)^4\left(\sigma_{2px}\right)^2$	3
O_2	$\left(\sigma_{2s}\right)^2\left(\sigma_{2s}^*\right)^2\left(\sigma_{2px}\right)^2\left(\pi_{2py}, \pi_{2pz}\right)^4($	2
F_2	$\left(\sigma_{2s}\right)^2\left(\sigma_{2s}^*\right)^2\left(\sigma_{2px}\right)^2\left(\pi_{2py}, \pi_{2pz}\right)^4($	1
Ne_2 (unstable)	$\left(\sigma_{2s}\right)^2\left(\sigma_{2s}^*\right)^2\left(\sigma_{2px}\right)^2\left(\pi_{2py}, \pi_{2pz}\right)^4($	0

Sameining tveggja litíumfrumeinda til að mynda litíumsameindina Li_2 er hliðstæð myndun H_2. Hér eru atómsvigrúmin sem taka þátt hins vegar 2s-gildissvigrúmin. Hvor litíumfrumeind hefur eina gildisrafeind og því eru tvær gildisrafeindir tiltækar fyrir bindandi σ_2s-sameindasvigrúmið. Þar sem báðar gildisrafeindirnar eru í bindandi svigrúmi spáum við því að Li_2-sameindin sé stöðug. Sameindin er reyndar til í talsverðum mæli í litíumgufu við hitastig nærri suðumarki frumefnisins. Allar hinar sameindirnar í töflu 8.3 sem hafa tengistig stærra en núll eru einnig þekktar.

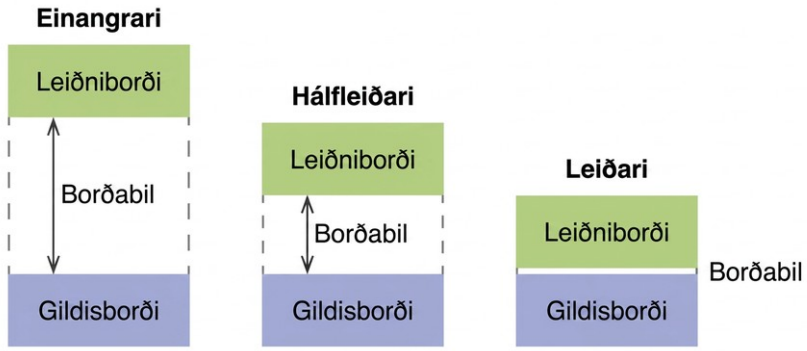
O_2-sameindin hefur nægar rafeindir til að hálffylla (π_2p$_y$*, π_2p_z*)-stigið. Við búumst því við að rafeindirnar tvær í þessum tveimur jafnorkusvigrúmum séu óparaðar. Þessi rafeindaskipan O_2 er í samræmi við þá staðreynd að súrefnissameindin hefur tvær óparaðar rafeindir (mynd 8.40). Erfitt hefur reynst að útskýra tvær óparaðar rafeindir með Lewisbyggingum, en sameindasvigrúmakenningin skýrir þær mjög vel. Reyndar veita óþöruðu rafeindirnar í súrefnissameindinni sterkan stuðning við sameindasvigrúmakenninguna.$\left(\pi_{2py}^*, \pi_{2pz}^*\right)$

HVERNIG VÍSINDAGREINAR TENGJAST

Bandakenningin

Þegar tvö eins atómsvigrúm á mismunandi frumeindum sameinast verða til tvö sameindasvigrúm (sjá mynd 8.29). Bindandi svigrúmið hefur lægri orku en upprunalegu atómsvigrúmin vegna þess að atómsvigrúmin eru í fasa í sameindasvigrúminu. Andbindandi svigrúmið hefur hærri orku en upprunalegu atómsvigrúmin vegna þess að atómsvigrúmin eru úr fasa.

Í föstu efni gerist svipað, en á mun stærri skala. Munum að jafnvel í litlu sýni er gríðarlegur fjöldi frumeinda, venjulega > 10^{23} frumeindir, og þar af leiðandi gríðarlegur fjöldi atómsvigrúma sem geta sameinast í sameindasvigrúm. Þegar N gildisatómsvigrúm, öll með sömu orku og hvert með eina rafeind, sameinast verða til N/2 fullskipuð bindandi svigrúm og N/2 tóm andbindandi svigrúm. Hvert bindandi svigrúm sýnir orkulækkun þar sem atómsvigrúmin eru að mestu í fasa, en hvert bindandi svigrúm er þó aðeins frábrugðið hinum og hefur örlítið aðra orku. Andbindandi svigrúmin sýna orkuaukningu þar sem atómsvigrúmin eru að mestu úr fasa, en hvert andbindandi svigrúm er einnig aðeins frábrugðið hinum og hefur örlítið aðra orku. Leyfð orkuþrep allra bindandi svigrúmanna eru svo þétt saman að þau mynda borða sem kallast gildisborði. Sömuleiðis eru öll andbindandi svigrúmin mjög þétt saman og mynda borða sem kallast leiðniborði. Mynd 8.39 sýnir borðana fyrir þrjá mikilvæga flokka efna: einangrara, hálfleiðara og leiðara.



Mynd 8.39 Sameindasvigrúm í föstum efnum eru svo þétt saman að þeim er lýst sem borðum. Gildisborðinn hefur lægri orku og leiðniborðinn hefur hærri orku. Gerð fasta efnisins ákvarðast af stærð „borðabilsins“ milli gildis- og leiðniborðanna. Aðeins þarf mjög litla orku til að færa rafeindir frá gildisborðanum yfir í leiðniborðann í leiðara, og því leiða þeir rafmagn vel. Í einangrara er borðabilið stórt, þannig að mjög fáar rafeindir færast, og þeir eru lélegir rafleiðarar. Hálfleiðarar eru þar á milli: þeir leiða rafmagn betur en einangrarar, en ekki jafn vel og leiðarar.

Til að leiða rafmagn verða rafeindir að færast úr fulla gildisborðanum yfir í tóma leiðniborðann þar sem þær geta hreyfst um fasta efnið. Stærð borðabilsins, eða orkumunurinn milli efsta hluta gildisborðans og neðsta hluta leiðniborðans, ákvarðar hversu auðvelt er að færa rafeindir milli borðanna. Aðeins þarf litla orku í leiðara vegna þess að borðabilið er mjög lítið. Þennan litla orkumun er „auðvelt“ að yfirstíga, svo þeir eru góðir rafleiðarar. Í einangrara er borðabilið svo „stórt“ að mjög fáar rafeindir færast yfir í leiðniborðann; þar af leiðandi eru einangrarar lélegir rafleiðarar. Hálfleiðarar leiða rafmagn

þegar „hóflegt“ magn orku er veitt til að færa rafeindir úr gildisborðanum og yfir í leiðniborðann. Hálfleiðarar, eins og kísill, finnast í mörgum rafeindatækjum.

Hálfleiðarar eru notaðir í tækjum á borð við tölvur, snjallsíma og sólarsellur. Sólarsellur framleiða rafmagn þegar ljós veitir orkuna til að færa rafeindir úr gildisborðanum. Rafmagnið sem myndast má síðan nota til að knýja ljós eða verkfæri, eða það má geyma til síðari nota með því að hlaða rafhlöðu. Frá og með desember 2014 var hægt að breyta allt að 46% af orku sólarljóssins í rafmagn með sólarsellum.

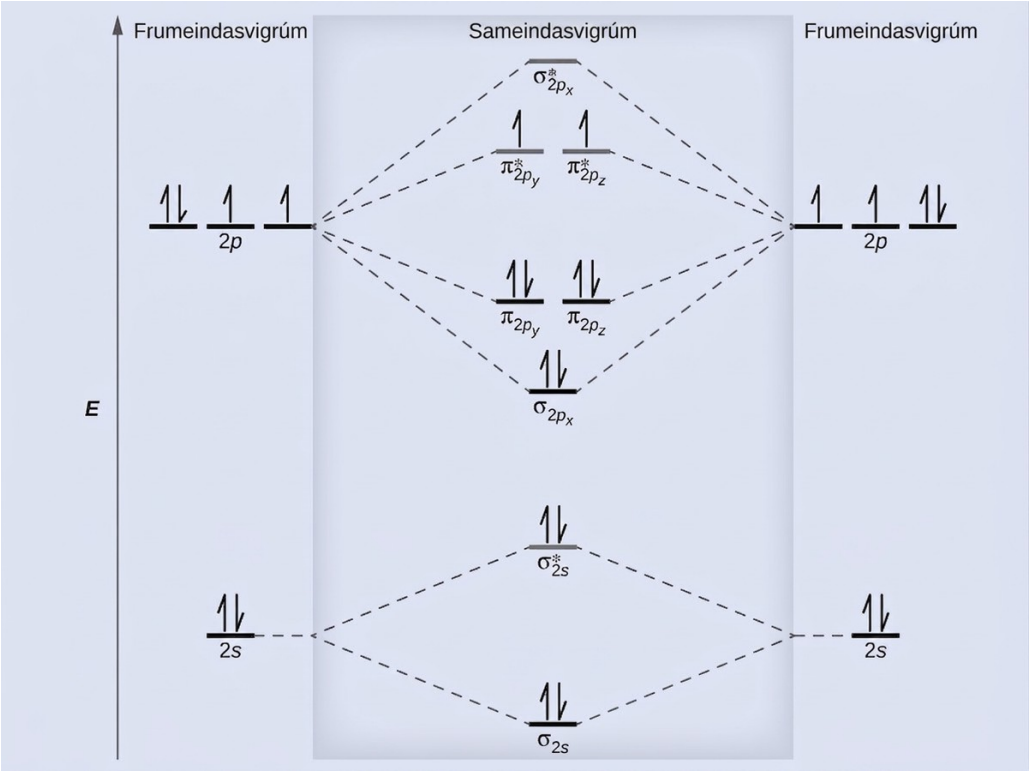
SÝNIDÆMI 8.6

Sameindasvigrúmamyndir, tengistig og fjöldi óparaðra rafeinda

Teiknaðu sameindasvigrúmamynd fyrir súrefnissameindina, O_2. Út frá þessari mynd skaltu reikna tengistigið fyrir O_2. Hvernig útskýrir myndin paramagnetisma O_2?

Lausn

Við teiknum orkumynd fyrir sameindasvigrúm svipaða þeirri sem sýnd er á mynd 8.37. Hver súrefnisfrumeind leggur til sex rafeindir og því lítur myndin út eins og sýnt er á mynd 8.40.



Mynd 8.40 Sameindasvigrúmaorkuritið fyrir O_2 spáir tveimur ópöruðum rafeindum.

Við reiknum tengistigið sem

$$O_2 = \frac{(8-4)}{2} = 2$$

Járnsegulmagn súrefnis skýrist af tilvist tveggja óparaðra rafeinda í (π 2 py , π 2 pz)* sameindabrautunum.

Prófaðu þig

Við teiknum orkumynd fyrir sameindabrautir svipaða þeirri sem sýnd er á

SVAR:

N_2 hefur tengistigið 3 og er díamagnetískt.

SÝNIDÆMI 8.7

Spár um jónir með sameindasvigrúmaritum

Gefðu upp sameindasvigrúma-rafeindaskipan fyrir gildisrafeindirnar í C_2^{2-}. Verður þessi jón stöðug?C_2^{2-}.

Lausn

Ef við skoðum viðeigandi sameindasvigrúmarit sjáum við að π-svigrúmin hafa lægri orku en σ_2px-svigrúmið. Gildisrafeindaskipan C_2 er (σ_2s)²(σ_2s*)²(π_2py, π_2pz)⁴. Ef tveimur rafeindum er bætt við til að mynda C_2^{2-} fæst gildisrafeindaskipanin (σ_2s)²(σ_2s*)²(π_2py, π_2pz)⁴(σ_2px)². Þar sem jónin hefur sex fleiri bindandi rafeindir en andbindandi rafeindir verður tengistigið 3 og jónin ætti að vera stöðug.

$$\left(\sigma_{2s}\right)^2\left(\sigma_{2s}^*\right)^2\left(\pi_{2py},\pi_{2pz}\right)^4.$$

$$C_2^{2-}$$

$$\left(\sigma_{2s}\right)^2\left(\sigma_{2s}^*\right)^2\left(\pi_{2py},\pi_{2pz}\right)^4\left(\sigma_{2px}\right)^2.$$

Prófaðu þig

Hversu margar óparaðar rafeindir væru í Be_2^{2-}-jóninni? Væri hún paramagnetísk eða díamagnetísk?Be_2^{2-}

SVAR:

Tvær; jónin er paramagnetísk.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Að teikna sameindasvigrúmarit fyrir sameindir með fleiri en tveimur frumeindum byggist á sömu grunnhugmyndum og dæmin um tvíatóma sameindir sem hér eru sýnd. Þegar frumeindirnar eru fleiri þarf þó tölvur til að reikna út hvernig atómsvigrúmin sameinast. Hér má sjá þrívíddarmyndir af sameindasvigrúmum fyrir C_6H_6.

Lykilhugtök

andbindandi sameindasvigrúm
sameindasvigrúm utan svæðisins milli tveggja kjarna; rafeindir í andbindandi sameindasvigrúmi draga úr stöðugleika sameindarinnar

tengistig
fjöldi rafeindapara milli tveggja frumeinda; það má finna út frá fjölda tengja í Lewisbyggingu eða með því að deila mismuninum á fjölda bindandi og andbindandi rafeinda með tveimur

bindandi sameindasvigrúm
sameindasvigrúm milli tveggja kjarna; rafeindir í bindandi sameindasvigrúmi auka stöðugleika sameindarinnar

jafnorkusvigrúm
svigrúm sem hafa sömu orku

díamagnetismi
fyrirbæri þar sem efni er ekki segulmagnað í sjálfu sér en hrindist frá segulsviði; það kemur fram þegar allar rafeindir eru paraðar

tvíatóma sameind úr sama frumefni
sameind sem samanstendur af tveimur frumeindum sama frumefnis

blandað svigrúm
svigrúm sem myndast við blöndun atómsvigrúma á miðfrumeind

svigrúmablöndun
líkan sem lýsir breytingum á atómsvigrúmum frumeindar þegar hún myndar samgilt efnasamband

línuleg samantekt atómsvigrúma
aðferð til að sameina atómsvigrúm til að mynda sameindasvigrúm

sameindasvigrúm
svæði í rúmi þar sem miklar líkur eru á að finna rafeind í sameind

sameindasvigrúmarit
myndræn framsetning á hlutfallslegri orku sameindasvigrúma

sameindasvigrúmakenning
líkan sem lýsir hegðun rafeinda sem eru afstaðbundnar yfir alla sameindina út frá samsetningu bylgjufalla atómsvigrúma

hnútur
svæði eða flötur þar sem líkur á að finna rafeind eru núll

skörun
: þegar svigrúm tveggja mismunandi frumeinda ná yfir sama svæði í rúminu og stuðla þannig að myndun samgilds tengis

paramagnetismi
: fyrirbæri þar sem efni er ekki segulmagnað í sjálfu sér en dregst að segulsviði; það kemur fram þegar óparaðar rafeindir eru til staðar

pítengi (π-tengi)
: samgilt tengi sem myndast við hliðarskörun atómsvigrúma; rafeindaþéttleikinn er sitt hvorum megin við kjarnaásinn

s-p-blöndun
: víxlverkun sem veldur því að σ_p-svigrúm verður óstöðugra en π_p-svigrúm vegna blöndunar s- og p-byggðra sameindasvigrúma með svipaða orku

sigmatengi (σ-tengi)
: samgilt tengi sem myndast við skörun atómsvigrúma eftir kjarnaásnum

sp-blandað svigrúm
: eitt af tveimur svigrúmum með línulega uppröðun sem verða til við blöndun eins s-svigrúms og eins p-svigrúms

sp²-blandað svigrúm
: eitt af þremur svigrúmum með þríhyrningslaga flatri uppröðun sem verða til við blöndun eins s-svigrúms og tveggja p-svigrúma

sp³-blandað svigrúm
: eitt af fjórum svigrúmum með fjórflötungsuppröðun sem verða til við blöndun eins s-svigrúms og þriggja p-svigrúma

sp³d-blandað svigrúm
: eitt af fimm svigrúmum með þríhyrningslaga tvípýramídauppröðun sem verða til við blöndun eins s-svigrúms, þriggja p-svigrúma og eins d-svigrúms

sp³d²-blandað svigrúm
: eitt af sex svigrúmum með áttflötungsuppröðun sem verða til við blöndun eins s-svigrúms, þriggja p-svigrúma og tveggja d-svigrúma

gildistengjakenning
: lýsing á tengjamyndun sem felur í sér skörun atómsvigrúma til að mynda σ- eða π-tengi þar sem rafeindapörum er deilt

bindandi π-sameindasvigrúm
: sameindasvigrúm sem myndast við hliðarskörun atómsvigrúma í sama fasa, þar sem rafeindaþéttleikinn er sitt hvorum megin við kjarnaásinn

andbindandi π*-sameindasvigrúm
: andbindandi sameindasvigrúm sem myndast við hliðarskörun atómsvigrúma í mótfasa, þar sem hnútur er á milli kjarnanna

bindandi σ-sameindasvigrúm
: sameindasvigrúm þar sem rafeindaþéttleikinn er eftir ás tengisins

andbindandi σ*-sameindasvigrúm
: andbindandi sameindasvigrúm sem myndast við skörun atómsvigrúma í mótfasa eftir ás tengisins og hefur hnút á milli kjarnanna

Lykiljöfnur

$$\text{bond order} = \frac{\left(\text{number of bonding electron}\right) - \left(\text{number of antibonding electrons}\right)}{2}$$

Samantekt

8.1 Gildistengjakenningin

Gildistengjakenningin lýsir efnatengjum sem afleiðingu af skörun tveggja aðskilinna atómsvigrúma á mismunandi frumeindum. Við þetta myndast svæði þar sem eitt rafeindapar er sameiginlegt báðum frumeindunum. Þegar svigrúmin skarast eftir ási sem liggur í gegnum kjarnana myndast σ-tengi. Þegar þau skarast þannig að hnútur myndast eftir þessum ás myndast π-tengi.

8.2 Blönduð atómsvigrúm

Við getum notað blönduð svigrúm, sem eru stærðfræðilegar samsetningar sumra eða allra gildisatómsvigrúma, til að lýsa rafeindaþéttleika umhverfis frumeindir sem tengjast með samgildum tengjum. Þessi blönduðu svigrúm mynda annaðhvort sigmatengi (σ-tengi), sem beinast að öðrum frumeindum sameindarinnar, eða innihalda stök rafeindapör. Við getum ákvarðað tegund svigrúmablöndunar umhverfis miðfrumeind út frá rúmfræði rafeindaþéttleikasvæðanna í kringum hana. Tvö slík svæði benda til sp-blöndunar; þrjú til sp^2-blöndunar; fjögur til sp^3-blöndunar; fimm til sp^3d-blöndunar; og sex til sp^3d^2-blöndunar. Pítengi (π-tengi) myndast úr óblönduðum atómsvigrúmum (p- eða d-svigrúmum).

8.3 Fjöltengi

Fjöltengi samanstanda af einu σ-tengi sem liggur eftir ásnum milli tveggja frumeinda og einu eða tveimur π-tengjum. σ-tengin myndast venjulega við skörun blandaðra atómsvigrúma, en π-tengin myndast við hliðarskörun óblandaðra svigrúma. Vok á sér stað þegar mörg óblönduð svigrúm hafa rétta stefnu til að skarast, þannig að staðsetning π-tengja getur verið breytileg.

8.4 Sameindasvigrúmakenningin

Sameindasvigrúmakenningin (MO-kenningin) lýsir hegðun rafeinda í sameind út frá samantektum bylgjufalla atómsvigrúma. Sameindasvigrúmin sem þannig myndast geta náð yfir allar frumeindir sameindarinnar. Bindandi sameindasvigrúm myndast við samantektir bylgjufalla í sama fasa og rafeindir í þeim auka stöðugleika sameindarinnar. Andbindandi sameindasvigrúm verða til við samantektir bylgjufalla í mótfasa og rafeindir í þeim draga úr stöðugleika sameindarinnar. Sameindasvigrúm sem liggja eftir ásnum milli kjarnanna kallast σ-sameindasvigrúm. Þau geta myndast úr s-svigrúmum eða úr p-svigrúmum sem snúa endum saman. Sameindasvigrúm sem myndast úr p-svigrúmum sem liggja hlið við hlið hafa rafeindaþéttleika hvorum megin við ásinn milli kjarnanna og kallast π-svigrúm.

Við getum lýst rafeindabyggingu tvíatóma sameinda með því að beita sameindasvigrúmakenningunni á gildisrafeindir frumeindanna. Rafeindir fylla sameindasvigrúm samkvæmt sömu reglum og gilda um fyllingu atómsvigrúma; regla Hunds og uppbyggingarreglan (Aufbau) segja okkur að svigrúm með lægri orku fyllast fyrst, rafeindir dreifast áður en þær parast og hvert svigrúm getur að hámarki innihaldið tvær rafeindir með andstæðum spuna. Efni með óparaðar rafeindir eru paramagnetísk og dragast að segulsviði, en efni þar sem allar rafeindir eru paraðar eru díamagnetísk og hrindast frá segulsviði. Einn af kostum sameindasvigrúmakenningarinnar umfram Lewisbyggingar og gildistengjakenninguna er að hún spáir rétt fyrir um seguleiginleika sameinda.

Æfingar

8.1 Gildistengjakenningin

1. Útskýrðu hvernig σ- og π-tengi eru lík og hvernig þau eru ólík.
2. Teiknaðu feril sem lýsir orku kerfis með H- og Cl-frumeindum í mismunandi fjarlægðum. Finndu síðan lágmarksorku þessa ferils á tvo vegu.

(a) Notaðu tengiorkuna sem finna má í töflu 8.1 til að reikna út orkuna fyrir eitt stakt HCl-tengi (Vísbending: Hversu mörg tengi eru í einu móli?)

(b) Notaðu hvarfvarma og tengiorku fyrir H_2 og Cl_2 til að reikna út orku eins móls af HCl-tengjum.

$$H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,HCl(g)\ \Delta H^\circ_{rxn} = -184.7\ \text{kJ/mol}$$

3. Útskýrðu hvers vegna tengi myndast við ákveðna meðaltengilengd í stað þess að frumeindirnar nálgist hvor aðra óendanlega mikið.

4. Notaðu gildistengjakenninguna til að útskýra tengin í F_2, HF og ClBr. Skissaðu skörun atómsvigrúmanna sem taka þátt í tengjunum.

5. Notaðu gildistengjakenninguna til að útskýra tengin í O_2. Skissaðu skörun atómsvigrúmanna sem taka þátt í tengjunum í O_2.

6. Hversu mörg σ- og π-tengi eru í sameindinni HCN?

7. Vinur þinn segir þér að N_2 hafi þrjú π-tengi vegna skörunar þriggja p-svigrúma á hvorri N-frumeind. Ertu sammála?

8. Teiknaðu Lewisbyggingar fyrir CO_2 og CO, og spáðu fyrir um fjölda σ- og π-tengja í hvorri sameind.

(a) CO_2
(b) CO

8.2 Blönduð atómsvigrúm

9. Hvers vegna er hugtakið svigrúmablöndun nauðsynlegt í gildistengjakenningunni?

10. Tilgreindu lögunina sem lýsir hverju mengi blandaðra svigrúma:

(a) sp^2
(b) sp^3d
(c) sp
(d) sp^3d^2

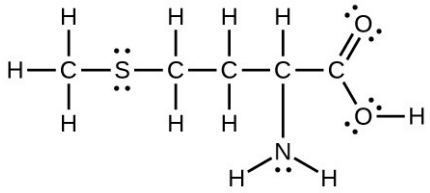
11. Útskýrðu hvers vegna kolefnisfrumeind getur ekki myndað fimm tengi með því að nota sp^3d-blönduð svigrúm.

12. Hver er svigrúmablöndun miðjufrumeindarinnar í hverju af eftirfarandi?

(a) BeH_2
(b) SF_6
(c) PO_4^{3-}
(d) PCl_5

13. Sameind með formúluna AB_3 gæti haft eitt af fjórum mismunandi formum. Tilgreindu form og svigrúmablöndun miðjufrumeindarinnar A fyrir hvert þeirra.

14. Metíónín, $CH_3SCH_2CH_2CH(NH_2)CO_2H$, er amínósýra sem finnst í próteinum. Lewisbygging þessa efnasambands er sýnd hér að neðan. Hver er gerð svigrúmablöndunar fyrir hverja kolefnis-, súrefnis-, köfnunarefnis- og brennisteinsfrumeind?



15. Brennisteinssýra er framleidd með röð efnahvarfa sem eftirfarandi jöfnur sýna: $S_8(s) + 8\,O_2(g) \longrightarrow 8\,SO_2(g)$; $2\,SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,SO_3(g)$; $SO_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_4(l)$

$$S_8(s) + 8\,O_2(g) \rightarrow 8\,SO_2(g)$$

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,SO_3(g)$$

$$SO_3(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_4(l)$$

Teiknaðu Lewisbyggingu, spáðu fyrir um sameindarúmfræði með VSEPR-líkaninu og ákvarðaðu svigrúmablöndun brennisteins fyrir eftirfarandi:

(a) circular S_8 molecule

(b) SO_2 molecule

(c) SO_3 molecule

(d) H_2SO_4-sameind (vetnisfrumeindirnar eru tengdar súrefnisfrumeindum)

16. Tvö mikilvæg iðnaðarefni, eten, C_2H_4, og própen, C_3H_6, eru framleidd með gufusprungu (eða hitasprungu):

$$2\,C_3H_8(g) \rightarrow C_2H_4(g) + C_3H_6(g) + CH_4(g) + H_2(g)$$

Gerðu eftirfarandi fyrir hvert af kolefnissamböndunum fjórum:

(a) Teiknaðu Lewisbyggingu.

(b) Spáðu fyrir um rúmfræðina umhverfis kolefnisfrumeindina.

(c) Ákvarðaðu svigrúmablöndun hverrar tegundar kolefnisfrumeindar.

17. Greining á efnasambandi sýnir að það inniheldur 77,55% Xe og 22,45% F miðað við massa.

(a) Hver er reynsluformúla þessa efnasambands? (Gerðu ráð fyrir að hún sé einnig sameindaformúlan þegar svarað er þeim hlutum þessarar æfingar sem eftir eru).

(b) Teiknaðu Lewisbyggingu fyrir efnasambandið.

(c) Spáðu fyrir um lögun sameinda efnasambandsins.

(d) Hvaða svigrúmablöndun samræmist þeirri lögun sem þú spáðir fyrir um?

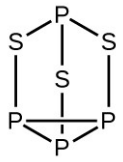
18. Lítum á nitursýrling, HNO_2 (HONO).

(a) Teiknaðu Lewisbyggingu.

(b) Hver eru rúmfræði rafeindapara og sameindarúmfræði fyrir innri súrefnis- og köfnunarefnisfrumeindirnar í HNO_2-sameindinni?

(c) Hver er svigrúmablöndun innri súrefnis- og köfnunarefnisfrumeindanna í HNO_2 ?

19. Rifeldspýtur innihalda lag af $KClO_3$ og lag af P_4S_3. Hitinn sem hlýst af núningnum þegar strokið er á eldspýtunni veldur því að þessi tvö efnasambönd hvarfast kröftuglega, sem kveikir í viðarstilk eldspýtunnar. $KClO_3$ inniheldur ClO_3^--jónina. P_4S_3 er óvenjuleg sameind með beinagrindarbygginguna.ClO_3^-



(a) Skrifaðu Lewisbyggingar fyrir P_4S_3 og ClO_3^--jónina.ClO_3^-

(b) Lýstu rúmfræðinni umhverfis P-frumeindirnar, S-frumeindina og Cl-frumeindina í þessum eindum.

(c) Ákvarðaðu svigrúmablöndun P-frumeindanna, S-frumeindarinnar og Cl-frumeindarinnar í þessum eindum.

(d) Ákvarðaðu oxunarstig og formlega hleðslu frumeindanna í P_4S_3 og ClO_3^--jóninni.
ClO_3^-

20. Greindu svigrúmablöndun hverrar kolefnisfrumeindar í eftirfarandi sameind. (Uppröðun frumeinda er gefin; þú þarft að ákvarða hversu mörg tengi tengja hvert par frumeinda.)



21. Skrifaðu Lewisbyggingar fyrir NF_3 og PF_5 . Útskýrðu, á grundvelli blandaðra svigrúma, þá staðreynd að NF_3, PF_3 og PF_5 eru stöðugar sameindir, en NF_5 er ekki til.

22. Auk NF_3 eru tvær aðrar flúorafleiður köfnunarefnis þekktar: N_2F_4 og N_2F_2. Hvaða lögun spáir þú fyrir um að þessar tvær sameindir hafi? Hver er svigrúmablöndun köfnunarefnisins í hvorri sameind?

8.3 Fjöltengi

23. Tengiorka C–C eintengis er að meðaltali 347 kJ $mól^{-1}$; tengiorka C≡C þrítengis er að meðaltali 839 kJ $mól^{-1}$. Útskýrðu hvers vegna þrítengið er ekki þrisvar sinnum sterkara en eintengi.$C \equiv C$

24. Teiknaðu allar vokbyggingar fyrir karbónatjónina, CO_3^{2-}. Greindu hvaða svigrúm skarast til að mynda hvert tengi.CO_3^{2-},

25. Gagnlegur leysir sem leysir upp sölt jafnt sem lífræn efnasambönd er efnasambandið asetónítríl, H3CCN. Það er að finna í málningarhreinsiefnum.

(a) Skrifaðu Lewisbygginguna fyrir asetónítríl og tilgreindu stefnu tvískautsvægisins í sameindinni.

(b) Tilgreindu blönduðu svigrúmin sem kolefnisfrumeindirnar í sameindinni nota til að mynda σ-tengi.

(c) Lýstu atómsvigrúmunum sem mynda π-tengin í sameindinni. Athugaðu að ekki er nauðsynlegt að blanda svigrúm köfnunarefnisfrumeindarinnar.

26. Fyrir sameindina allen, H2C=C=CH2, tilgreindu svigrúmablöndun hverrar kolefnisfrumeindar. Munu vetnisfrumeindirnar vera í sama plani eða í hornréttum plönum?$H_2C=C=CH_2$,

27. Tilgreindu svigrúmablöndun miðjufrumeindarinnar í hverri af eftirfarandi sameindum og jónum sem innihalda fjöltengi:

(a) ClNO (N er miðjufrumeindin)
(b) CS_2
(c) Cl2CO (C er miðjufrumeindin)
(d) Cl2SO (S er miðjufrumeindin)
(e) SO_2F_2 (S is the central atom)
(f) XeO2F2 (Xe er miðjufrumeindin)
(g) $ClOF_2^+$ (Cl is the central atom)

28. Lýstu sameindarúmfræði og svigrúmablöndun N-, P- eða S-frumeindanna í hverju af eftirfarandi efnasamböndum.

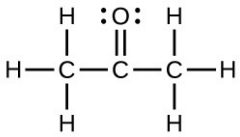
(a) H3PO4, fosfórsýra, notuð í kóladrykki
(b) NH4NO3, ammóníumnítrat, áburður og sprengiefni
(c) S2Cl2, tvíbrennisteinstvíklóríð, notað við vúlkun gúmmís
(d) K 4 [O3 POPO3], kalíumpýrófosfat, innihaldsefni í sumum tannkremum

29. Fyrir hverja af eftirfarandi sameindum skal tilgreina umbeðna svigrúmablöndun og hvort rafeindirnar verði afstaðbundnar eða ekki:

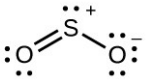
(a) ozone (O_3) central O hybridization
(b) koldíoxíð (CO2), svigrúmablöndun miðju-C
(c) köfnunarefnisdíoxíð (NO2), svigrúmablöndun miðju-N
(d) phosphate ion $\left(PO_4^{3-}\right)$ central P hybridization

30. Fyrir hverja af eftirfarandi byggingum skal ákvarða umbeðna svigrúmablöndun og hvort rafeindirnar verði afstaðbundnar eða ekki:

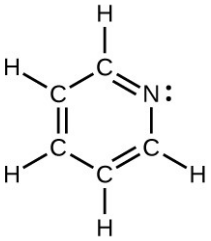
(a) Svigrúmablöndun hvers kolefnis



(b) Svigrúmablöndun brennisteins



(c) Allar frumeindir



31. Teiknaðu svigrúmamynd fyrir kolefni í CO_2 sem sýnir hversu margar rafeindir kolefnisfrumeindarinnar eru í hverju svigrúmi.

8.4 Sameindasvigrúmakenningin

32. Skissaðu dreifingu rafeindaþéttleika í bindandi og andbindandi sameindasvigrúmum sem myndast úr tveimur s-svigrúmum og úr tveimur p-svigrúmum.

33. Hvað eiga eftirfarandi atriði sameiginlegt og hvernig eru þau ólík?

(a) σ-sameindasvigrúm og π-sameindasvigrúm
(b) ψ fyrir atómsvigrúm og ψ fyrir sameindasvigrúm
(c) bindandi svigrúm og andbindandi svigrúm

34. Ef sameindasvigrúm verða til við að fimm atómsvigrúm frá frumeind A og fimm atómsvigrúm frá frumeind B sameinast, hversu mörg sameindasvigrúm myndast þá?

35. Getur sameind með oddatölu rafeinda einhvern tíma verið díamagnetísk? Útskýrðu hvers vegna eða hvers vegna ekki.

36. Getur sameind með sléttri tölu rafeinda einhvern tíma verið paramagnetísk? Útskýrðu hvers vegna eða hvers vegna ekki.

37. Hvers vegna hafa bindandi sameindasvigrúm lægri orku en upprunalegu atómsvigrúmin?

38. Reiknaðu tengistig fyrir jón með þessari rafeindaskipan:

$$\left(\sigma_{2s}\right)^2\left(\sigma_{2s}^*\right)^2\left(\sigma_{2px}\right)^2\left(\pi_{2py},\pi_{2pz}\right)^4\left(\pi_{2py}^*,\pi_{2pz}^*\right)^3$$

39. Útskýrðu hvers vegna rafeind í bindandi sameindasvigrúmi í H_2-sameindinni hefur lægri orku en rafeind í 1s-atómsvigrúmi hvorrar aðskildu vetnisfrumeindarinnar.

40. Spáðu fyrir um rafeindaskipan gildisrafeinda í sameindasvigrúmum fyrir eftirfarandi og tilgreindu hvort um stöðugar eða óstöðugar jónir sé að ræða.

(a) Na_2^{2+}

(b) Mg_2^{2+}

(c) Al_2^{2+}

(d) Si_2^{2+}

(e) P_2^{2+}

(f) S_2^{2+}

(g) F_2^{2+}

(h) Ar_2^{2+}

41. Ákvarðaðu tengistig hvers meðlims í eftirfarandi hópum og ákvarðaðu hvaða meðlimur hvers hóps er talinn hafa sterkasta tengið samkvæmt sameindasvigrúmalíkaninu.

(a) H_2,

$$H_2^+,$$

$$H_2^-$$

(b) O_2,

$$O_2^{2+},$$

$$O_2^{2-}$$

(c) Li_2, Be_2^+, Be_2

(d) F_2,

$$F_2^+,$$

$$F_2^-$$

(e) N_2,

$$N_2^+,$$

$$N_2^-$$

42. Fyrir fyrstu jónunarorku N_2-sameindar, úr hvaða sameindasvigrúmi er rafeindin fjarlægð?

43. Berðu saman atómsvigrúma- og sameindasvigrúmarit til að bera kennsl á þann meðlim hvers af eftirfarandi pörum sem hefur hæstu fyrstu jónunarorkuna (fastbundnustu rafeindina) í gasfasa:

(a) H and H_2
(b) N and N_2
(c) O and O_2
(d) C and C_2
(e) B and B_2

44. Hvaða tvíatóma sameindum úr sama frumefni í lotu 2 er spáð að séu paramagnetísk?

45. Vinur þinn segir þér að 2s-svigrúmið fyrir flúor byrji á mun lægra orkustigi en 2s-svigrúmið fyrir litíum, þannig að σ_2s-sameindasvigrúmið sem myndast í F_2 sé stöðugra en í Li_2. Ertu sammála þessu?

46. Rétt eða rangt: Bór inniheldur $2s^2\ 2p^1$ gildisrafeindir, þannig að aðeins þarf eitt p-svigrúm til að mynda sameindasvigrúm.

47. Hvaða hleðslu þyrfti F_2-sameindin að hafa til að mynda jón með tengistigið 2?

48. Spáðu fyrir um hvort sameindasvigrúmaritið fyrir S_2 myndi sýna s-p-blöndun eða ekki.

49. Útskýrðu hvers vegna N_2^{2+} er díamagnetísk, á meðan O_2^{4+}, sem hefur sama fjölda gildisrafeinda, er paramagnetísk.

$$N_2^{2+}$$

$$O_2^{4+},$$

50. Notaðu sameindasvigrúmaritin til að spá fyrir um tengistig sterkara tengisins í hverju pari:

(a) B_2 or B_2^+
(b) F_2 or F_2^+
(c) O_2 or O_2^{2+}
(d) C_2^+ or C_2^-

9. KAFLI

Gastegundir



Mynd 9.1 Heita loftið inni í þessum loftbelgjum hefur minni eðlismassa en kalda loftið í kring. Þetta skapar uppdrif sem lyftir belgjunum þegar festilínur þeirra eru leystar. (heimild: breytt verk eftir Anthony Quintano)

Yfirlit kaflans

- 9.1 Gasþrýstingur
- 9.2 Tengsl þrýstings, rúmmáls, magns og hitastigs: Kjörgaslögmálið
- 9.3 Hvarffræði gastegunda, blandna og efnahvarfa
- 9.4 Útflæði og sveim gastegunda
- 9.5 Hreyfifræðikenning sameinda
- 9.6 Frávik frá kjörgashegðun

Inngangur

Við erum umlukin lofthjúpnum, sem er haf lofttegunda, og margir eiginleikar lofttegunda eru okkur kunnir úr daglegu lífi. Þegar lofttegundir hitna þenjast þær út; það getur lyft loftbelg á

loft (mynd 9.1) eða valdið því að reiðhjóladekk springi ef það er skilið eftir í sólinni á heitum degi.

Lofttegundir hafa gegnt mikilvægu hlutverki í þróun efnafræðinnar. Á sautjándu og átjándu öld rannsökuðu margir vísindamenn hegðun lofttegunda og settu fram fyrstu stærðfræðilegu lýsingarnar á hegðun efnis.

Í þessum kafla skoðum við tengsl hitastigs, þrýstings, efnismagns og rúmmáls lofttegunda. Við könnum einfalt fræðilegt líkan og notum það til að greina hegðun lofttegunda í tilraunum. Niðurstöður þessarar greiningar sýna okkur takmarkanir líkansins og hvernig hægt er að bæta það.

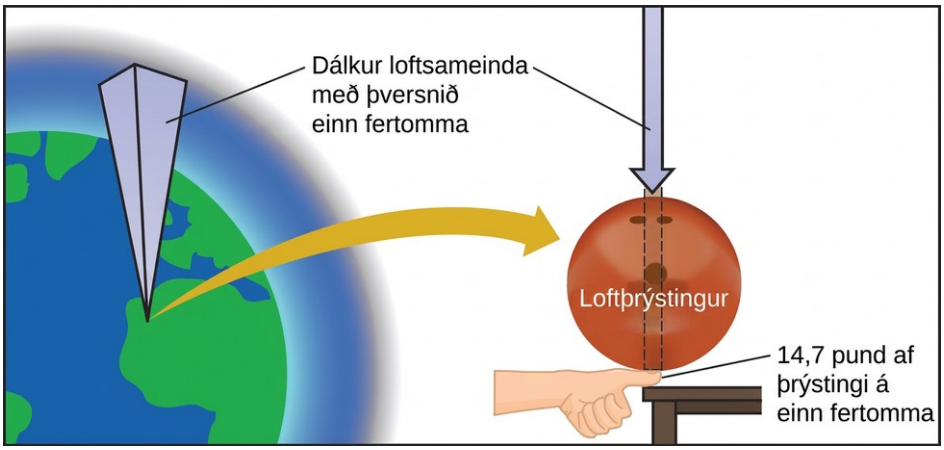
9.1 Gasþrýstingur

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- skilgreina eiginleikann þrýsting
- skilgreina og umreikna á milli mælieininga þrýstings
- lýsa virkni algengra tækja til að mæla gasþrýsting
- reikna þrýsting út frá gögnum úr þrýstimæli

Lofthjúpur jarðar veldur þrýstingi, rétt eins og aðrar lofttegundir. Þótt við tökum venjulega ekki eftir loftþrýstingnum finnum við fyrir þrýstingsbreytingum, til dæmis þegar við fáum hellu fyrir eyrun við flugtak og lendingu eða þegar kafað er í vatni. Gasþrýstingur stafar af kraftinum sem gassameindir beita þegar þær rekast á yfirborð hluta (mynd 9.2). Þótt kraftur hvers áreksturs sé mjög lítill verða árekstrarnir á sérhvert yfirborð af nokkurri stærð svo margir á stuttum tíma að þeir geta valdið miklum þrýstingi. Venjulegur loftþrýstingur er reyndar nógu mikill til að kremja málmílát ef þrýstingur innan í ílátinu vegur honum ekki upp á móti.



Mynd 9.2 Lofthjúpurinn yfir okkur beitir miklum þrýstingi á hluti á yfirborði jarðar. Hann jafngildir um það bil því að keilukúla þrýsti á flöt á stærð við þumalfingursnögl.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Áhrifaríkt sýnidæmi um loftþrýsting má sjá í þessu stutta myndbandi, sem sýnir tankvagn falla saman þegar innri þrýstingur hans er minnkaður.

Hér er stuttlega útskýrð smærri sýnitilraun á þessu fyrirbæri.

Loftþrýstingur stafar af þyngd súlu loftsameinda í lofthjúpnum yfir hlut, eins og til dæmis yfir tankvagninum. Við sjávarmál er þessi þrýstingur um það bil sá sami og fullvaxinn afrískur fíll myndi beita ef hann stæði á dyramottu, eða dæmigerð keilukúla sem hvílir á þumalfingursnöglinni á þér. Þetta kann að virðast gríðarlegur þrýstingur, og það er hann vissulega, en líf á jörðinni hefur þróast við slíkan loftþrýsting. Ef þú lætur raunverulega keilukúlu hvíla á þumalfingursnöglinni á þér er þrýstingurinn sem þú finnur fyrir tvöfalt meiri en venjulegur þrýstingur, og tilfinningin er óþægileg.

Almennt er þrýstingur skilgreindur sem kraftur sem verkar á tiltekið flatarmál: P = F/A. Athugið að þrýstingur er í réttu hlutfalli við kraftinn og í öfugu hlutfalli við flatarmálið. Því má auka þrýsting annaðhvort með því að auka kraftinn eða minnka flatarmálið sem hann verkar á; sömuleiðis má minnka þrýsting með því að minnka kraftinn eða stækka flatarmálið.

$$P = \frac{F}{A}.$$

Beitum þessu hugtaki til að ákvarða hvort veldur meiri þrýstingi á mynd 9.3 — fíllinn eða listskautarinn. Stór afrískur fíll getur vegið 7 tonn og stendur á fjórum fótum, þar sem hver fótur er um 1,5 fet í þvermál (flatarmál fótspors er 250 in²). Þrýstingurinn sem hver fótur veldur er því um 14 lb/in²:

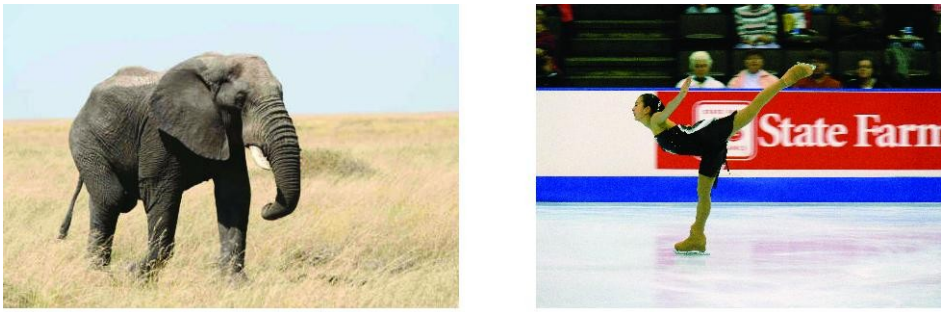
$$\text{pressure per elephant foot} = 14{,}000\,\frac{\text{lb}}{\text{elephant}} \times \frac{1\ \text{elephant}}{4\ \text{feet}} \times \frac{1\ \text{foot}}{250\,\text{in}^2} = 14\,\text{lb/in}^2$$

Listskautarinn vegur um 120 pund og stendur á tveimur skautablöðum þar sem flatarmál hvors blaðs er um 2 in². Þrýstingurinn sem hvort blað veldur er því um 30 lb/in²:

$$\text{pressure per skate blade} = 120\,\frac{\text{lb}}{\text{skater}} \times \frac{1\ \text{skater}}{2\ \text{blades}} \times \frac{1\ \text{blade}}{2\,\text{in}^2} = 30\,\text{lb/in}^2$$

Þótt fíllinn sé meira en hundrað sinnum þyngri en skautarinn veldur hann minna en helmingi þrýstingsins. Ef skautarinn fer hins vegar úr skautunum og stendur berfættur (eða í venjulegum skóm) á ísnum minnkar þrýstingurinn verulega, því þá dreifist þyngdin á stærra flatarmál:

$$\text{pressure per human foot} = 120\,\frac{\text{lb}}{\text{skater}} \times \frac{1\ \text{skater}}{2\ \text{feet}} \times \frac{1\ \text{foot}}{30\,\text{in}^2} = 2\,\text{lb/in}^2$$



(a) (b)

Mynd 9.3 Þótt þyngd fílsins (a) sé mikil og skapi mikinn kraft á jörðina beitir listskautarinn (b) mun meiri þrýstingi á ísinn vegna þess hve yfirborðsflatarmál skautanna er lítið. (ljósmynd a: breytt verk eftir Guido da Rozze; ljósmynd b: breytt verk eftir Ryosuke Yagi)

SI-eining þrýstings er paskal (Pa), þar sem 1 Pa = 1 N/m² og N stendur fyrir njúton, mælieiningu krafts sem er skilgreind sem 1 kg m/s². Eitt paskal er lítill þrýstingur og því er oft hentugra að nota einingarnar kílópaskal (1 kPa = 1.000 Pa) eða bar (1 bar = 100.000 Pa). Í Bandaríkjunum er þrýstingur oft mældur í pundum krafts á hverja fertommu — pund á fertommu (psi) — til dæmis í bíldekkjum. Einnig má mæla þrýsting í einingunni lofthjúpur (atm), sem upphaflega táknaði meðalloftþrýsting við sjávarmál á svipaðri breiddargráðu og París (45°). Tafla 9.1 sýnir þessar og nokkrar aðrar algengar mælieiningar þrýstings.

Mælieiningar þrýstings

Unit Name and Abbreviation	Definition or Relation to Other Unit
paskal (Pa)	1 Pa = 1 N/m^2 recommended IUPAC unit
kilopascal (kPa)	1 kPa = 1000 Pa
pounds per square inch (psi)	air pressure at sea level is ~14.7 psi
loftjúpur (atm)	1 atm = 101,325 Pa = 760 torr air pressure at sea level is ~1 atm
bar (bar, or b)	1 bar = 100,000 Pa (exactly) commonly used in meteorology
millibar (mbar, or mb)	1000 mbar = 1 bar
inches of mercury (in. Hg)	1 in. Hg = 3386 Pa notað í flugiðnaði og einnig í sumum veðurfréttum
torr	$1\ \text{torr} = \frac{1}{760}\ \text{atm}$ nefnt eftir Evangelista Torricelli, uppfinningamanni loftvogarinnar
millimeters of mercury (mm Hg)	1 mm Hg ~1 torr

töflu 9.1

DÆMI

Umreikningur þrýstieininga

Bandaríska veðurstofan (National Weather Service) gefur upp þrýsting bæði í tommum kvikasilfurs (in. Hg) og millibörum. Umreiknið þrýstinginn 29,2 in. Hg í:

(a) torr

(b) atm

(c) kPa

(d) mbar

Lausn

Hér er um að ræða umreikning eininga. Sambandið milli mismunandi þrýstieininga er gefið í

(a)

$$29.2\,\text{in Hg} \times \frac{25.4\,\text{mm}}{1\,\text{in}} \times \frac{1\ \text{torr}}{1\,\text{mm Hg}} = 742\ \text{torr}$$

(b)

$$742\,\text{torr} \times \frac{1\ \text{atm}}{760\,\text{torr}} = 0.976\ \text{atm}$$

(c)

$$742\,\text{torr} \times \frac{101.325\ \text{kPa}}{760\,\text{torr}} = 98.9\ \text{kPa}$$

(d)

$$98.9\,\text{kPa} \times \frac{1000\,\text{Pa}}{1\,\text{kPa}} \times \frac{1\,\text{bar}}{100\,,000\,\text{Pa}} \times \frac{1000\ \text{mbar}}{1\,\text{bar}} = 989\ \text{mbar}$$

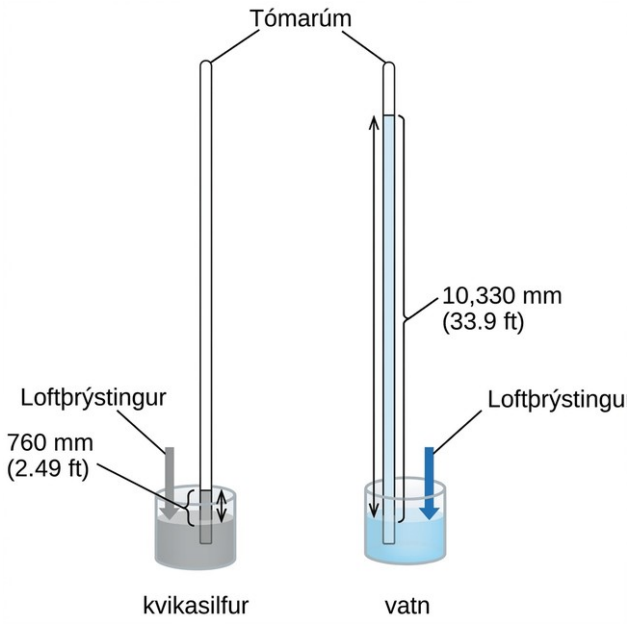
Prófaðu þig

Dæmigerður loftþrýstingur í Kansas City er 740 torr. Hver er þessi þrýstingur í lofthjúpum, í millimetrum kvikasilfurs, í kílópaskölum og í börum?

SVAR:

0,974 atm; 740 mm Hg; 98,7 kPa; 0,987 bar

Við getum mælt loftþrýsting — kraftinn sem lofthjúpurinn beitir á yfirborð jarðar — með loftvog (mynd 9.4). Loftvog er glerpípa sem er lokuð í öðrum endanum, fyllt af órokgjörnum vökva eins og kvikasilfri og síðan hvolft og sökkt í ílát með sama vökva. Lofthjúpurinn beitir þrýstingi á vökvann utan pípunnar, vökvasúlan beitir þrýstingi innan hennar og þrýstingurinn við yfirborð vökvans er sá sami innan og utan pípunnar. Hæð vökvans í pípunni er því í réttu hlutfalli við þrýstinginn sem lofthjúpurinn beitir.



Mynd 9.4 Í loftvog er hæð vökvasúlunnar, h, notuð sem mælikvarði á loftþrýsting. Þegar kvikasilfur með mikinn eðlismassa (til vinstri) er notað má smíða loftvog af hæfilegri stærð, en ef vatn (til hægri) væri notað þyrfti loftvogin að vera yfir 30 fet á hæð.

Ef vökvinn er vatn heldur venjulegur loftþrýstingur uppi vatnssúlu sem er yfir 10 metra á hæð, sem er frekar óhentugt þegar smíða á loftvog og lesa af henni. Þar sem eðlismassi kvikasilfurs (Hg) er um 13,6 sinnum meiri en eðlismassi vatns þarf kvikasilfursloftvog aðeins að vera 1/13,6 af hæð vatnsloftvogar — mun hentugri stærð. Staðalloftþrýstingurinn 1 atm við sjávarmál (101.325 Pa) samsvarar kvikasilfursúlu sem er um 760 mm (29,92 tommur) á hæð. Upphaflega átti torr að vera mælieining sem jafngilti einum millimetra af kvikasilfri, en það jafngildir því ekki lengur nákvæmlega. Þrýstingurinn sem vökvi beitir vegna þyngdaraflsins nefnist vökvaþrýstingur, p:$\frac{1}{13.6}$

$$p = h \rho g$$

þar sem h er hæð vökvans, ρ (lítill gríski bókstafurinn ró) er eðlismassi vökvans og g er þyngdarhröðun.

DÆMI

Útreikningur á loftþrýstingi

Sýndu útreikninginn sem styður þá fullyrðingu að loftþrýstingur við sjávarmál samsvari þeim þrýstingi sem kvikasilfursúla um 760 mm á hæð beitir. Eðlismassi kvikasilfurs = 13,6 g/cm

Lausn

Vökvaþrýstingurinn er gefinn með p = hρg, þar sem h = 760 mm, ρ = 13,6 g/cm3 og g = 9,81 m/s2. Með því að setja þessi gildi inn í jöfnuna og framkvæma nauðsynlegar

einingabreytingar fáum við gildið sem leitað er að. (Athugið: Við búumst við að fá þrýsting um það bil 101.325 Pa.)

$$101,325\,N/\mathrm{m}^2 = 101,325\frac{\mathrm{kg\cdot m/s}^2}{\mathrm{m}^2} = 101,325\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m\cdot s}^2}$$

$$p = \left(760\ \mathrm{mm}\times\frac{1\ \mathrm{m}}{1000\ \mathrm{mm}}\right)\times\left(\frac{13.6\ \mathrm{g}}{1\,\mathrm{cm}^3}\times\frac{1\ \mathrm{kg}}{1000\ \mathrm{g}}\times\frac{(100\ \mathrm{cm})^3}{(1\ \mathrm{m})^3}\right)\times\left(\frac{9.81\ \mathrm{m}}{1\,\mathrm{s}^2}\right)$$

$$= (0.760\ \mathrm{m})(13,600\,\mathrm{kg/m}^3)(9.81\,\mathrm{m/s}^2) = 1.01\times10^5\,\mathrm{kg/ms}^2 = 1.01\times10^5\,N/\mathrm{m}^2$$

$$= 1.01\times10^5\,\mathrm{Pa}$$

Prófaðu þig

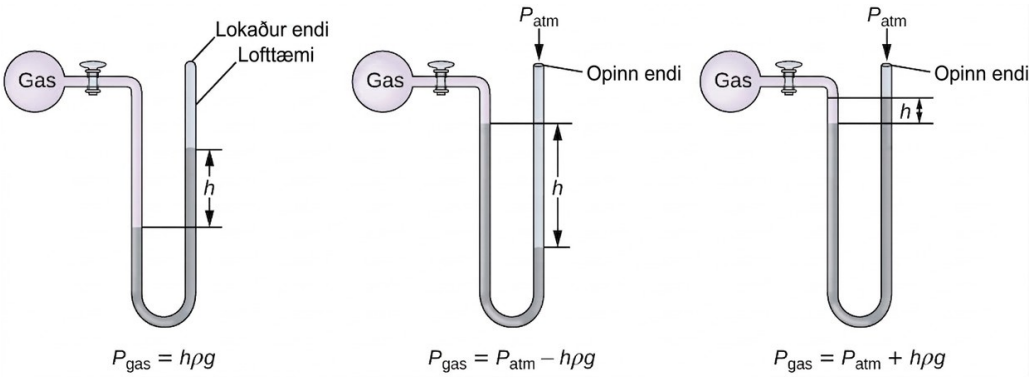
Reiknaðu hæð vatnssúlu við 25 °C sem samsvarar venjulegum loftþrýstingi. Eðlismassi vatns við þetta hitastig er 1,0 g/cm

---

SVAR:

10.3 m

Þrýstimælir er tæki, svipað loftvog, sem nota má til að mæla þrýsting gass sem er lokað inni í íláti. Lokaður þrýstimælir er U-laga rör þar sem annar armurinn er lokaður en hinn tengdur gasinu sem á að mæla, og á milli er órokgjarn vökvi (venjulega kvikasilfur). Eins og í loftvog er fjarlægðin milli vökvayfirborðanna í örmum rörsins (h á myndinni) í réttu hlutfalli við þrýsting gassins í ílátinu. Opinn þrýstimælir (mynd 9.5) er eins og lokaður þrýstimælir, nema annar armur hans er opinn út í andrúmsloftið. Í því tilviki samsvarar fjarlægðin milli vökvayfirborðanna þrýstingsmuninum á gasinu í ílátinu og andrúmsloftinu.



Mynd 9.5 Nota má þrýstimæli til að mæla þrýsting gass. Hæðarmunur vökvayfirborðanna (h) er mælikvarði á þrýstinginn. Kvikasilfur er venjulega notað vegna þess hve eðlismassi þess er mikill.

DÆMI

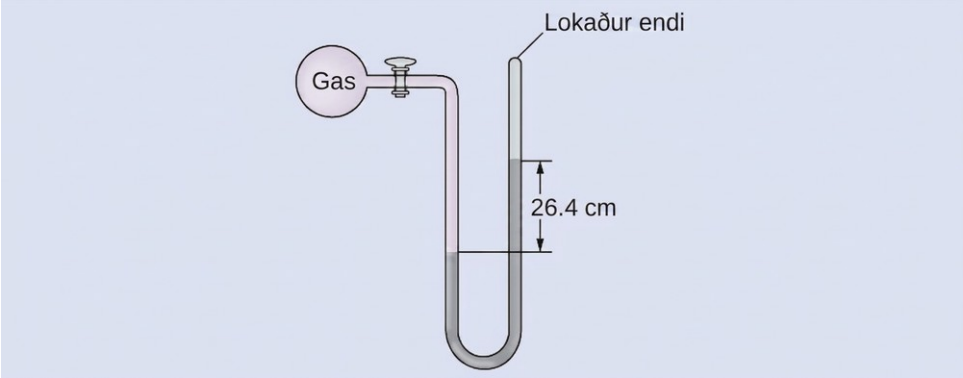
Útreikningur á þrýstingi með lokuðum þrýstimæli

Þrýstingur gassýnis er mældur með lokuðum þrýstimæli, eins og sýnt er hér til hægri. Vökvinn í þrýstimælinum er kvikasilfur. Ákvarðaðu þrýsting gassins í:

(a) torr

(b) Pa

(c) bar



Lausn

Þrýstingur gassins jafngildir kvikasilfursúlu sem er 26,4 cm á hæð. (Þrýstingurinn við neðstu láréttu línuna er jafn báðum megin í rörinu. Vinstra megin stafar þrýstingurinn af gasinu, en hægra megin af 26,4 cm súlu af Hg, eða kvikasilfri.) Nota mætti jöfnuna

(a)

$$26.4\,\text{cm Hg} \times \frac{10\,\text{mm Hg}}{1\,\text{cm Hg}} \times \frac{1\ \text{torr}}{1\,\text{mm Hg}} = 264\ \text{torr}$$

(b)

$$264\,\text{torr} \times \frac{1\,\text{atm}}{760\,\text{torr}} \times \frac{101{,}325\ \text{Pa}}{1\,\text{atm}} = 35{,}200\ \text{Pa}$$

(c)

$$35{,}200\,\text{Pa} \times \frac{1\ \text{bar}}{100{,}000\,\text{Pa}} = 0.352\ \text{bar}$$

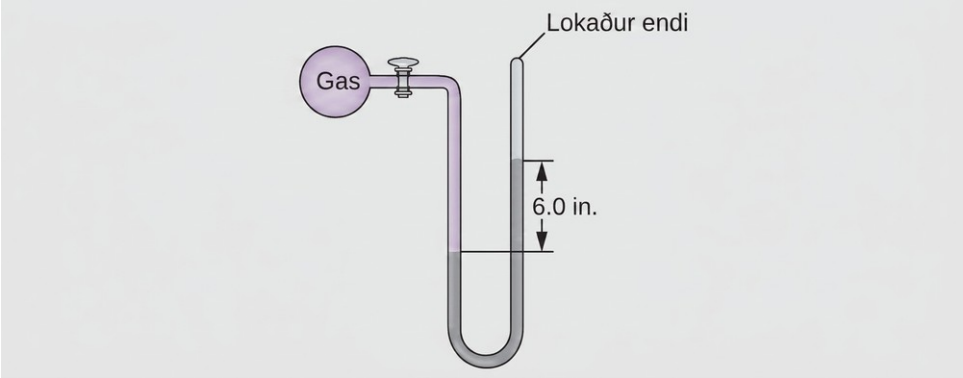
Prófaðu þig

Þrýstingur gassýnis er mældur með lokuðum þrýstimæli. Vökvinn í þrýstimælinum er kvikasilfur. Ákvarðaðu þrýsting gassins í:

(a) torr

(b) Pa

(c) bar



SVAR:

(a) ~150 torr; (b) ~20.000 Pa; (c) ~0,20 bar

DÆMI

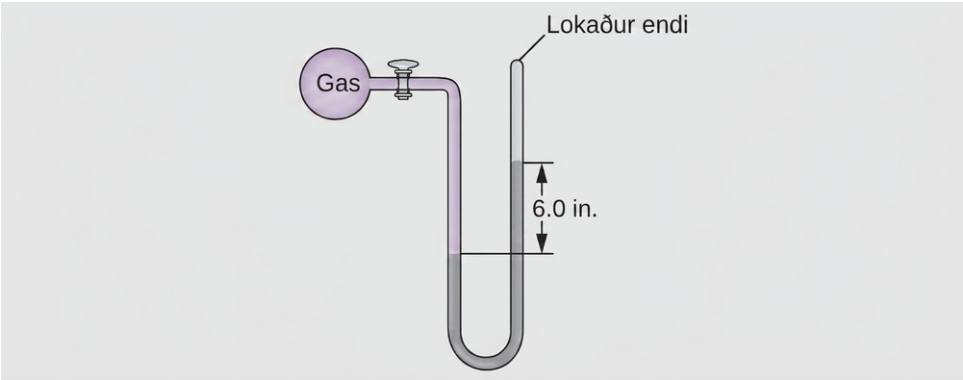
Útreikningur á þrýstingi með opnum þrýstimæli

Þrýstingur gassýnis er mældur við sjávarmál með opnum kvikasilfursþrýstimæli (Hg), eins og sýnt er til hægri. Ákvarðaðu þrýsting gassins í:

(a) mm Hg

(b) atm

(c) kPa



Lausn

Þrýstingur gassins jafngildir vökvaþrýstingnum sem stafar af kvikasilfursúlu í 13,7 cm hæð að viðbættum loftþrýstingi við sjávarmál. (Þrýstingurinn við neðstu láréttu línuna er jafn báðum megin í rörinu. Vinstra megin stafar þrýstingurinn af gasinu en hægra megin af 13,7 cm súlu af Hg auk loftþrýstings.)

(a) Í mm Hg er þetta: 137 mm Hg + 760 mm Hg = 897 mm Hg

(b)

$$897\,\text{mm Hg} \times \frac{1\,\text{atm}}{760\,\text{mm Hg}} = 1.18\,\text{atm}$$

(c)

$$1.18\,\text{atm} \times \frac{101.325\,\text{kPa}}{1\,\text{atm}} = 1.20 \times 10^{2}\,\text{kPa}$$

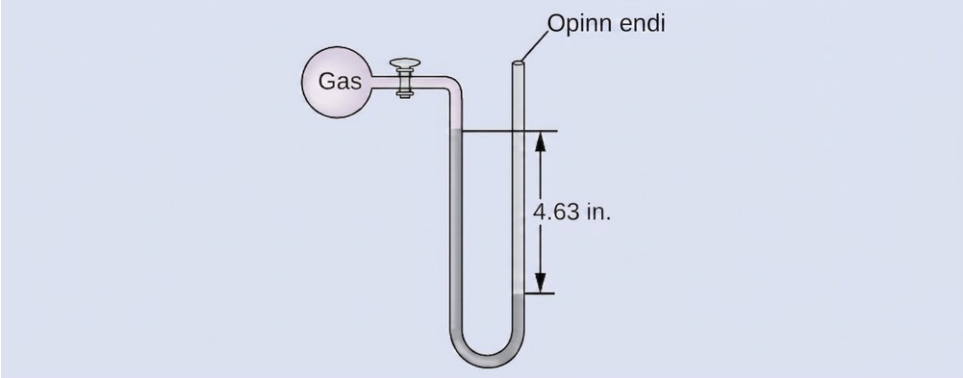
Prófaðu þig

Þrýstingur gassýnis er mældur við sjávarmál með opnum kvikasilfursþrýstimæli, eins og sýnt er til hægri. Ákvarðaðu þrýsting gassins í:

(a) mm Hg

(b) atm

(c) kPa



SVAR:

(a) 642 mm Hg; (b) 0,845 atm; (c) 85,6 kPa

EFNAFRÆÐI Í DAGLEGU LÍFI

Blóðþrýstingsmælingar

Blóðþrýstingur er mældur með tæki sem kallast blóðþrýstingsmælir (gríska orðið sphygmos merkir „púls“). Hann samanstendur af uppblásanlegum armborða sem heftir blóðflæði, þrýstimæli til að mæla þrýstinginn og aðferð til að ákvarða hvenær blóðflæði hefst og hvenær það verður torveldað (mynd 9.6). Frá því að tækið var fundið upp árið 1881 hefur það verið ómissandi í læknisfræði. Til eru margar gerðir blóðþrýstingsmæla: handvirkir mælar sem krefjast hlustunarpípu og eru notaðir af heilbrigðisstarfsfólki, kvikasilfursmælar sem notaðir eru þegar mestrar nákvæmni er krafist, ónákvæmari vélrænir mælar og stafrænir mælar sem nota má með lítilli þjálfun en hafa sínar takmarkanir. Þegar blóðþrýstingsmælir er notaður er armborðinn settur um upphandlegginn og blásinn upp þar til blóðflæði stöðvast alveg; síðan er loftinu hleypt hægt út. Þegar hjartað slær þrýstist blóð um slagæðarnar og veldur

þrýstingsaukningu. Þessi þrýstingur, þegar blóðflæði hefst að nýju, er slagbilsþrýstingur — hæsti þrýstingurinn í hjartahringnum. Þegar þrýstingur armborðans er jafn slagbilsþrýstingi slagæðanna flæðir blóð framhjá borðanum og myndar hljóð sem heyra má með hlustunarpípu. Í kjölfarið kemur þrýstingsfall þegar sleglar hjartans búa sig undir næsta slag. Eftir því sem þrýstingurinn í armborðanum heldur áfram að lækka hættir hljóðið að lokum að heyrast; það er hlébilsþrýstingurinn — lægsti þrýstingurinn (hvíldarfasinn) í hjartahringnum. Blóðþrýstingsgildi úr blóðþrýstingsmæli eru gefin upp í millimetrum kvikasilfurs (mm Hg).



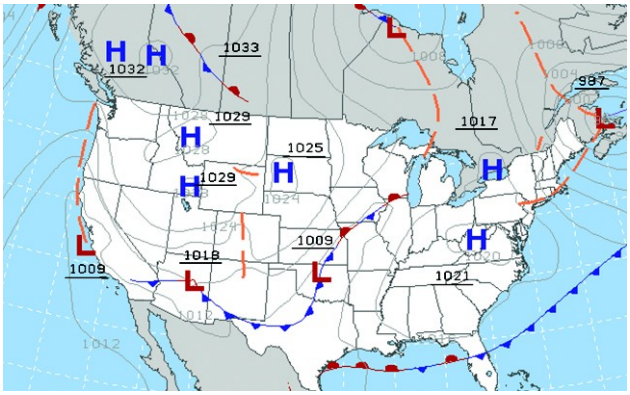
(a) (b)

Mynd 9.6 (a) Heilbrigðisstarfsmaður undirbýr blóðþrýstingsmælingu á sjúklingi með blóðþrýstingsmæli. (b) Dæmigerður blóðþrýstingsmælir notar gúmmíblöðru með loka til að blása upp armborðann og þindarmæli til að mæla þrýstinginn. (ljósmynd a: breytt verk eftir Master Sgt. Jeffrey Allen)

HVERNIG VÍSINDAGREINAR TENGJAST

Veðurfræði, loftslagsfræði og lofthjúpsvísindi

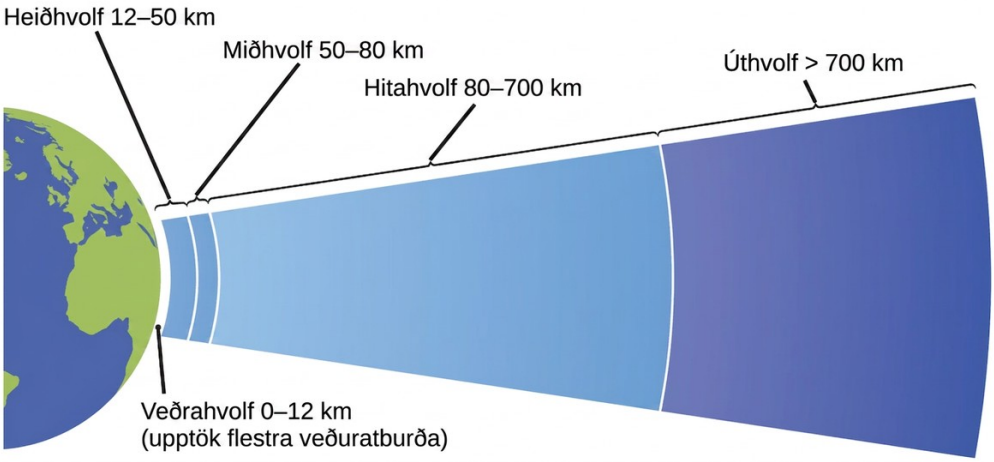
Í gegnum aldirnar hefur fólk fylgst með skýjum, vindum og úrkomu til að greina mynstur og spá fyrir um framtíðina — hvenær best sé að sá og uppskera, hvort óhætt sé að halda til sjós og margt fleira. Nú stöndum við frammi fyrir flóknum áskorunum sem tengjast veðri og lofthjúpi og munu hafa mikil áhrif á siðmenningu okkar og vistkerfin. Nokkrar ólíkar vísindagreinar beita efnafræðilegum lögmálum til að hjálpa okkur að skilja betur veður, lofthjúpinn og loftslag; þetta eru veðurfræði, loftslagsfræði og lofthjúpsvísindi. Veðurfræði er rannsókn á lofthjúpnum, fyrirbærum í honum og áhrifum hans á veður jarðar. Veðurfræðingar leitast við að skilja og spá fyrir um veður til skamms tíma, sem getur bjargað mannslífum og gagnast efnahagslífinu. Veðurspár (mynd 9.7) byggjast á þúsundum mælinga á loftþrýstingi, hitastigi og þess háttar, sem teknar eru saman, settar í líkön og greindar á veðurstofum um allan heim.



Mynd 9.7 Veðurfræðingar nota veðurkort til að lýsa og spá fyrir um veður. Háþrýstisvæði (H) og lágþrýstisvæði (L) hafa mikil áhrif á veður. Gráu línurnar sýna staði með sama þrýsting og nefnast jafnþrýstilínur. (mynd: breytt verk frá Bandarísku haf- og loftslagsstofnuninni, NOAA)

Í veðurfræði myndast lágþrýstisvæði þegar loftþrýstingur við yfirborð jarðar er lægri en í umhverfinu í kring: rakt loft stígur upp, þéttist og myndar ský. Hreyfing raka og lofts við ýmis veðurskil kemur af stað flestum veðuratburðum.

Lofthjúpurinn er lag lofttegunda sem umlykur reikistjörnu. Lofthjúpur jarðar, sem er um 100–125 km þykkur, samanstendur af um 78,1% köfnunarefni og 21,0% súrefni. Honum má skipta frekar í svæðin sem sýnd eru á mynd 9.8: úthvolfið (lengst frá jörðu, > 700 km yfir sjávarmáli), hitahvolfið (80–700 km), miðhvolfið (50–80 km), heiðhvolfið (næstneðsta lag lofthjúpsins, 12–50 km yfir sjávarmáli) og veðrahvolfið (frá yfirborði upp í um tólf kílómetra yfir sjávarmáli, um 80% af massa lofthjúps jarðar og lagið þar sem flestir veðuratburðir eiga upptök sín). Eftir því sem ofar dregur í veðrahvolfið minnkar bæði eðlismassi loftsins og hitastigið.



Mynd 9.8 Lofthjúpur jarðar hefur fimm lög: veðrahvolf, heiðhvolf, miðhvolf, hitahvolf og úthvolf.

Loftslagsfræði er rannsókn á loftslagi, það er meðalveðurfari yfir löng tímabil, með gögnum um lofthjúpinn. Loftslagsfræðingar rannsaka þó mynstur og áhrif sem birtast yfir áratugi, aldir og árþúsundir fremur en á styttri tímabilum, eins og klukkustundum, dögum og vikum,

líkt og veðurfræðingar gera. Lofthjúpsvísindi eru enn víðtækara svið sem sameinar veðurfræði, loftslagsfræði og aðrar vísindagreinar sem rannsaka lofthjúpinn.

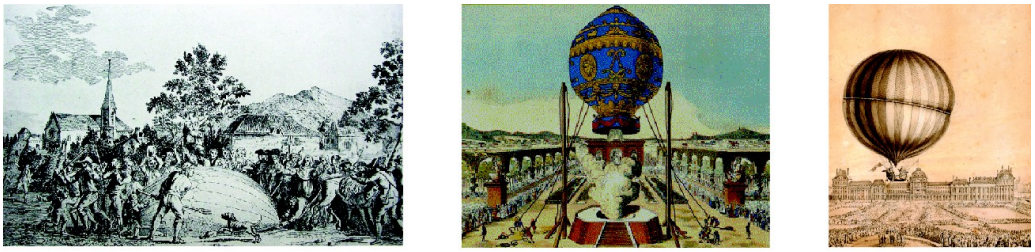
9.2 Tengsl þrýstings, rúmmáls, efnismagns og hitastigs: Kjörgaslögmálið

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- greina stærðfræðileg tengsl milli ýmissa eiginleika lofttegunda
- nota kjörgaslögmálið og tengd gaslögmál til að reikna út ýmsa eiginleika lofttegunda við tiltekin skilyrði

Á sautjándu og einkum átjándu öld settu nokkrir vísindamenn fram tengsl milli stórsæja eðliseiginleika lofttegunda, það er þrýstings, rúmmáls, hitastigs og efnismagns gass. Drifkrafturinn var bæði löngun til að skilja náttúruna og áhugi á að smíða loftbelgi sem hægt væri að fljúga í (mynd 9.9). Þótt mælingar þeirra hafi ekki verið nákvæmar á mælikvarða nútímans tókst þeim að ákvarða stærðfræðileg tengsl milli para þessara breyta, til dæmis þrýstings og hitastigs eða þrýstings og rúmmáls, sem gilda fyrir kjörgas. Kjörgas er fræðilegt líkan sem raungös nálgast við tiltekin skilyrði. Að lokum voru þessi einstöku lögmál sameinuð í eina jöfnu, kjörgaslögmálið, sem tengir saman stærðir lofttegunda og gefur nokkuð nákvæmar niðurstöður við lágan þrýsting og hóflegt hitastig. Við skoðum fyrst mikilvægustu tengslin hvert fyrir sig, af kennslufræðilegum ástæðum ekki alveg í sögulegri röð, og sameinum þau síðan í kjörgaslögmálið.

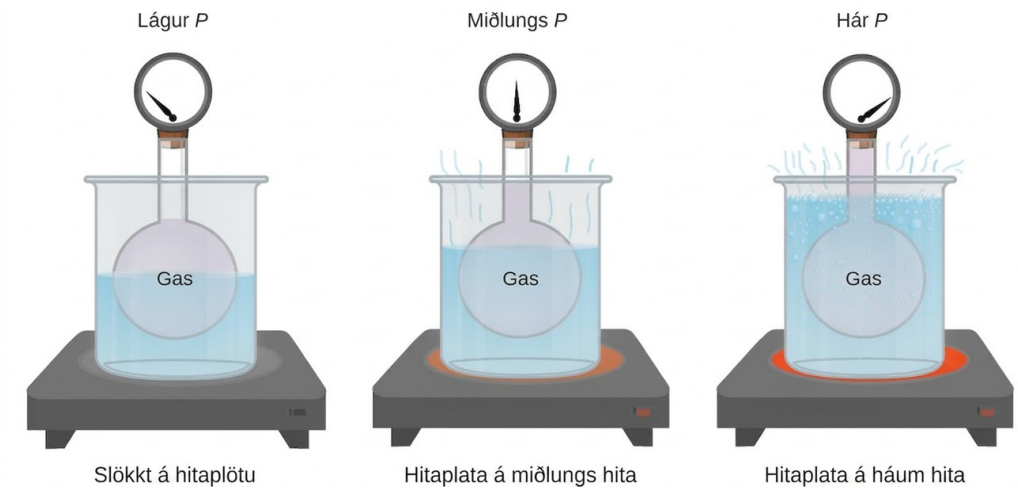


(a) (b) (c)

Mynd 9.9 Árið 1783 átti sér stað fyrsta (a) flug vetnisloftbelgs, (b) mannað flug hitabelgs og (c) mannað flug vetnisloftbelgs. Þegar vetnisloftbelgurinn sem sýndur er í (a) lenti, er sagt að skelfdir þorpsbúar í Gonesse hafi eyðilagt hann með heykvíslum og hnífum. Sagt er að 400.000 manns hafi fylgst með flugtaki þess síðarnefnda í París.

Þrýstingur og hitastig: lögmál Amontons

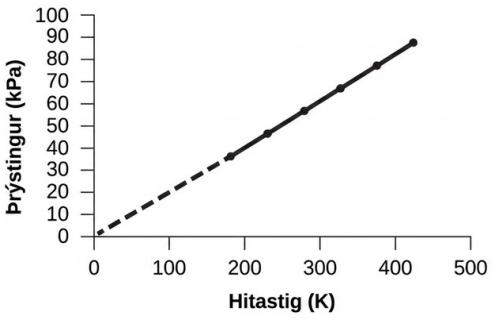
Hugsaðu þér að stíft ílát, tengt þrýstimæli, sé fyllt með gasi og síðan lokað þannig að ekkert gas sleppi út. Ef ílátið er kælt kólnar gasið inni í því líka og þrýstingurinn lækkar. Þar sem ílátið er stíft og vel lokað haldast bæði rúmmál og efnismagn gassins stöðug. Ef kúlan er hituð hitnar gasið inni í henni (mynd 9.10) og þrýstingurinn hækkar.



Mynd 9.10 Áhrif hitastigs á gasþrýsting: Þegar slökkt er á hitaplötunni er þrýstingur gassins í kúlunni tiltölulega lágur. Þegar gasið er hitað eykst þrýstingur þess í kúlunni.

Þetta samband hitastigs og þrýstings sést hjá hvaða gassýni sem er þegar rúmmálið er fast. Dæmi um tilraunagögn fyrir þrýsting og hitastig loftsýnis við slík skilyrði er sýnt á mynd 9.11. Hitastig og þrýstingur reynast vera í línulegu sambandi og ef hitastigið er gefið á kelvinkvarða eru P og T í beinu hlutfalli, aftur að því gefnu að rúmmál og efnismagn gassins haldist föst. Ef hitastigið á kelvinkvarða hækkar um ákveðinn margfaldara hækkar þrýstingur gassins um sama margfaldara.

Hitastig (°C)	Hitastig (K)	Þrýstingur (kPa)
−100	173	36.0
−50	223	46.4
0	273	56.7
50	323	67.1
100	373	77.5
150	423	88.0



Mynd 9.11 Fyrir fast rúmmál og magn af lofti eru þrýstingur og hitastig í beinu hlutfalli, að því tilskildu að hitastigið sé í kelvin. (Ekki er hægt að gera mælingar við lægra hitastig vegna þéttingar gassins.) Þegar þessi lína er framlengd að lægri þrýstingi nær hún þrýstingnum 0 við –273 °C, sem er 0 á kelvinkvarða og lægsta mögulega hitastigið, kallað alkul.

Guillaume Amontons var fyrstur til að staðfesta með tilraunum sambandið milli þrýstings og hitastigs gass (um 1700), og Joseph Louis Gay-Lussac ákvarðaði sambandið með nákvæmari hætti (um 1800). Af þessum sökum er P–T-samband lofttegunda þekkt annaðhvort sem lögmál Amontons eða lögmál Gay-Lussacs. Hvort nafnið sem er notað segir lögmálið að þrýstingur tiltekins efnismagns gass sé í beinu hlutfalli við hitastig þess á kelvinkvarða þegar rúmmálinu er haldið stöðugu. Stærðfræðilega má rita þetta þannig:

$$P \propto T \text{ or } P = \text{constant} \times T \text{ or } P = k \times T$$

þar sem $\propto$ merkir „er í hlutfalli við“ og k er hlutfallsfasti sem fer eftir gerð, efnismagni og rúmmáli gassins.

Fyrir innilokað gas við fast rúmmál er hlutfallið P/T því fasti (þ.e. P/T = k). Ef gasið er upphaflega í ástandi 1 ($P = P_1$ og $T = T_1$) og breytist síðan í ástand 2 ($P = P_2$ og $T = T_2$) gildir $P_1/T_1 = k$ og $P_2/T_2 = k$, sem leiðir til $P_1/T_1 = P_2/T_2$. Þessi jafna er gagnleg í útreikningum á þrýstingi og hitastigi fyrir innilokað gas við fast rúmmál. Athugið að hitastig verður að vera á kelvinkvarða í öllum útreikningum með gaslögmálum; 0 K er lægsta mögulega hitastig og kallast alkul. Einnig má lýsa því hvernig þrýstingur gass breytist með hitastigi á að minnsta kosti þrjá vegu: með gildistöflu, línuriti eða stærðfræðilegri jöfnu.

$$\frac{P}{T}$$

$$\frac{P}{T} = k$$

$$\frac{P_1}{T_1} = k$$

$$\frac{P_2}{T_2} = k\,,$$

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}.$$

DÆMI

Að spá fyrir um breytingu á þrýstingi með hitastigi

Hárspreybrúsi er notaður þar til hann er tómur að undanskildu drifefninu, sem er ísóbútangas.

(a) Á dósinni stendur viðvörunin „Geymist aðeins við hitastig undir 120 °F (48,8 °C). Má ekki brenna.“ Hvers vegna?

(b) Gasið í dósinni er upphaflega við 24 °C og 360 kPa og rúmmál dósarinnar er 350 mL. Ef dósin er skilin eftir í bíl sem nær 50 °C á heitum degi, hver verður þá nýi þrýstingurinn í dósinni?

Lausn

(a) Dósin inniheldur tiltekið magn af ísóbútangasi við fast rúmmál. Ef hitastigið er hækkað með hitun mun þrýstingurinn því aukast í réttu hlutfalli. Hár hiti gæti leitt til mikils þrýstings sem veldur því að dósin springur. (Auk þess er ísóbútan eldfimt, þannig að brennsla gæti valdið sprengingu.)

(b) Við leitum að þrýstingsbreytingu vegna hitastigsbreytingar við fast rúmmál og notum því lögmál Amontons/Gay-Lussacs. Ef P_1 og T_1 eru upphafsgildin, T_2 er hitastigið þar sem þrýstingurinn er óþekktur og P_2 er óþekkti þrýstingurinn, og °C er breytt í K, fæst:

$$\frac{P_1}{T_1}=\frac{P_2}{T_2}\text{ which means that }\frac{360\,\text{kPa}}{297\,\text{K}}=\frac{P_2}{323\,\text{K}}$$

Rearranging and solving gives:

$$P_2=\frac{360\,\text{kPa}\times 323\,\text{K}}{297\,\text{K}}=390\,\text{kPa}$$

Prófaðu þig

Sýni af köfnunarefni, N_2, tekur 45,0 mL rúmmál við 27 °C og 600 torr. Hvaða þrýsting mun það hafa ef það er kælt niður í –73 °C á meðan rúmmálið helst stöðugt?

SVAR:

400 torr

Rúmmál og hitastig: lögmál Charles

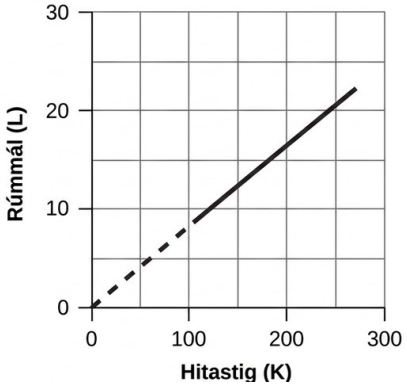
Ef loftbelgur er fylltur með lofti og lokaður inniheldur hann tiltekið efnismagn lofts við loftþrýsting, segjum 1 atm. Ef belgurinn er settur í ísskáp kólnar gasið inni í honum og belgurinn skreppur saman, þótt bæði efnismagn gassins og þrýstingur þess haldist föst. Ef belgurinn er kældur mjög mikið skreppur hann verulega saman og þenst síðan aftur út þegar hann hlýnar.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Þetta myndband sýnir hvernig kæling og hitun gass minnkar eða eykur rúmmál þess.

Þessi dæmi um áhrif hitastigs á rúmmál tiltekins efnismagns af innilokuðu gasi við fastan þrýsting gilda almennt: rúmmálið eykst þegar hitastigið hækkar og minnkar þegar hitastigið lækkar. Gögn um rúmmál og hitastig fyrir 1 móls sýni af metangasi við 1 atm eru sýnd í töflu og á línuriti á mynd 9.12.

Hitastig (°C)	Hitastig (K)	Rúmmál (L)
–3	270	22
–23	250	21
–53	220	18
–162	111	9



Mynd 9.12 Rúmmál og hitastig eru í línulegu sambandi fyrir 1 mól af metangasi við fastan þrýsting sem er 1 atm. Ef hitastigið er í kelvin eru rúmmál og hitastig í beinu hlutfalli. Línan endar við 111 K vegna þess að metan þéttist í vökva við það hitastig. Ef línan er framlengd sker hún upphafspunkt línuritsins, sem táknar alkul.

Samband rúmmáls og hitastigs tiltekins efnismagns gass við fastan þrýsting kallast lögmál Charles, til heiðurs franska vísindamanninum og frumkvöðli í blöðruflugi, Jacques Alexandre César Charles. Lögmál Charles segir að rúmmál tiltekins efnismagns gass sé í beinu hlutfalli við hitastig þess á kelvinkvarða þegar þrýstingi er haldið föstum.

Stærðfræðilega má rita þetta þannig:

$$V \propto T \text{ or } V = \text{constant} \cdot T \text{ or } V = k \cdot T \text{ or } V_1 / T_1 = V_2 / T_2$$

þar sem k er hlutfallsfasti sem fer eftir efnismagni og þrýstingi gassins.

Fyrir innilokað gassýni við fastan þrýsting er V/T fasti (þ.e. hlutfallið er k), og eins og í P–T-sambandinu leiðir þetta til annarrar framsetningar á lögmáli Charles: $V_1/T_1 = V_2/T_2$.

$$\frac{V}{T}$$

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}.$$

DÆMI

Að spá fyrir um breytingu á rúmmáli með hitastigi

Sýni af koldíoxíði, CO_2, tekur 0,300 L rúmmál við 10 °C og 750 torr. Hvaða rúmmál mun gasið hafa við 30 °C og 750 torr?

Lausn

Þar sem við leitum að rúmmálsbreytingu vegna hitastigsbreytingar við fastan þrýsting notum við lögmál Charles. Ef við tökum V_1 og T_1 sem upphafsgildi, T_2 sem hitastigið þar sem rúmmálið er óþekkt og V_2 sem óþekkta rúmmálið, og breytum °C í K, fáum við:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \text{ which means that } \frac{0.300\,\text{L}}{283\,\text{K}} = \frac{V_2}{303\,\text{K}}$$

Rearranging and solving gives:

$$V_2 = \frac{0.300\,\text{L} \times 303\,\text{K}}{283\,\text{K}} = 0.321\,\text{L}$$

Þetta svar samræmist væntingunni út frá lögmáli Charles: hækkun hitastigs gassins úr 283 K í 303 K við fastan þrýsting leiðir til aukins rúmmáls, úr 0,300 L í 0,321 L.

Prófaðu þig

Sýni af súrefni, O_2, tekur 32,2 mL rúmmál við 30 °C og 452 torr. Hvaða rúmmál mun það taka við −70 °C og sama þrýsting?

SVAR:

21.6 mL

DÆMI

Hitastig mælt með rúmmálsbreytingu

Hitastig er stundum mælt með gashitamæli þar sem fylgst er með rúmmálsbreytingu gassins þegar hitastigið breytist við fastan þrýsting. Vetnið í tilteknum vetnisgashitamæli hefur rúmmálið 150,0 cm³ þegar honum er dýft í blöndu af ís og vatni (0,00 °C). Þegar honum er dýft í sjóðandi fljótandi ammoníak er rúmmál vetnisins, við sama þrýsting, 131,7 cm³. Finndu hitastig sjóðandi ammoníaks á kelvin- og Celsíuskvarða.

Lausn

Þegar mælinum er dýft í ísvatnsbað við 0,00 °C (T_1) er rúmmál gassins í hitamælinum 150,0 cm³ (V_1). Þegar honum er dýft í sjóðandi fljótandi ammoníak (T_2) er rúmmál gassins í hitamælinum 131,7 cm³. Samband rúmmáls og hitastigs við fastan þrýsting er gefið með lögmáli Charles:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \text{ which means that } \frac{150.0\,\text{cm}^3}{273.15\,\text{K}} = \frac{131.7\,\text{cm}^3}{T_2}$$

Rearrangement gives

$$T_2 = \frac{131.7\,\text{cm}^3 \times 273.15\,\text{K}}{150.0\,\text{cm}^3} = 239.8\,\text{K}$$

Þegar 273,15 er dregið frá 239,8 K fæst að suðumark ammóníaks á Celsíuskvarða er −33,4 °C.

Prófaðu þig

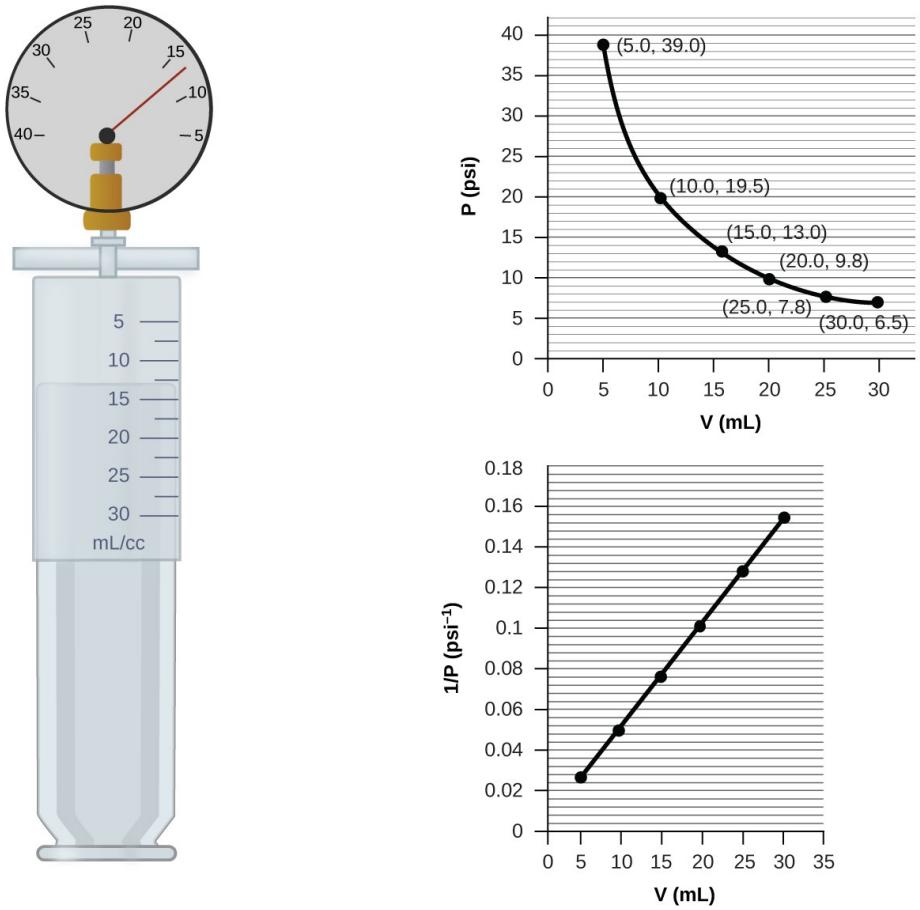
Hvert er rúmmál etansýnis við 467 K og 1,1 atm ef það tekur 405 mL við 298 K og 1,1 atm?

SVAR:

635 mL

Rúmmál og þrýstingur: lögmál Boyles

Ef loftþétt sprauta er fyllt að hluta með lofti inniheldur hún tiltekið efnismagn lofts við fast hitastig, til dæmis 25 °C. Ef stimplinum er ýtt hægt inn og hitastiginu haldið stöðugu þjappast gasið í sprautunni saman í minna rúmmál og þrýstingur þess eykst. Ef stimpillinn er dreginn út eykst rúmmálið og þrýstingurinn minnkar. Þetta dæmi um áhrif rúmmáls á þrýsting tiltekins efnismagns af innilokuðu gasi gildir almennt. Þegar rúmmál innilokaðs gass minnkar eykst þrýstingur þess, og þegar rúmmálið eykst minnkar þrýstingurinn. Ef rúmmálið eykst um ákveðinn margfaldara minnkar þrýstingurinn um sama margfaldara, og öfugt. Gögn um rúmmál og þrýsting fyrir loftsýni við stofuhita eru sýnd á línuriti á mynd 9.13.



Mynd 9.13 Þegar gas tekur minna rúmmál veldur það meiri þrýstingi; þegar það tekur meira rúmmál veldur það minni þrýstingi (að því gefnu að efnismagn gassins og hitastig breytist ekki). Þar sem P og V eru í öfugu hlutfalli er graf af móti V línulegt. $\frac{1}{P}$

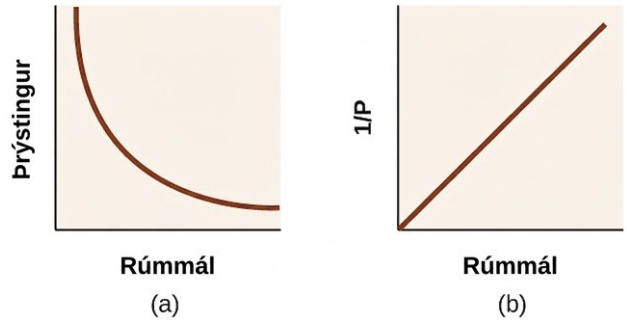
Ólíkt P–T- og V–T-samböndunum eru þrýstingur og rúmmál ekki í beinu hlutfalli hvort við annað. Þess í stað eru P og V í öfugu hlutfalli: aukinn þrýstingur leiðir til minna rúmmáls gassins. Stærðfræðilega má rita þetta þannig:

$$P \propto 1/V \text{ or } P = k \cdot 1/V \text{ or } P \cdot V = k \text{ or } P_1 V_1 = P_2 V_2$$

þar sem k er fasti. Myndrænt birtist þetta samband sem bein lína þegar andhverfa þrýstingsins (1/P) er teiknuð á móti rúmmálinu (V), eða andhverfa rúmmálsins (1/V) á móti þrýstingnum (P). Erfitt er að lesa nákvæmlega af bognum línuritum við lág eða há gildi breytanna, og einnig er erfiðara að nota þau til að fella fræðilegar jöfnur og stika að tilraunagögnum. Af þessum sökum reyna vísindamenn oft að finna leið til að línuleggja gögn sín. Ef P er teiknað á móti V fæst breiðbogaferill (sjá mynd 9.14).

$$\left(\frac{1}{P}\right)$$

$$\left(\frac{1}{V}\right)$$



Mynd 9.14 Samband þrýstings og rúmmáls er í öfugu hlutfalli. (a) Graf P á móti V er breiðbogi, en (b) graf af móti V er línulegt. $\left(\frac{1}{P}\right)$

Samband rúmmáls og þrýstings tiltekins efnismagns gass við fast hitastig var fyrst birt af enska náttúruspekingnum Robert Boyle fyrir meira en 300 árum. Það er dregið saman í fullyrðingunni sem nú kallast lögmál Boyles: rúmmál tiltekins efnismagns gass við fast hitastig er í öfugu hlutfalli við þrýstinginn sem það er mælt við.

DÆMI

Rúmmál gassýnis

Gassýnið á mynd 9.13 hefur rúmmálið 15,0 mL við þrýstinginn 13,0 psi. Ákvarðaðu þrýsting gassins við rúmmálið 7,5 mL með því að nota:

(a) the *P*-*V* graph in Figure 9.13

(b) the $\frac{1}{P}$ vs. *V* graph in Figure 9.13

(c) jöfnu lögmáls Boyles

Metðu líklega nákvæmni hverrar aðferðar.

Lausn

(a) Áætlun út frá P–V línuritinu gefur gildið P einhvers staðar í kringum 27 psi.

(b) Áætlun út frá línuriti af 1/P á móti V gefur um það bil 26 psi. $\frac{1}{P}$

(c) Samkvæmt lögmáli Boyles er margfeldi þrýstings og rúmmáls (PV) fyrir tiltekið gassýni við fast hitastig alltaf sama gildi. Því gildir $P_1V_1 = k$ og $P_2V_2 = k$, sem þýðir að $P_1V_1 = P_2V_2$.

Ef P_1 og V_1 eru þekktu gildin 13,0 psi og 15,0 mL, P_2 er þrýstingurinn sem leitað er að og V_2 er nýja rúmmálið, fáum við:

$$P_1V_1 = P_2V_2 \text{ or } 13.0\ \text{psi} \times 15.0\ \text{mL} = P_2 \times 7.5\ \text{mL}$$

Leyst:

$$P_2 = \frac{13.0\ \text{psi} \times 15.0\ \text{mL}}{7.5\ \text{mL}} = 26\ \text{psi}$$

Erfiðara reyndist að áætla nákvæmlega af P–V-línuritinu og því er (a) líklega ónákvæmari en (b) eða (c). Útreikningurinn verður eins nákvæmur og jafnan og mælingarnar leyfa.

Prófaðu þig

Gassýnið á mynd 9.13 hefur rúmmálið 30,0 mL við þrýstinginn 6,5 psi. Ákvarðaðu rúmmál gassins við þrýstinginn 11,0 psi með því að nota:

(a) the *P*-*V* graph in Figure 9.13

(b) the $\frac{1}{P}$ vs. *V* graph in Figure 9.13

(c) jöfnu lögmáls Boyles

Metðu líklega nákvæmni hverrar aðferðar.

SVAR:

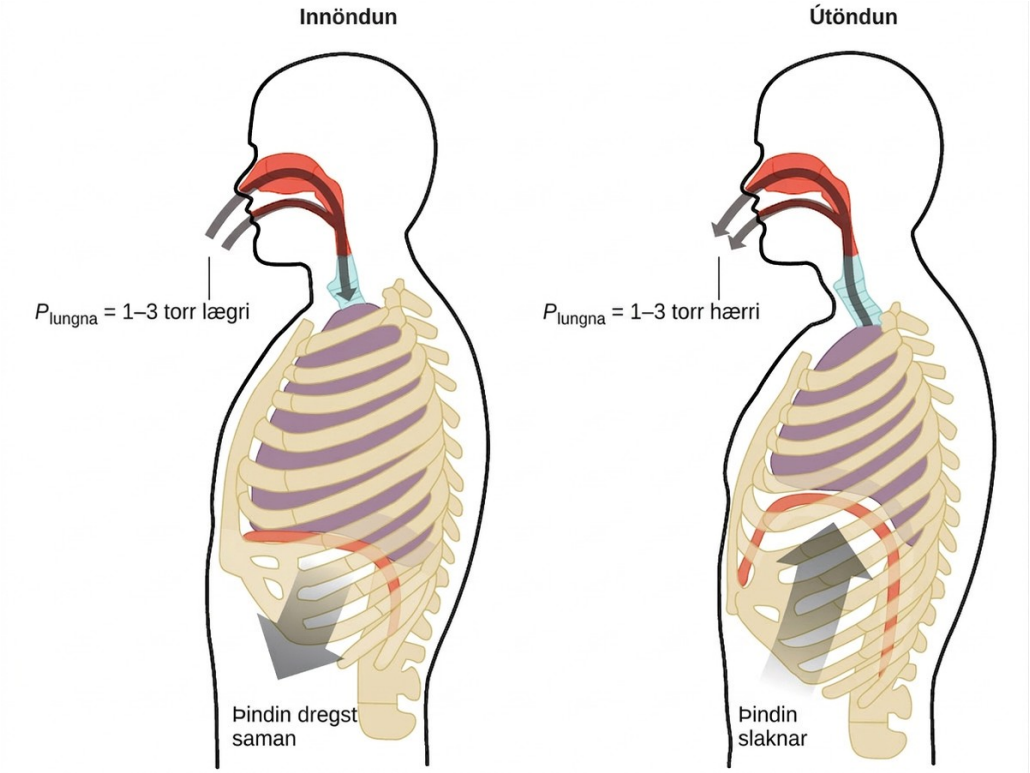
(a) um 17–18 mL; (b) ~18 mL; (c) 17,7 mL; erfiðara reyndist að áætla nákvæmlega af P–V-línuritinu og því er (a) líklega ónákvæmari en (b); útreikningurinn verður eins nákvæmur og jafnan og mælingarnar leyfa

---

EFNAFRÆÐI Í DAGLEGU LÍFI

Öndun og lögmál Boyles

Hvað gerirðu um það bil 20 sinnum á mínútu alla ævi, án hlés og oft án þess að taka eftir því? Svarið er auðvitað öndun. Hvernig virkar hún? Í ljós kemur að gaslögmálin eiga hér við. Lungun taka inn gas sem líkaminn þarfnast (súrefni) og losa sig við úrgangsgas (koldíoxíð). Lungun eru gerð úr svampkenndum, teygjanlegum vef sem þenst út og dregst saman við öndun. Þegar þú andar að þér dragast þindin og millirifjavöðvarnir saman, brjóstholið stækkar og rúmmál lungnanna eykst. Rúmmálsaukningin veldur þrýstingslækkun (lögmál Boyles), svo loft flæðir inn í lungun, frá hærri þrýstingi til lægri. Þegar þú andar frá þér snýst ferlið við: þindin og millirifjavöðvarnir slakna, brjóstholið dregst saman og rúmmál lungnanna minnkar. Þá eykst þrýstingurinn, aftur samkvæmt lögmáli Boyles, og loft flæðir út úr lungunum, frá hærri þrýstingi til lægri. Síðan andarðu aftur að þér og frá þér og endurtekur þessa hringrás lögmáls Boyles það sem eftir er ævinnar (mynd 9.15).



Mynd 9.15 Öndun á sér stað vegna þess að þegar rúmmál lungnanna stækkar og minnkar skapast lítill þrýstingsmunur milli lungnanna og umhverfisins, sem veldur því að loft dregst inn í og þrýstist út úr lungunum.

Efnismagn gass og rúmmál: lögmál Avogadros

Ítalski vísindamaðurinn Amedeo Avogadro setti fram tilgátu árið 1811 til að skýra hegðun lofttegunda. Hún kvað á um að jöfn rúmmál allra lofttegunda, mæld við sömu skilyrði hitastigs og þrýstings, innihaldi sama fjölda sameinda. Með tímanum studdu margar tilraunaathuganir þetta samband, sem lögmál Avogadros lýsir þannig: fyrir innilokað gas eru rúmmál (V) og efnismagn (n) í beinu hlutfalli ef þrýstingur og hitastig haldast stöðug.

Á jöfnuformi er þetta ritað þannig:

$$V \propto n \quad \text{or} \quad V = k \times n \quad \text{or} \quad \frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2}$$

Einnig er hægt að ákvarða stærðfræðileg sambönd fyrir önnur pör breyta, svo sem P gagnvart n, og n gagnvart T.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Skoðaðu þessa gagnvirku PhET-hermun til að rannsaka tengsl þrýstings, rúmmáls, hitastigs og efnismagns gass. Notaðu hermunina til að kanna hvernig breyting á einni breytu hefur áhrif á aðra þegar hinum breytunum er haldið stöðugum, eins og lýst var í fyrri köflum um gaslögmálin.

Kjörgaslögmálið

Hingað til hefur verið fjallað um fjögur aðskilin lögmál sem tengja saman þrýsting, rúmmál, hitastig og efnismagn gass:

- lögmál Boyles: PV = fasti við fast T og n
- lögmál Amontons: P/T = fasti við fast V og n $\frac{P}{T}$
- lögmál Charles: V/T = fasti við fast P og n $\frac{V}{T}$
- lögmál Avogadros: V/n = fasti við fast P og T $\frac{V}{n}$

Með því að sameina þessi fjögur lögmál fæst kjörgaslögmálið, samband milli þrýstings, rúmmáls, hitastigs og efnismagns gass:

$$PV = nRT$$

þar sem P er þrýstingur gassins, V er rúmmál þess, n er efnismagn gassins, T er hitastig þess á kelvinkvarða og R er fasti sem kallast kjörgasfastinn eða almenni gasfastinn. Einingarnar sem notaðar eru fyrir þrýsting, rúmmál og hitastig ákvarða hvaða gildi gasfastans hentar, eins og víddargreining krefst. Algengustu gildin eru 0,08206 L atm mol^{-1} K^{-1} og 8,314 kPa L mol^{-1} K^{-1}.

Lofttegundir sem kjörgaslögmálið (eða önnur gaslögmál) lýsir nákvæmlega með tilliti til P, V og T eru sagðar sýna kjörhegðun eða nálgast eiginleika kjörgass. Kjörgas er fræðilegt líkan sem hægt er að nota ásamt hreyfifræðikenningu sameinda til að útskýra gaslögmálin á áhrifaríkan hátt, eins og lýst verður síðar í þessum kafla. Þótt allir útreikningar í þessum hluta geri ráð fyrir kjörhegðun er sú forsenda aðeins raunhæf fyrir gös við tiltölulega lágan þrýsting og hátt hitastig. Í lokahluta kaflans verður kynnt breytt gaslögmál sem tekur tillit til frávika frá kjörhegðun sem margar lofttegundir sýna við tiltölulega háan þrýsting og lágt hitastig.

Kjörgasjafnan inniheldur fimm stærðir: gasfastann R og breytilegu eiginleikana P, V, n og T. Ef fjórar þessara stærða eru þekktar má nota kjörgaslögmálið til að reikna þá fimmtu, eins og sýnt er í eftirfarandi sýnidæmum.

DÆMI

Notkun kjörgaslögmálsins

Metan, CH_4, kemur til greina sem valkostur við bensín sem eldsneyti á bíla. Eitt gallon af bensíni mætti leysa af hólmi með 655 g af CH_4. Hvert er rúmmál þessa magns af metani við 25 °C og 745 torr?

Lausn

Við þurfum að umraða PV = nRT til að einangra V: V = nRT/P. $V = \frac{nRT}{P}$

Ef við veljum að nota R = 0,08206 L atm mol⁻¹ K⁻¹ þarf efnismagnið að vera í mólum, hitastigið í kelvin og þrýstingurinn í atm.

Breytt í réttar einingar:

$$n = 655\,\text{g}\,\text{CH}_4 \times \frac{1\,\text{mol}}{16.043\,\text{g}\,\text{CH}_4} = 40.8\,\text{mol}$$

$$T = 25\,^\circ\text{C} + 273 = 298\,\text{K}$$

$$P = 745\,\text{torr} \times \frac{1\,\text{atm}}{760\,\text{torr}} = 0.980\,\text{atm}$$

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(40.8\,\text{mol})(0.08206\,\text{L atm mol}^{-1}\,\text{K}^{-1})(298\,\text{K})}{0.980\,\text{atm}} = 1.02 \times 10^3\,\text{L}$$

Það þyrfti 1020 L (269 gal) af metangasi við um það bil 1 atm þrýsting til að koma í stað 1 gal af bensíni. Því þarf stórt ílát til að geyma nægilegt metan við 1 atm til að koma í stað nokkurra gal af bensíni.

Prófaðu þig

Reiknaðu þrýstinginn í bar fyrir 2520 mól af vetnisgasi sem geymt er við 27 °C í 180 L geymslutanki nútímalegs vetnisbíls.

SVAR:

350 bar

Ef efnismagni kjörgass er haldið stöðugu við tvenns konar aðstæður fæst gagnlegt stærðfræðilegt samband sem kallast sameinaða gaslögmálið: P₁V₁/T₁ = P₂V₂/T₂ með einingunum atm, L og K. Við báðar aðstæður er gildið jafnt margfeldinu n × R, þar sem n er efnismagn gassins og R er gasfastinn.

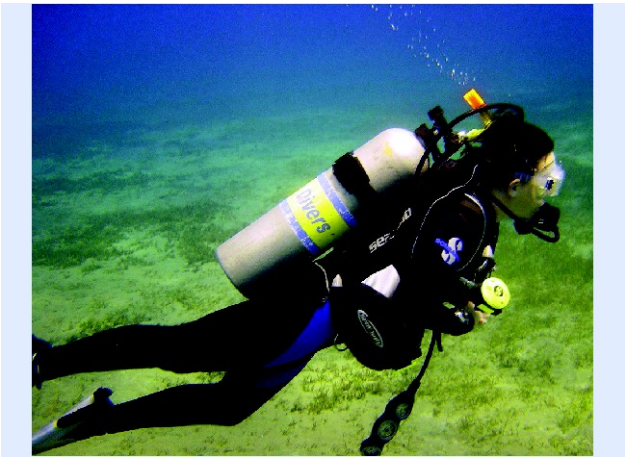
$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

×

DÆMI

Notkun samanlagða gaslögmálsins

Þegar dæmigerður köfunarkútur með rúmmálið 13,2 L er fylltur af lofti er þrýstingurinn í honum 153 atm (mynd 9.16). Ef hitastig vatnsins er 27 °C, hversu marga lítra af lofti mun slíkur kútur veita lungum kafara á um það bil 70 feta dýpi í sjónum þar sem þrýstingurinn er 3,13 atm?



Mynd 9.16 Kafarar nota þrýstiloft til að anda neðansjávar. (innsent efni: breytt verk eftir Mark Goodchild)

Lausn

Látum 1 tákna loftið í köfunarkútnum og 2 tákna loftið í lungunum. Ef við höfum í huga að líkamshitinn (hitastig loftsins í lungunum) er 37 °C, fáum við:

$$\frac{P_1V_1}{T_1}=\frac{P_2V_2}{T_2}\rightarrow\frac{(153\,\text{atm})(13.2\,\text{L})}{(300\,\text{K})}=\frac{(3.13\,\text{atm})(V_2)}{(310\,\text{K})}$$

Solving for V_2:

$$V_2=\frac{(153\,\text{atm})(13.2\,\text{L})(310\,\text{K})}{(300\,\text{K})(3.13\,\text{atm})}=667\,\text{L}$$

(Athugið: Í þessu tiltekna dæmi er forsendan um kjörhegðun gassins ekki mjög raunhæf, þar sem um er að ræða gas við tiltölulega háan þrýsting og lágt hitastig. Þrátt fyrir þessa takmörkun má líta á reiknað rúmmál sem góða nálgun.)

Prófaðu þig

Sýni af ammoníaki tekur 0,250 L rúmmál við rannsóknarstofuaðstæður þar sem hitastigið er 27 °C og þrýstingurinn 0,850 atm. Finndu rúmmál þessa sýnis við 0 °C og 1,00 atm.

SVAR:

0.193 L

EFNAFRÆÐI Í DAGLEGU LÍFI

Samhengi dýpis og þrýstings í köfun

Hvort sem kafað er við Kóralrifið mikla í Ástralíu (sýnt á mynd 9.17) eða í Karíbahafinu þurfa kafarar að skilja hvernig þrýstingur hefur áhrif á ýmis atriði sem varða þægindi þeirra og öryggi.



Mynd 9.17 Kafarar, hvort sem er við Kóralrifið mikla eða í Karíbahafinu, verða að vera meðvitaðir um flot, þrýstijöfnun og þann tíma sem þeir verja neðansjávar, til að forðast þá áhættu sem fylgir þrýstingsgösum í líkamanum. (innsent efni: Kyle Taylor)

Þrýstingur eykst með dýpi sjávar og breytingin er hröðust þegar kafarar nálgast yfirborðið. Þrýstingurinn sem kafari finnur fyrir er summa alls þrýstingsins fyrir ofan hann, frá vatninu og loftinu. Flestar þrýstimælingar eru gefnar upp í lofthjúps-einingum (atm), sem kafarar kalla „algildan þrýsting“ eða ATA: hver 33 fet af sjó jafngilda 1 ATA þrýstingi til viðbótar við þann 1 ATA þrýsting sem andrúmsloftið veldur við sjávarmál. Þegar kafari fer niður veldur aukinn þrýstingur því að loftrými í eyrum og lungum dragast saman. Á uppleið veldur minnkandi þrýstingur því að þessi loftrými þenjast út, sem getur sprengt hljóðhimnur eða lungu. Kafarar verða því að þrýstijafna á niðurleið, bæði með eðlilegri öndun og með því að bæta lofti í grímuna með útöndun um nefið eða í eyru og kinnholur með þrýstijöfnunaraðferðum. Sama gildir á uppleið: kafarar verða að hleypa lofti úr líkamanum til að viðhalda þrýstijafnvægi. Flot, það er hæfileikinn til að stjórna því hvort kafari sekkur eða flýtur, er stjórnað með flotjafnara (BCD). Ef kafari er á uppleið þenst loftið í flotjafnaranum út vegna lægri þrýstings samkvæmt lögmáli Boyles; þegar þrýstingur á gas minnkar eykst rúmmál þess. Útþensla loftsins eykur flotkraft kafarans og hann byrjar að stíga upp. Kafarinn verður að hleypa lofti úr flotjafnaranum, annars á hann á hættu stjórnlausa uppferð sem gæti sprengt lungun. Á niðurleið veldur aukinn þrýstingur því að loftið í flotjafnaranum dregst saman og kafarinn sekkur mun hraðar. Þá verður kafarinn að bæta lofti í flotjafnarann, annars á hann á hættu stjórnlausa niðurferð og mun meiri þrýsting nær sjávarbotni. Þrýstingurinn hefur einnig áhrif á hversu lengi kafari getur dvalið neðansjávar áður en hann fer upp. Því dýpra sem kafari kafar, því meira þjappast loftið sem hann andar að sér vegna aukins þrýstings: á 33 feta dýpi er þrýstingurinn 2 ATA og loftið þjappast í helming af upprunalegu rúmmáli sínu. Kafarinn notar þá tiltækt loft tvöfalt hraðar en við yfirborðið.

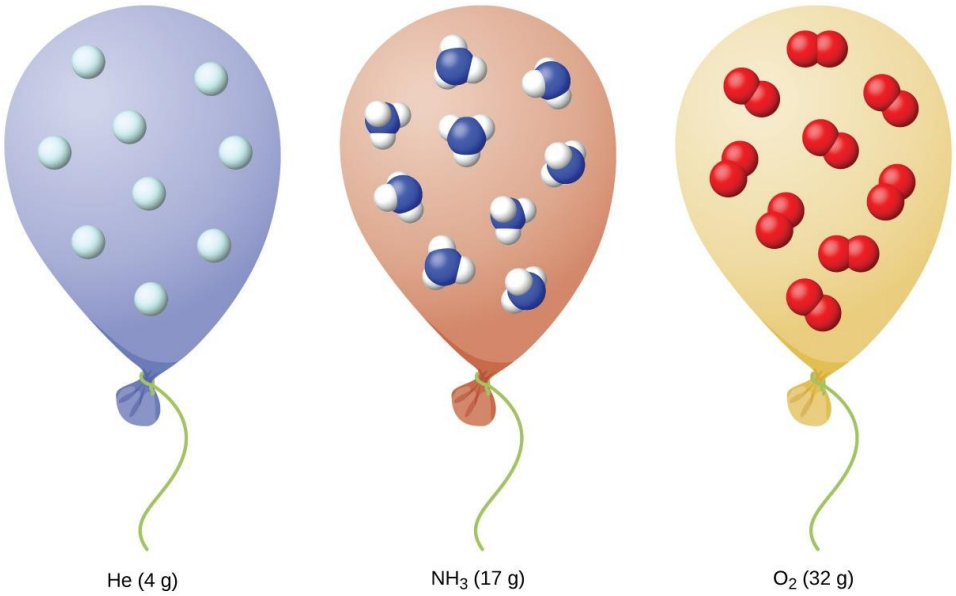
Staðalhiti og staðalþrýstingur

Við höfum séð að rúmmál tiltekins magns af gasi og fjöldi sameinda (móla) í tilteknu rúmmáli gass breytast með þrýstingi og hitastigi. Efnafræðingar miða stundum við staðalhita og staðalþrýsting (STP) þegar þeir gefa upp eiginleika lofttegunda: 273,15 K og 1 atm (101,325

kPa). Við staðalaðstæður hefur eitt mól af kjörgasi rúmmálið um það bil 22,4 L; þetta kallast staðalmólrúmmál (mynd 9.18).

1

IUPAC-skilgreiningin á staðalþrýstingi var breytt úr 1 atm í 1 bar (100 kPa) árið 1982, en eldri skilgreiningin er enn notuð í mörgum heimildum og verður notuð í þessum texta.



Mynd 9.18 Óháð efnafræðilegri gerð tekur eitt mól af gasi, sem hegðar sér sem kjörgas, um það bil 22,4 L rúmmál við staðalaðstæður.

9.3 Efnamagnfræði lofttegunda, gasblandna og efnahvarfa

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- nota kjörgaslögmálið til að reikna út eðlismassa og mólmassa lofttegunda
- framkvæma efnamagnfræðilega útreikninga sem fela í sér lofttegundir
- setja fram lögmál Daltons um hlutþrýstinga og nota það í útreikningum sem varða gasblöndur

Rannsóknir á efnafræðilegri hegðun lofttegunda lögðu að hluta til grunninn að ef til vill mikilvægustu efnafræðibyltingu sögunnar. Franski aðalsmaðurinn_Antoine Lavoisier, sem víða er talinn „faðir nútímaefnafræði“, breytti efnafræði úr eigindlegum vísindum í megindleg vísindi með rannsóknum sínum á lofttegundum. Hann uppgötvaði lögmálið um varðveislu massa, fann hlutverk súrefnis í bruna, ákvarðaði samsetningu andrúmsloftsins, útskýrði öndun með efnahvörfum og margt fleira. Hann var tekinn af lífi í frönsku byltingunni og hálshöggvinn með fallöxi árið 1794. Um dauða hans sagði stærðfræðingurinn og stjörnufræðingurinn Joseph-Louis Lagrange: „Það tók múginn aðeins andartak að fjarlægja

höfuð hans, en heil öld mun ekki duga til að skapa annað eins.“ 2 Stór hluti þeirrar þekkingar sem við höfum á framlagi Lavoisiers er til kominn vegna eiginkonu hans, Marie-Anne Paulze Lavoisier, sem starfaði með honum á rannsóknarstofunni. Hún var lærð listakona og talaði nokkur tungumál reiprennandi. Hún gerði nákvæmar teikningar af búnaðinum á rannsóknarstofu hans og þýddi texta eftir erlenda vísindamenn til að auka þekkingu hans. Eftir aftöku hans átti hún stóran þátt í að gefa út helsta fræðirit Lavoisiers, sem sameinaði mörg hugtök efnafræðinnar og lagði grunninn að mikilvægum frekari rannsóknum.

2

“Quotations by Joseph-Louis Lagrange,” last modified February 2006, accessed February 10, 2015, http://www-history.mcs.st-andrews.ac.uk/Quotations/Lagrange.html

Eins og lýst er í fyrri kafla þessarar bókar getum við leitað til efnamagnfræðinnar til að svara mörgum spurningum sem byrja á „Hversu mikið?“ Sá grunneiginleiki sem skiptir máli við slíka notkun efnamagnfræðinnar er efnismagn, sem venjulega er mælt í mólum (n). Fyrir lofttegundir er hægt að leiða mólfjölda út frá hentugum tilraunamælingum á þrýstingi, hitastigi og rúmmáli. Þess vegna koma þessar mælingar að góðum notum við að meta efnamagnfræði hreinna lofttegunda, gasblandna og efnahvarfa sem fela í sér lofttegundir. Í þessum kafla verður ekki kynnt nýtt efni eða nýjar hugmyndir, heldur verða tekin dæmi um hagnýtingu og leiðir til að tvinna saman hugtök sem þegar hefur verið fjallað um.

Eðlismassi gass og mólmassi

Kjörgaslögmálið, sem lýst er fyrr í þessum kafla, sýnir tengsl milli þrýstings P, rúmmáls V, hitastigs T og efnismagns n. Þetta lögmál er algilt og tengir þessar stærðir á sama hátt óháð efnafræðilegu eðli gassins:

$$PV = nRT$$

Eðlismassi d gass ræðst hins vegar af því hvaða efni er um að ræða. Eins og fram kemur í öðrum kafla þessarar bókar er eðlismassi efnis einkennandi eiginleiki sem hægt er að nota til að bera kennsl á það.

$$d = \frac{m}{V}$$

Með því að umraða kjörgasjöfnunni til að einangra V og setja inn í jöfnuna fyrir eðlismassa fæst

$$d = \frac{mP}{nRT} = \left(\frac{m}{n}\right)\frac{P}{RT}$$

Hlutfallið m / n er skilgreiningin á mólmassa, $\mathscr{M}$:

$$M = \frac{m}{n}$$

Þá má rita eðlismassajöfnuna svona:

$$d = \frac{M\,P}{R\,T}$$

Þetta samband má nota til að reikna eðlismassa þekktra lofttegunda við tiltekin gildi þrýstings og hitastigs, eins og sýnt er í dæmi 9.11.

DÆMI

Mæling á eðlismassa gass

Hver er eðlismassi köfnunarefnisgass við staðalaðstæður (STP)?

Lausn

Mólmassi köfnunarefnisgass, N_2, er 28,01 g/mól. Ef þetta gildi er sett inn í jöfnuna fyrir eðlismassa gass, ásamt staðalhitastigi og staðalþrýstingi, fæst

$$d = \frac{M\,P}{R\,T} = \frac{(28.01\,\text{g/mol})(1.00\,\text{atm})}{(0.0821\,\text{L}\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1})(273\,\text{K})} = 1.25\,\text{g/L}$$

Prófaðu þig

Hver er eðlismassi sameindavetnisgass við 17,0 °C og þrýstinginn 760 torr?

SVAR:

d = 0,0847 g/L

Þegar gas er óþekkt má nota mælingar á massa, þrýstingi, rúmmáli og hitastigi sýnis til að reikna mólmassa þess (sem er gagnlegur eiginleiki til auðkenningar). Með því að sameina kjörgasjöfnuna

$$P\,V = n\,R\,T$$

og skilgreininguna á mólmassa

$$M = \frac{m}{n}$$

fæst eftirfarandi jafna:

$$M = \frac{m\,R\,T}{P\,V}$$

Sýnt er hvernig mólmassi gassins er ákvarðaður með þessari aðferð í dæmi 9.12.

DÆMI

Ákvörðun sameindaformúlu gass út frá mólmassa þess og reynsluformúlu

Sýklóprópan, gas sem eitt sinn var notað með súrefni til svæfingar, samanstendur af 85,7% kolefni og 14,3% vetni miðað við massa. Finndu reynsluformúluna. Ef 1,56 g af sýklóprópani taka 1,00 L rúmmál við 0,984 atm og 50 °C, hver er sameindaformúla sýklóprópans?

Lausn

Ákvarðaðu fyrst reynsluformúlu gassins. Gerðu ráð fyrir 100 g og breyttu prósentuhlutfalli hvers frumefnis í grömm. Ákvarðaðu fjölda móla af kolefni og vetni í 100 g sýni af sýklóprópani. Deildu með minnsta mólafjöldanum til að finna hlutfallið milli mólafjölda kolefnis og vetnis. Í síðasta skrefinu er gengið út frá því að minnsta heiltöluhlutfallið sé reynsluformúlan:

$$85.7\text{ g C} \times \frac{1\text{ mol C}}{12.01\text{ g C}} = 7.136\text{ mol C} \frac{7.136}{7.136} = 1.00\text{ mol C}$$

$$14.3\text{ g H} \times \frac{1\text{ mol H}}{1.01\text{ g H}} = 14.158\text{ mol H} \frac{14.158}{7.136} = 1.98\text{ mol H}$$

Reynsluformúlan er CH_2 [massi reynsluformúlueiningar (EM) = 14,03 g/reynslueining].

Næst eru uppgefin gildi fyrir massa, þrýsting, hitastig og rúmmál notuð til að reikna mólmassa gassins:

$$M = \frac{mRT}{PV} = \frac{(1.56\,\text{g})(0.0821\,\text{L·atm·mol}^{-1}\text{K}^{-1})(323\,\text{K})}{(0.984\,\text{atm})(1.00\,\text{L})} = 42.0\,\text{g/mol}$$

Með því að bera mólmassann saman við massa reynsluformúlueiningarinnar má sjá hversu margar reynsluformúlueiningar mynda eina sameind:

$$\frac{M}{EM} = \frac{42.0\,\text{g/mol}}{14.0\,\text{g/mol}} = 3$$

Sameindaformúlan fæst því út frá reynsluformúlunni með því að margfalda hvern lágvísi hennar með þremur:

$$(CH_2)_3 = C_3H_6$$

Prófaðu þig

Asetýlen, eldsneyti sem notað er í logsuðutæki, samanstendur af 92,3% C og 7,7% H miðað við massa. Finndu reynsluformúluna. Ef 1,10 g af asetýleni taka rúmmálið 1,00 L við 1,15 atm og 59,5 °C, hver er þá sameindaformúla asetýlens?

SVAR:

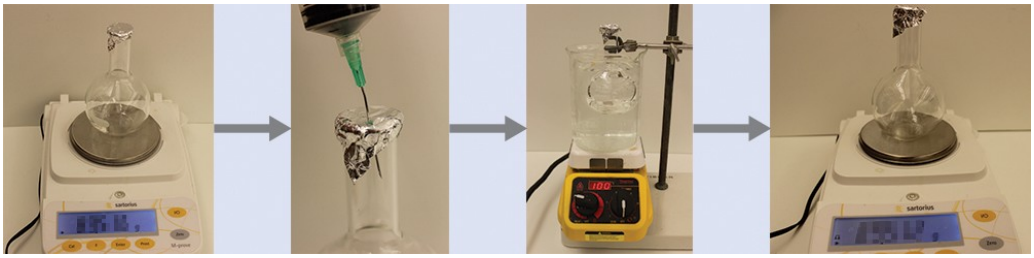
Reynsluformúla: CH; sameindaformúla: C_2H_2

DÆMI

Ákvörðun á mólmassa rokgjarns vökva

Ákvarða má um það bil mólmassa rokgjarns vökva með því að:

1. Hita sýni af vökvanum í flösku með örlitlu gati að ofan, sem breytir vökvanum í gas sem getur sloppið út um gatið
2. Taka flöskuna af hitanum á því augnabliki sem síðasti dropi vökvans verður að gasi, en þá verður flaskan fyllt eingöngu af gassýni við umhverfisþrýsting
3. Loka flöskunni og leyfa gassýninu að þéttast í vökva, og vigta síðan flöskuna til að ákvarða massa sýnisins (sjá mynd 9.19)



Þegar rokgjarni vökvinn í flöskunni er hitaður upp fyrir suðumark sitt breytist hann í gas og rekur loft út úr flöskunni. Við t l ⟶ g, t l ⟶ g, er flaskan fyllt af gasi rokgjarna vökvans við sama þrýsting og andrúmsloftið. Ef flaskan er síðan kæld niður í stofuhita þéttist gasið og hægt er að mæla massa gassins sem fyllti flöskuna og er nú orðið að vökva. (heimild: breytt verk eftir Mark Ott)$t_{l \to g}$,

Með þessari aðferð er safnað sýni af klóróformgasi sem vegur 0,494 g í flösku með rúmmálið 129 cm³ við 99,6 °C, þegar loftþrýstingurinn er 742,1 mm Hg. Hver er um það bil mólmassi klóróforms?

Lausn

Þar sem $\mathcal{M}$ = m/n og n = PV/(RT), fæst $\mathcal{M}$ = mRT/(PV) með því að setja inn og umraða.

$$\mathcal{M} = \frac{m}{n}$$

$$n = \frac{PV}{RT},$$

$$\mathcal{M} = \frac{mRT}{PV},$$

then

$$\mathcal{M} = \frac{mRT}{PV} = \frac{(0.494\ \text{g}) \times 0.08206\ \text{L·atm/mol K} \times 372.8\ \text{K}}{0.976\ \text{atm} \times 0.129\ \text{L}} = 120\ \text{g/mol}.$$

Prófaðu þig

Sýni af fosfór sem vegur $3{,}243 \times 10^{-2}$ g beitir 31,89 kPa þrýstingi í 56,0 mL peru við 550 °C. Hver er mólmassi og sameindaformúla fosfórgufu?×

SVAR:

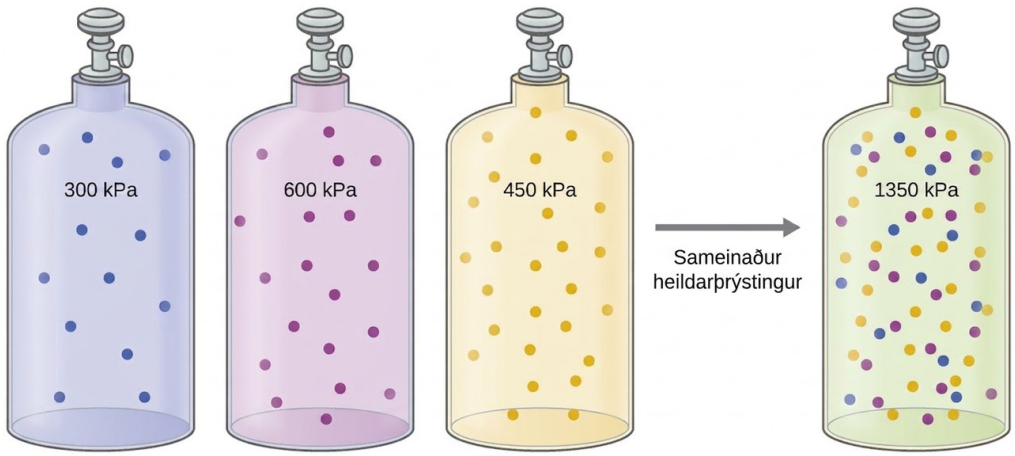
124 g/mol P_4

Þrýstingur gasblöndu: Lögmál Daltons

Hafi einstakar lofttegundir í gasblöndu ekki efnahvarf hver við aðra hafa þær ekki áhrif á þrýsting hver annarrar. Hver og ein lofttegund í blöndu beitir sama þrýstingi og hún myndi gera ef hún væri ein í ílátinu (mynd 9.20). Þrýstingurinn sem hver einstök lofttegund í blöndu beitir kallast hlutþrýstingur hennar. Þessi athugun er tekin saman í lögmáli Daltons um hlutþrýstinga: heildarþrýstingur blöndu kjörgasa er jafn summu hlutþrýstinga þeirra lofttegunda sem mynda blönduna:

$$P_{Total} = P_A + P_B + P_C + \ldots = \Sigma_i P_i$$

Í jöfnunni er P_total heildarþrýstingur gasblöndunnar, P_A er hlutþrýstingur gass A; P_B er hlutþrýstingur gass B; P_C er hlutþrýstingur gass C; og svo framvegis.



Mynd 9.20 Ef gaskútar af sömu stærð sem innihalda lofttegundir við 300 kPa, 450 kPa og 600 kPa þrýsting eru allir sameinaðir í einn gaskút af sömu stærð, er heildarþrýstingur gasblöndunnar 1350 kPa.

Hlutþrýstingur gass A tengist heildarþrýstingi gasblöndunnar í gegnum mólhlutfall þess (X), sem er mælikvarði á samsetningu og skilgreinist sem fjöldi móla af efnisþætti í blöndu deilt með heildarfjölda móla allra efnisþátta:

$$P_A = X_A \times P_{Total} \text{ where } X_A = \frac{n_A}{n_{Total}}$$

þar sem P_A, X_A og n_A eru hlutþrýstingur, mólhlutfall og mólfjöldi gass A, í þessari röð, og n_total er heildarmólfjöldi allra efna í blöndunni.

DÆMI

Þrýstingur gasblöndu

10,0 L ílát inniheldur 2,50 × 10⁻³ mól af H_2, 1,00 × 10⁻³ mól af He og 3,00 × 10⁻⁴ mól af Ne við 35 °C.

×

×

×

(a) Hver er hlutþrýstingur hverrar lofttegundar?

(b) Hver er heildarþrýstingurinn í atm?

Lausn

Lofttegundirnar hegða sér óháð hver annarri og því er hægt að ákvarða hlutþrýsting hverrar lofttegundar út frá kjörgasjöfnunni með því að nota P = nRT/V: $P = \frac{nRT}{V}$

$$P_{H_2} = \frac{(2.50 \times 10^{-3}\,\text{mol})(0.08206\,\text{L atm mol}^{-1}\text{K}^{-1})(308\,\text{K})}{10.0\,\text{L}} = 6.32 \times 10^{-3}\,\text{atm}$$

$$P_{He} = \frac{(1.00 \times 10^{-3}\,\text{mol})(0.08206\,\text{L atm mol}^{-1}\text{K}^{-1})(308\,\text{K})}{10.0\,\text{L}} = 2.53 \times 10^{-3}\,\text{atm}$$

$$P_{Ne} = \frac{(3.00 \times 10^{-4}\,\text{mol})(0.08206\,\text{L atm mol}^{-1}\text{K}^{-1})(308\,\text{K})}{10.0\,\text{L}} = 7.58 \times 10^{-4}\,\text{atm}$$

Heildarþrýstingurinn fæst með því að leggja saman hlutþrýstingana:

$$P_T = P_{H_2} + P_{He} + P_{Ne} = (0.00632 + 0.00253 + 0.00076)\,\text{atm} = 9.61 \times 10^{-3}\,\text{atm}$$

Prófaðu þig

5,73 L flaska við 25 °C inniheldur 0,0388 mól af N_2, 0,147 mól af CO og 0,0803 mól af H_2. Hver er heildarþrýstingurinn í flöskunni í loftþrýstieiningum (atm)?

SVAR:

1,137 atm

Hér er annað dæmi um þetta hugtak, en það fjallar um útreikninga á mólhlutföllum.

DÆMI

Þrýstingur gasblöndu

Gasblanda sem notuð er til svæfingar inniheldur 2,83 mól af súrefni, O_2, og 8,41 mól af nituroxíði, N_2O. Heildarþrýstingur blöndunnar er 192 kPa.

(a) Hver eru mólhlutföll O_2 og N_2O?

(b) Hverjir eru hlutþrýstingar O_2 og N_2O?

Lausn

Mólbrotið er gefið með

$$X_A = \frac{n_A}{n_{Total}}$$

×

For O_2,

$$X_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_{Total}} = \frac{2.83\ \text{mol}}{(2.83 + 8.41)\ \text{mol}} = 0.252$$

and

$$P_{O_2} = X_{O_2} \times P_{Total} = 0.252 \times 192\ \text{kPa} = 48.4\ \text{kPa}$$

For N_2O,

$$X_{N_2O} = \frac{n_{N_2O}}{n_{Total}} = \frac{8.41\ \text{mol}}{(2.83 + 8.41)\ \text{mol}} = 0.748$$

and

$$P_{N_2O} = X_{N_2O} \times P_{Total} = 0.748 \times 192\ \text{kPa} = 144\ \text{kPa}$$

Prófaðu þig

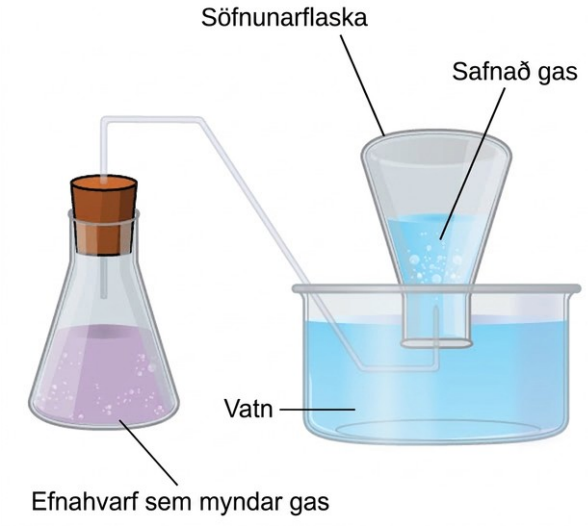
Hver er þrýstingur blöndu af 0,200 g af H_2, 1,00 g af N_2 og 0,820 g af Ar í íláti sem hefur rúmmálið 2,00 L við 20 °C?

SVAR:

1,87 atm

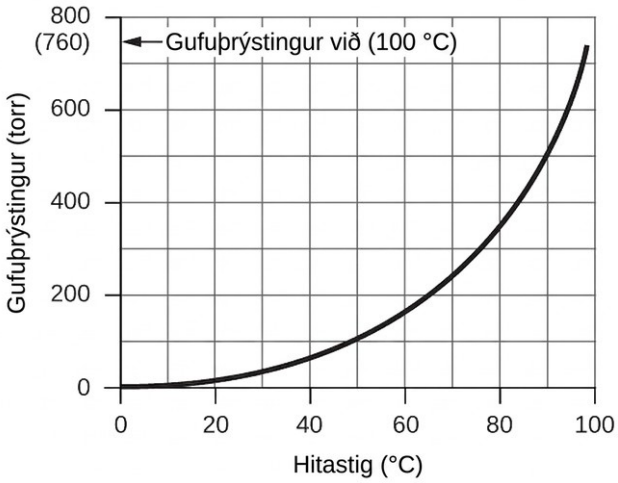
Söfnun lofttegunda yfir vatni

Einföld leið til að safna lofttegundum sem hvarfast ekki við vatn er að fanga þær í flösku sem hefur verið fyllt með vatni og hvolft ofan í ílát með vatni. Hægt er að láta þrýsting gassins í flöskunni verða jafnan loftþrýstingnum utan hennar með því að hækka eða lækka flöskuna. Þegar vatnsyfirborðið er í sömu hæð innan og utan flöskunnar (mynd 9.21) er þrýstingur gassins jafn loftþrýstingnum, sem má mæla með loftvog.



Mynd 9.21 Þegar efnahvarf myndar gas sem safnað er yfir vatni er fangaða gasið blanda af gasinu sem myndaðist í hvarfinu og vatnsgufu. Ef söfnunarflöskunni er komið þannig fyrir að vatnsyfirborðið sé jafnhátt innan og utan hennar verður þrýstingur fangaðrar gasblöndu jafn loftþrýstingnum utan flöskunnar (sjá fyrri umfjöllun um þrýstimæla).

Hins vegar þarf að taka annan þátt með í reikninginn þegar þrýstingur gassins er mældur með þessari aðferð. Vatn gufar upp og yfir sýni af fljótandi vatni er alltaf vatnsgufa. Þegar gasi er safnað yfir vatni mettast það af vatnsgufu og heildarþrýstingur blöndunnar er jafn hlutþrýstingi gassins að viðbættum hlutþrýstingi vatnsgufunnar. Þrýstingur hreina gassins er því jafn heildarþrýstingnum að frádregnum þrýstingi vatnsgufunnar; þetta kallast þrýstingur „þurrs“ gass, það er þrýstingur gassins eins sér, án vatnsgufu. Gufuþrýstingur vatns, það er þrýstingur sem vatnsgufa í jafnvægi við fljótandi vatn í lokuðu íláti beitir, fer eftir hitastigi (mynd 9.22). Nánari upplýsingar um hitastigsháð gufuþrýstings vatns er að finna í töflu 9.2 og fjallað verður nánar um gufuþrýsting í næsta kafla um vökva.



Mynd 9.22 Þetta línurit sýnir gufuþrýsting vatns við sjávarmál sem fall af hitastigi.

Gufuþrýstingur íss og vatns við ýmis hitastig við sjávarmál

Tafla 9.2

Hitastig (°C)	Þrýstingur (torr)	Hitastig (°C)	Þrýstingur (torr)	Hitastig (°C)	Þrýstingur (torr)
–10	1.95	18	15.5	30	31.8
–5	3.0	19	16.5	35	42.2
–2	3.9	20	17.5	40	55.3
0	4.6	21	18.7	50	92.5
2	5.3	22	19.8	60	149.4
4	6.1	23	21.1	70	233.7
6	7.0	24	22.4	80	355.1
8	8.0	25	23.8	90	525.8
10	9.2	26	25.2	95	633.9
12	10.5	27	26.7	99	733.2
14	12.0	28	28.3	100.0	760.0
16	13.6	29	30.0	101.0	787.6

DÆMI

Þrýstingur gass sem safnað er yfir vatni

Ef 0,200 L af argoni er safnað yfir vatni við hitastigið 26 °C og þrýstinginn 750 torr í kerfi eins og því sem sýnt er á mynd 9.21, hver er þá hlutþrýstingur argons?

Lausn

Sýni af súrefni sem safnað er yfir vatni við 29,0 °C hita og 764 torr þrýsting hefur rúmmálið 0,560 L. Hvaða rúmmál hefði þurra súrefnið úr þessu sýni við sömu hita- og þrýstiskilyrði?

$$P_{\mathrm{T}} = P_{\mathrm{Ar}} + P_{\mathrm{H_2O}}$$

Með því að umraða þessari jöfnu til að leysa fyrir þrýsting argons fæst:

$$P_{\mathrm{Ar}} = P_{\mathrm{T}} - P_{\mathrm{H_2O}}$$

Þrýstingur vatnsgufu yfir sýni af fljótandi vatni við 26 °C er 25,2 torr (viðauki E), þannig að:

$$P_{\mathrm{Ar}} = 750\ \mathrm{torr} - 25.2\ \mathrm{torr} = 725\ \mathrm{torr}$$

Prófaðu þig

Sýni af súrefni sem safnað er yfir vatni við 29,0 °C hita og 764 torr þrýsting hefur rúmmálið 0,560 L. Hvaða rúmmál hefði þurra súrefnið úr þessu sýni við sömu hita- og þrýstiskilyrði?

SVAR:

0.537 L

Efnamagnfræði og lofttegundir

Efnamagnfræði lýsir magnbundnum tengslum milli hvarfefna og myndefna í efnahvörfum.

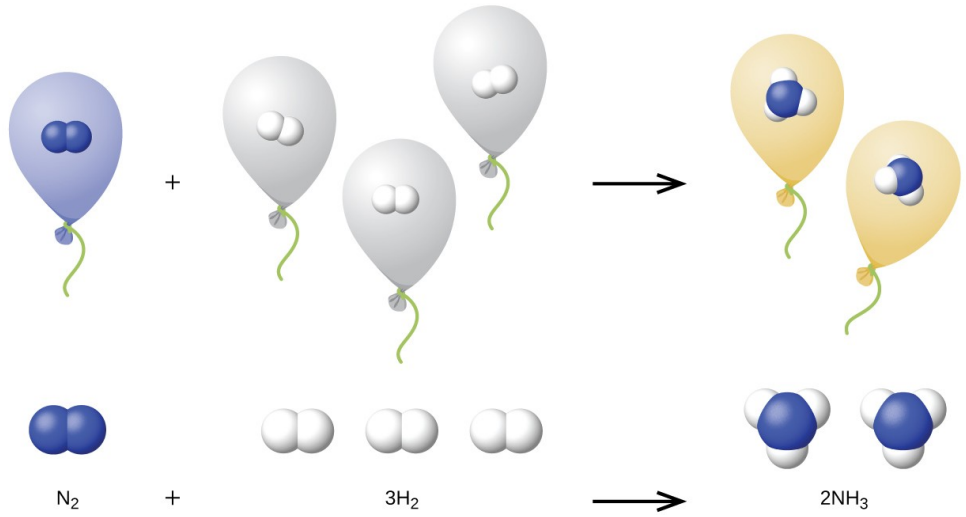
Við höfum áður mælt magn hvarfefna og myndefna með því að nota massa fyrir föst efni og rúmmál ásamt mólstyrk fyrir lausnir. Nú getum við einnig notað rúmmál lofttegunda til að gefa til kynna magn. Ef við þekkjum rúmmál, þrýsting og hitastig lofttegundar getum við notað kjörgasjöfnuna til að reikna út hversu mörg mól af lofttegundinni eru til staðar. Ef við vitum hversu mörg mól af lofttegund eiga í hlut getum við reiknað út rúmmál hennar við hvaða hitastig og þrýsting sem er.

Lögmál Avogadros skoðað að nýju

Stundum getum við nýtt okkur einfaldandi eiginleika í efnamagnfræði lofttegunda sem föst efni og lausnir sýna ekki: Allar lofttegundir sem sýna kjörgashegðun innihalda sama fjölda sameinda í sama rúmmáli (við sama hitastig og þrýsting). Þannig ráðast hlutföll rúmmáls þeirra lofttegunda sem taka þátt í efnahvarfi af stuðlunum í efnajöfnunni, að því tilskildu að rúmmál lofttegundanna sé mælt við sama hitastig og þrýsting.

Við getum útvíkkað lögmál Avogadros, það er að rúmmál lofttegundar sé í beinu hlutfalli við mólfjölda hennar, yfir á efnahvörf með lofttegundum: Lofttegundir sameinast eða hvarfast í ákveðnum og einföldum rúmmálshlutföllum, að því tilskildu að öll rúmmál séu mæld við sama hitastig og þrýsting. Til dæmis hvarfast köfnunarefnis- og vetnisgas og mynda ammoníakgas samkvæmt $N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$. Þá hvarfast tiltekið rúmmál af köfnunarefnisgasi við þrefalt það rúmmál af vetnisgasi og myndar tvöfalt það rúmmál af ammoníakgasi, ef þrýstingur og hitastig haldast stöðug.$\mathrm{N_2}(g) + 3\,\mathrm{H_2}(g) \rightarrow 2\,\mathrm{NH_3}(g)$,

Skýringin á þessu er sýnd á mynd 9.23. Samkvæmt lögmáli Avogadros innihalda jöfn rúmmál af N_2, H_2 og NH_3 á gasformi sama fjölda sameinda við sama hitastig og þrýsting. Þar sem ein sameind af N_2 hvarfast við þrjár sameindir af H_2 og myndar tvær sameindir af NH_3, er nauðsynlegt rúmmál H_2 þrisvar sinnum meira en rúmmál N_2 og rúmmál NH_3 sem myndast er tvisvar sinnum meira en rúmmál N_2.



Mynd 9.23 Eitt rúmmál af N2 hvarfast við þrjú rúmmál af H2 og myndar tvö rúmmál af NH3.

DÆMI

Efnahvörf lofttegunda

Própan, C_3H_8 (g), er notað í gasgrill til að hita upp við eldamennsku. Hvaða rúmmál af O_2 (g) mælt við 25 °C og 760 torr þarf til að hvarfast við 2,7 L af própani mælt við sömu skilyrði hitastigs og þrýstings? Gerið ráð fyrir að própanið brenni að fullu.

Lausn

Hlutfall rúmmála C_3H_8 og O_2 verður jafnt hlutfalli stuðla þeirra í stilltri efnajöfnu fyrir hvarfið:

$$\begin{array}{ccc} C_3H_8(g) + 5O_2(g) & \longrightarrow & 3CO_2(g) + 4H_2O\,(l) \\ 1 \text{ volume} + 5 \text{ volumes} & & 3 \text{ volumes} + 4 \text{ volumes} \end{array}$$

Út frá jöfnunni sjáum við að eitt rúmmál af C_3H_8 mun hvarfast við fimm rúmmál af O_2 :

$$2.7\,\text{L}\,C_3H_8 \times \frac{5\,\text{L}\,O_2}{1\,\text{L}\,C_3H_8} = 13.5\,\text{L}\,O_2$$

Það þarf 13,5 L af O_2 til að hvarfast við 2,7 L af C_3H_8.

Prófaðu þig

Asetýlenkútur fyrir logsuðutæki gefur 9340 L af asetýlengasi, C_2H_2, við 0 °C og 1 atm. Hversu marga súrefniskúta, sem hver gefur $7{,}00 \times 10^3$ L af O_2 við 0 °C og 1 atm, þarf til að brenna asetýleninu?×

$$2\,C_2H_2 + 5\,O_2 \rightarrow 4\,CO_2 + 2\,H_2O$$

SVAR:

3.34 tanks (2.34×10^4 L)

DÆMI

Rúmmál hvarfgasa

Ammóníak er mikilvægur áburður og iðnaðarefni. Gerum ráð fyrir að framleitt hafi verið 683 milljarðar rúmfeta af ammóníakgasi, mælt við 25 °C og 1 atm. Hvaða rúmmál af H_2 (g), mælt við sömu aðstæður, þurfti til að útbúa þetta magn af ammóníaki með hvarfi við N_2 ?

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightarrow 2\,NH_3(g)$$

Lausn

Þar sem jöfn rúmmál af H_2 og NH_3 innihalda jafnmargar sameindir og hverjar þrjár sameindir af H_2 sem hvarfast mynda tvær sameindir af NH_3, verður hlutfall rúmmála H_2 og NH_3 jafnt og 3:2. Tvö rúmmál af NH_3, í þessu tilfelli í einingunni milljarðar ft^3, munu myndast úr þremur rúmmálum af H_2 :

$$683\,\text{billion ft}^3\,NH_3 \times \frac{3\,\text{billion ft}^3\,H_2}{2\,\text{billion ft}^3\,NH_3} = 1.02 \times 10^3\,\text{billion ft}^3\,H_2$$

Framleiðsla á 683 milljörðum ft^3 af NH_3 krafðist 1020 milljarða ft^3 af H_2. (Við 25 °C og 1 atm er þetta rúmmál tenings með brúnarlengd sem er um það bil 1,9 mílur.)

Prófaðu þig

Hvaða rúmmál af O_2(g), mælt við 25 °C og 760 torr, þarf til að hvarfast við 17,0 L af etýleni, C_2H_4(g), mælt við sömu hita- og þrýstiskilyrði? Myndefnin eru CO_2 og vatnsgufa.

SVAR:

51.0 L

DÆMI

Rúmmál myndefnis á gasformi

Hvaða rúmmál af vetni við 27 °C og 723 torr má framleiða með hvarfi 8,88 g af gallíumi við umframmagn af saltsýru?

$$2\,Ga(s) + 6\,HCl(aq) \rightarrow 2\,GaCl_3(aq) + 3\,H_2(g)$$

Lausn

Breytið uppgefnum massa takmarkandi hvarfefnisins, Ga, í mól af mynduðu vetni:

$$8.88\,\text{g Ga} \times \frac{1\,\text{mol Ga}}{69.723\,\text{g Ga}} \times \frac{3\,\text{mol}\,H_2}{2\,\text{mol Ga}} = 0.191\,\text{mol}\,H_2$$

Breytið uppgefnum gildum fyrir hitastig og þrýsting í viðeigandi einingar (K og atm, í þessari röð), og notið síðan mólfjölda vetnisgassins og kjörgasjöfnuna til að reikna út rúmmál gassins:

$$V = \left(\frac{nRT}{P} \right) = \frac{0.191\,\text{mol} \times 0.08206\,\text{L atm mol}^{-1}\text{K}^{-1} \times 300\,\text{K}}{0.951\,\text{atm}} = 4.94\,\text{L}$$

Prófaðu þig

Brennisteinsdíoxíð er milliefni við framleiðslu á brennisteinssýru. Hvaða rúmmál af SO_2 við 343 °C og 1,21 atm myndast við bruna á 1,00 kg af brennisteini í umframmagni af súrefni?

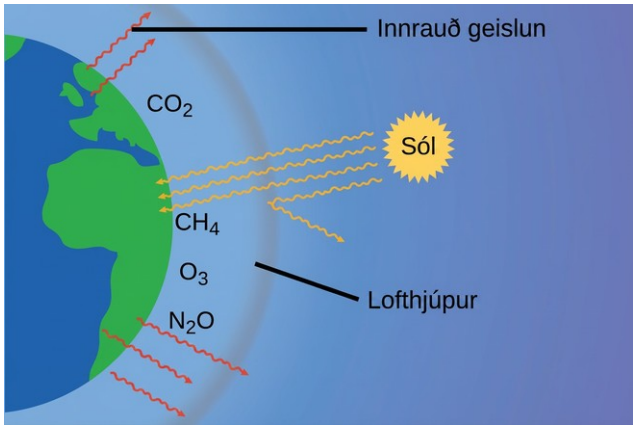
SVAR:

1.30×10^3 L

HVERNIG VÍSINDAGREINAR TENGJAST

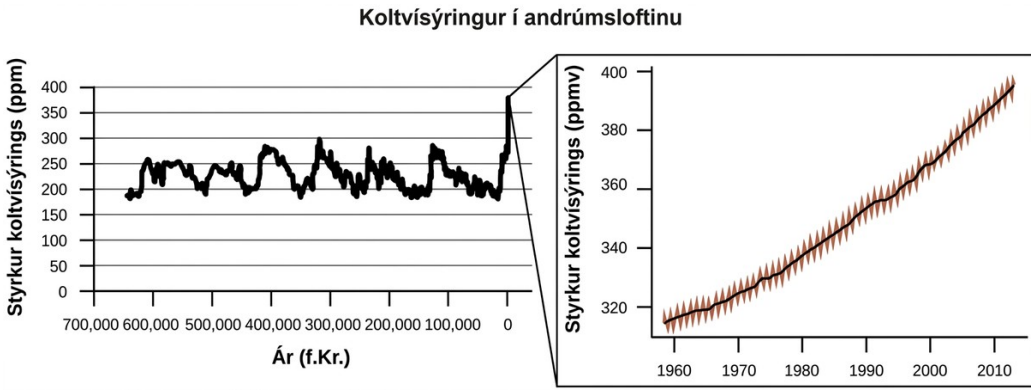
Gróðurhúsalofttegundir og loftslagsbreytingar

Þunnur lofthjúpur jarðar kemur í veg fyrir að jörðin verði íspláneta og gerir hana lífvænlega. Þetta stafar í raun af minna en 0,5% sameinda í loftinu. Af orkunni frá sólinni sem berst til jarðar endurkastast næstum 1/3 aftur út í geiminn, en afgangurinn frásogast í lofthjúpnum og á yfirborði jarðar. Hluti orkunnar sem jörðin gleypir er endurgeislaður sem innrauð geislun (IR) og hluti hennar fer aftur út um lofthjúpinn í geiminn. Stór hluti þessarar innrauðu geislunar frásogast hins vegar af tilteknum lofttegundum í lofthjúpnum, sem halda þannig varma inni í lofthjúpnum. Fyrirbærið kallast gróðurhúsaáhrif. Þessi áhrif halda meðalhita jarðar innan þess bils sem þarf til að viðhalda lífi. Án lofthjúps væri meðalhiti jarðar meira en 30 °C lægri (næstum 60 °F). Helstu gróðurhúsalofttegundirnar eru vatnsgufa, koltvíoxíð, metan og óson. Frá iðnbyltingu hefur mannleg starfsemi aukið styrk gróðurhúsalofttegunda, sem hefur breytt orkujafnvæginu og hefur veruleg áhrif á loftslag jarðar (mynd 9.24).$\frac{1}{3}$



Mynd 9.24 Gróðurhúsalofttegundir loka inni nægilega mikla orku frá sólinni til að gera plánetuna byggilega — þetta kallast gróðurhúsaáhrif. Umsvif manna auka magn gróðurhúsalofttegunda, sem hitar plánetuna og veldur öfgakenndari veðuratburðum.

Sterkar vísbendingar úr mörgum áttum sýna að aukið magn CO_2 í lofthjúpnum er af mannavöldum. Bruni jarðefnaeldsneytis skýrir um 3/4 af nýlegri aukningu CO_2. Áreiðanleg gögn úr ískjörnum sýna að styrkur CO_2 í andrúmsloftinu er hærri en nokkru sinni síðustu 800.000 ár. Aðrar vísbendingar benda til þess að hann gæti verið hærri en nokkru sinni síðustu 20 milljónir ára. Á undanförnum árum hefur styrkur CO_2 aukist úr um 280 ppm fyrir iðnbyltingu í meira en 400 ppm í dag (mynd 9.25).$\frac{3}{4}$



Styrkur CO_2 á síðustu 700.000 árum var venjulega á bilinu 200–300 ppm, en hefur aukist gríðarlega og fordæmalaust á síðustu 50 árum.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Smelltu hér til að horfa á 2 mínútna myndband sem útskýrir gróðurhúsalofttegundir og hlýnun jarðar.

SVIPMYND AF EFNAFRÆÐINGI

Susan Solomon

Lofthjúps- og loftslagsvísindakonan Susan Solomon (mynd 9.26) er höfundur einnar af bókum ársins hjá The New York Times, The Coldest March (2001), var á lista Time yfir 100 áhrifamestu manneskjur heims (2008) og leiddi vinnuhóp Milliríkjanefndar Sameinuðu þjóðanna um loftslagsbreytingar (IPCC), sem hlaut friðarverðlaun Nóbels árið 2007. Hún átti þátt í að ákvarða og skýra myndun ósonholunnar yfir Suðurskautslandinu og hefur skrifað margar mikilvægar greinar um loftslagsbreytingar. Hún hefur hlotið æðstu vísindaviðurkenningar í Bandaríkjunum og Frakklandi, National Medal of Science og Grande Medaille, og er meðlimur í National Academy of Sciences, Royal Society, frönsku vísindaakademíunni og evrópsku vísindaakademíunni. Hún var áður prófessor við University of Colorado en starfar nú við MIT og heldur áfram störfum sínum hjá NOAA.

Fyrir frekari upplýsingar má horfa á þetta myndband um Susan Solomon.



Mynd 9.26 Rannsóknir Susan Solomon beinast að loftslagsbreytingum og hafa skipt sköpum við að ákvarða orsakir ósonagatsins yfir Suðurskautslandinu. (mynd: National Oceanic and Atmospheric Administration)

9.4 Útflæði og sveim lofttegunda

NÁMSMARKMIÐ

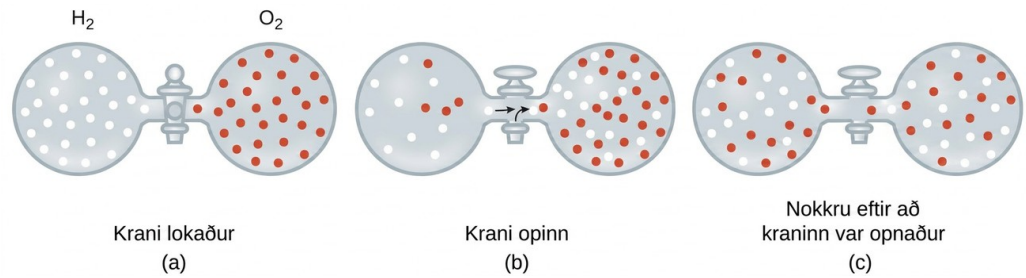
Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- skilgreina og útskýra útflæði og sveim
- setja fram lögmál Grahams og notað það til að reikna út viðeigandi eiginleika lofttegunda

Ef þú hefur einhvern tíma verið í herbergi þegar rjúkandi heit pizza var borin inn hefur þú tekið eftir því að gassameindir geta dreifst hratt um herbergið. Það sést á þægilegum ilminum sem berst fljótt í nefið. Þótt gassameindir ferðist á gríðarlegum hraða, mörg hundruð metra á sekúndu, rekast þær á aðrar gassameindir og fara í margar mismunandi áttir áður en þær ná á áfangastað. Við stofuhita verður gassameind fyrir milljörðum árekstra á sekúndu. Meðalfrjáls leið er meðalvegalengdin sem sameind fer milli árekstra. Hún lengist þegar þrýstingur lækkar og er almennt hundruð sinnum meiri en þvermál gassameindarinnar.

Almennt vitum við að þegar gassýni er sett í einn hluta lokaðs íláts dreifast sameindir þess mjög hratt um allt ílátið. Þetta ferli, þar sem sameindir dreifast um rúm vegna styrkjamunar,

kallast sveim (mynd 9.27). Gasfrumeindirnar eða gassameindirnar eru auðvitað ómeðvitaðar um styrkstigulinn; þær hreyfast einfaldlega af handahófi. Á svæðum með meiri styrk eru fleiri agnir en á svæðum með minni styrk og því verður nettóflutningur efnistegunda frá svæðum með háan styrk til svæða með lágan styrk. Í lokuðu kerfi leiðir sveim að lokum til þess að styrkur gassins verður jafn alls staðar, eins og sýnt er á mynd 9.27. Gasfrumeindirnar og sameindirnar halda áfram að hreyfast, en þar sem styrkur þeirra er sá sami í báðum kúlum er flutningshraðinn milli kúlanna jafn í báðar áttir og enginn nettóflutningur sameinda á sér stað.



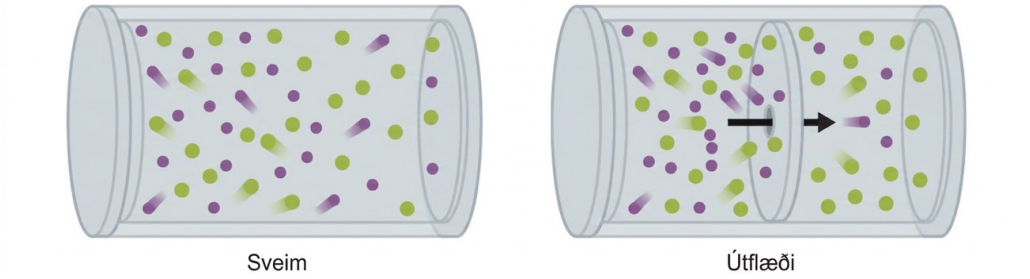
(a) Tvær lofttegundir, H_2 og O_2, eru upphaflega aðskildar. (b) Þegar opnað er fyrir kranann blandast þær saman. Léttari lofttegundin, H_2, fer hraðar í gegnum opið en O_2. Því færast fleiri H_2 sameindir yfir á O_2 hliðina en O_2 sameindir yfir á H_2 hliðina rétt eftir að kraninn er opnaður. (c) Eftir stutta stund hafa bæði hægfara O_2 sameindirnar og hraðfara H_2 sameindirnar dreift sér jafnt á báðar hliðar ílátsins.

Við höfum oft áhuga á sveimhraðanum, það er magni gass sem fer um tiltekið flatarmál á hverri tímaeiningu:

$$\text{rate of diffusion} = \frac{\text{amount of gas passing through an area}}{\text{unit of time}}$$

Sveimhraðinn ræðst af nokkrum þáttum: hitastigi, massa frumeinda eða sameinda, styrkstiglinum, það er aukningu eða minnkun styrks frá einum stað til annars, yfirborðsflatarmálinu sem stendur sveimi til boða og vegalengdinni sem gasagnirnar þurfa að ferðast. Athugið einnig að tíminn sem sveim tekur er í öfugu hlutfalli við sveimhraðann, eins og jafnan fyrir sveimhraða sýnir.

Ferli sem felur í sér hreyfingu gastegunda og svipar til sveims er útflæði, það er þegar gassameindir sleppa í gegnum örlítið gat, til dæmis nálarstungu á blöðru, út í lofttæmi (mynd 9.28). Þótt bæði sveimhraði og útflæðishraði ráðist af mólmassa viðkomandi gass eru hraðarnir ekki þeir sömu; hlutfall þeirra er hins vegar það sama.



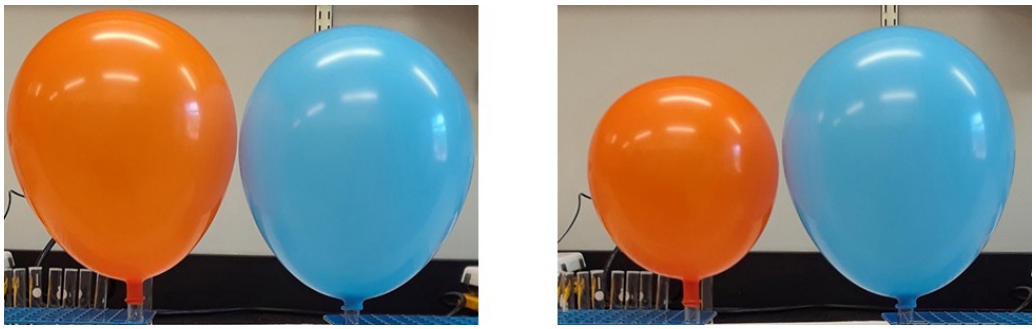
Mynd 9.28 Sveim felur í sér óhefta dreifingu sameinda um rúmið vegna slembihreyfingar þeirra. Þegar þetta ferli takmarkast við að sameindir fari í gegnum mjög lítil op á efnislegri hindrun kallast það útflæði.

Ef blanda lofttegunda er sett í ílát með gljúpum veggjum flæða lofttegundirnar út um litlu opin á veggjunum. Léttari lofttegundir fara hraðar í gegnum litlu opin en þær þyngri (mynd 9.29). Árið 1832 rannsakaði Thomas Graham útflæðishraða mismunandi lofttegunda og setti fram lögmál Grahams um útflæði: útflæðishraði gass er í öfugu hlutfalli við kvaðratrót mólmassa þess:

$$\text{rate of effusion} \propto \frac{1}{\sqrt{\mathcal{M}}}$$

Þetta þýðir að ef tvær lofttegundir, A og B, eru við sama hitastig og þrýsting er hlutfall útflæðishraða þeirra í öfugu hlutfalli við hlutfall kvaðratróta mólmassa þeirra:

$$\frac{\text{rate of effusion of A}}{\text{rate of effusion of B}} = \frac{\sqrt{\mathcal{M}_\text{B}}}{\sqrt{\mathcal{M}_\text{A}}}$$



Mynd 9.29 Vinstri ljósmyndin sýnir tvær blöðrur sem blásnar eru upp með mismunandi lofttegundum, helíum (appelsínugul) og argon (blá). Hægri ljósmyndin sýnir blöðrurnar um það bil 12 klukkustundum eftir að þær voru fylltar. Þá hefur helíumblaðran hjaðnað mun meira en argonblaðran vegna meiri útflæðishraða léttara helíumgassins. (heimild: breytt verk eftir Paul Flowers)

DÆMI

Beiting lögmáls Grahams á útflæðishraða

Reiknið hlutfall útflæðishraða vetnis og súrefnis.

Lausn

Samkvæmt lögmáli Grahams fæst:

$$\frac{\text{rate of effusion of hydrogen}}{\text{rate of effusion of oxygen}} = \frac{\sqrt{32\,\text{g mol}^{-1}}}{\sqrt{2\,\text{g mol}^{-1}}} = \frac{\sqrt{16}}{\sqrt{1}} = \frac{4}{1}$$

Vetni flæðir út fjórum sinnum hraðar en súrefni.

Prófaðu þig

Við tiltekinn þrýsting og hitastig streymir köfnunarefnisgas út með hraðanum 79 mL/s. Á hvaða hraða mun brennisteinsdíoxíð streyma út við sömu aðstæður?

SVAR:

52 mL/s

DÆMI

Útreikningur á útflæðistíma

Það tekur 243 s fyrir 4,46 × 10^{-5} mól af Xe að streyma út um örlítið gat. Hversu langan tíma tekur það 4,46 × 10^{-5} mól af Ne að streyma út?

×

×

Lausn

Mikilvægt er að standast freistinguna að nota tímann beint og muna í staðinn hvernig hraði tengist bæði tíma og massa. Rifjum upp skilgreininguna á útflæðishraða:

$$\text{rate of effusion} = \frac{\text{amount of gas transferred}}{\text{time}}$$

og sameinum hana við lögmál Grahams:

$$\frac{\text{rate of effusion of gas Xe}}{\text{rate of effusion of gas Ne}} = \frac{\sqrt{\mathcal{M}_{\text{Ne}}}}{\sqrt{\mathcal{M}_{\text{Xe}}}}$$

Þá fæst:

$$\frac{\dfrac{\text{amount of Xe transferred}}{\text{time for Xe}}}{\dfrac{\text{amount of Ne transferred}}{\text{time for Ne}}} = \frac{\sqrt{\mathcal{M}_{\text{Ne}}}}{\sqrt{\mathcal{M}_{\text{Xe}}}}$$

Tökum eftir að magn A = magn B og leysum fyrir tímann fyrir Ne:

$$\frac{\frac{\text{amount of Xe}}{\text{time for Xe}}}{\frac{\text{amount of Ne}}{\text{time for Ne}}} = \frac{\text{time for Ne}}{\text{time for Xe}} = \frac{\sqrt{\mathcal{M}_{\text{Ne}}}}{\sqrt{\mathcal{M}_{\text{Xe}}}} = \frac{\sqrt{\mathcal{M}_{\text{Ne}}}}{\sqrt{\mathcal{M}_{\text{Xe}}}}$$

og setjum inn gildi:

$$\frac{\text{time for Ne}}{243\,\text{s}} = \sqrt{\frac{20.2\,\text{g mol}}{131.3\,\text{g mol}}} = 0.392$$

Að lokum leysum við fyrir umbeðna stærð:

$$\text{time for Ne} = 0.392 \times 243\,\text{s} = 95.3\,\text{s}$$

Tökum eftir að þetta svar er rökrétt: Þar sem Ne er léttara en Xe verður útflæðishraði Ne meiri en útflæðishraði Xe. Það þýðir að útflæðistími Ne verður styttri en útflæðistími Xe.

Prófaðu þig

Veislublaðra fyllt með helíumi hjaðnar niður í 2/3 af upphaflegu rúmmáli sínu á 8,0 klukkustundum. Hversu langan tíma tekur það nákvæmlega eins blöðru, fyllta með sama mólafjölda af lofti ($\mathcal{M}$ = 28,2 g/mól), að hjaðna niður í 1/2 af upphaflegu rúmmáli sínu?

$$\frac{2}{3}$$

$$\frac{1}{2}$$

SVAR:

32 h

DÆMI

Ákvörðun mólmassa með lögmáli Grahams

Óþekkt gas streymir út 1,66 sinnum hraðar en CO_2. Hver er mólmassi óþekkta gassins? Getur þú giskað á hvaða gas þetta er?

Lausn

Samkvæmt lögmáli Grahams fæst:

$$\frac{\text{rate of effusion of Unknown}}{\text{rate of effusion of } CO_2} = \frac{\sqrt{\mathcal{M}_{CO_2}}}{\sqrt{\mathcal{M}_{Unknown}}}$$

Setjum inn þekkt gildi:

$$\frac{1.66}{1} = \frac{\sqrt{44.0\,\text{g/mol}}}{\sqrt{\mathcal{M}_{Unknown}}}$$

Leysum:

$$\mathcal{M}_{Unknown} = \frac{44.0\,\text{g/mol}}{(1.66)^2} = 16.0\,\text{g/mol}$$

Gasið gæti vel verið CH_4, sem er eina gasið með þennan mólmassa.

Prófaðu þig

Vetnisgas streymir út um gljúpt ílát 8,97 sinnum hraðar en óþekkt gas. Áætlaðu mólmassa óþekkta gassins.

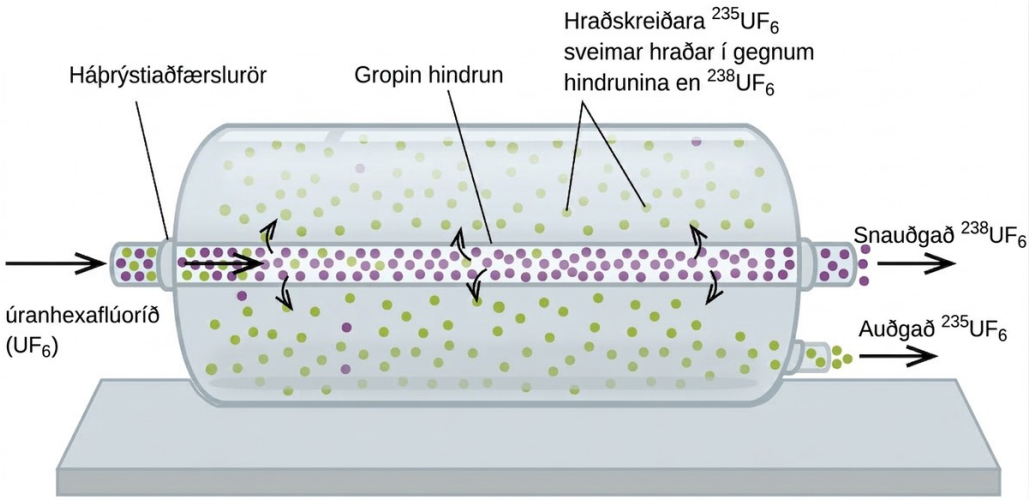
SVAR:

162 g/mól

HVERNIG VÍSINDAGREINAR TENGJAST

Notkun gassveims í kjarnorkuiðnaði: Auðgun úrans

Sveim lofttegunda hefur verið notað til að framleiða auðgað úran fyrir kjarnorkuver og kjarnavopn. Náttúrulegt úran inniheldur aðeins 0,72% af ^{235}U, þeirri samsætu úrans sem er klofnanleg, það er getur viðhaldið keðjuverkun kjarnaklofnunar. Kjarnaofnar þurfa eldsneyti sem er 2-5% ^{235}U og kjarnorkusprengjur þurfa enn meiri styrk. Ein leið til að auðga úran upp í æskilegan styrk er að nýta lögmál Grahams. Í auðgunarstöðvum sem byggjast á sveimi lofttegunda er úranhexaflúoríði (UF_6, eina úransambandinu sem er nægilega rokgjarnt til að nýtast) dælt hægt í gegnum stór sívöl hylki sem kallast sveimhylki og innihalda gropnar hindranir með smásæjum opum. Ferlið er sveim, því hin hlið hindrunarinnar er ekki lofttæmd. Sameindirnar $^{235}UF_6$ hafa meiri meðalhraða og sveima aðeins hraðar í gegnum hindrunina en hinar þyngri $^{238}UF_6$ sameindir. Gasið sem hefur farið í gegnum hindrunina er örlítið auðgað af $^{235}UF_6$ og afgangsgasið er örlítið rýrt af því. Vegna lítils mólmassamunar milli $^{235}UF_6$ og $^{238}UF_6$ næst aðeins um 0,4% auðgun í einu sveimhylki (mynd 9.30). Með því að tengja mörg sveimhylki saman í röð, sem kallast sveimruna, er þó hægt að ná æskilegu stigi auðgunar.



Mynd 9.30 Í sveimskilju er UF6-gasi dælt í gegnum gljúpan skilvegg sem aðskilur 235UF6 að hluta frá 238UF6. UF6 þarf að fara í gegnum margar stórar sveimskiljueiningar til að ná nægilegri auðgun í 235U.

Stórtækur aðskilnaður á $^{235}UF_6(g)$ frá $^{238}UF_6(g)$ var fyrst framkvæmdur í seinni heimsstyrjöldinni í kjarnorkustöðinni í Oak Ridge í Tennessee sem hluti af Manhattan-verkefninu, þar sem fyrsta kjarnorkusprengjan var þróuð. Þótt kenningin sé einföld þurfti að yfirstíga margar gríðarlegar tæknilegar áskoranir til að láta þetta ganga upp í reynd. Hindrunin verður að hafa örsmá, jöfn göt, um 10^{-6} cm í þvermál, og vera nægilega gropin til að skila miklu flæði. Öll efni, það er hindrunin, rörin, yfirborðshúðun, smurefni og þéttingar, þurfa að geta haldið hinu mjög hvarfgjarna og tærandi UF_6 inni án þess að hvarfast við það.

Þar sem sveimstöðvar fyrir lofttegundir krefjast mjög mikillar orku, meðal annars til að þjappa gasinu upp í þann háa þrýsting sem þarf, knýja það í gegnum sveimrununa og fjarlægja varma sem myndast við þjöppunina, er nú verið að skipta þeim út fyrir gasskilvindutækni sem krefst mun minni orku. Brýnt pólitískt hitamál nú á tímum er hvernig hægt sé að meina Íran aðgang að þessari tækni til að koma í veg fyrir að landið framleiði nægilega mikið af auðguðu úrani til kjarnavopnasmíða.

9.5 Kvikfræði sameinda

NÁMSMARKMIÐ

- nefna forsendur kvikfræði sameinda
- nota forsendur þessarar kenningar til að útskýra gaslögmálin

Gaslögmálin sem við höfum skoðað hingað til, sem og kjörgasjafnan, eru reynslubundin, það er þau hafa verið leidd út frá tilraunaathugunum. Stærðfræðilegt form þessara lögmála lýsir vel stórsærri hegðun flestra lofttegunda við þrýsting sem er minni en um 1 eða 2 atm. Þó að gaslögmálin lýsi tengslum sem hafa verið staðfest með mörgum tilraunum segja þau okkur ekki hvers vegna lofttegundir fylgja þessum tengslum.

Kvikfræði sameinda (KMT) er einfalt smásætt líkan sem skýrir á áhrifaríkan hátt gaslögmálin sem fjallað var um fyrr í þessum kafla. Kenningin byggist á eftirfarandi fimm forsendum. Athugið að hugtakið „sameind“ er hér notað um einstakar efnaeindir sem mynda gasið, jafnvel þótt sumar lofttegundir, til dæmis eðalgösin, séu gerðar úr stökum frumeindum.

1. Lofttegundir eru samsettar úr sameindum sem eru á stöðugri hreyfingu, ferðast í beinum línum og breyta aðeins um stefnu þegar þær rekast á aðrar sameindir eða veggi ílátsins.
2. Sameindirnar sem mynda gasið eru hverfandi litlar miðað við fjarlægðirnar á milli þeirra.
3. Þrýstingur sem gas veldur í íláti stafar af árekstrum milli gassameindanna og veggja ílátsins.
4. Gassameindir beita hvorki aðdráttar- né fráhrindikröftum hver á aðra eða á veggi ílátsins. Þess vegna eru árekstrar þeirra fjaðrandi (fela ekki í sér orkutap).
5. Meðalhreyfiorka gassameindanna er í réttu hlutfalli við hitastig gassins í kelvin.

Prófsteinn kvikfræði sameinda og forsendna hennar er geta kenningarinnar til að skýra og lýsa hegðun gass. Hin ýmsu gaslögmál má leiða út frá forsendum KMT og það hefur orðið til þess að efnafræðingar telja að forsendur kenningarinnar lýsi eiginleikum gassameinda vel. Við skoðum fyrst einstök gaslögmál, það er lögmál Boyles, Charles, Amontons, Avogadros og Daltons, á eigindlegan hátt til að sjá hvernig KMT skýrir þau. Síðan skoðum við nánar tengslin milli sameindamassa, hraða og hreyfiorku og hitastigs.

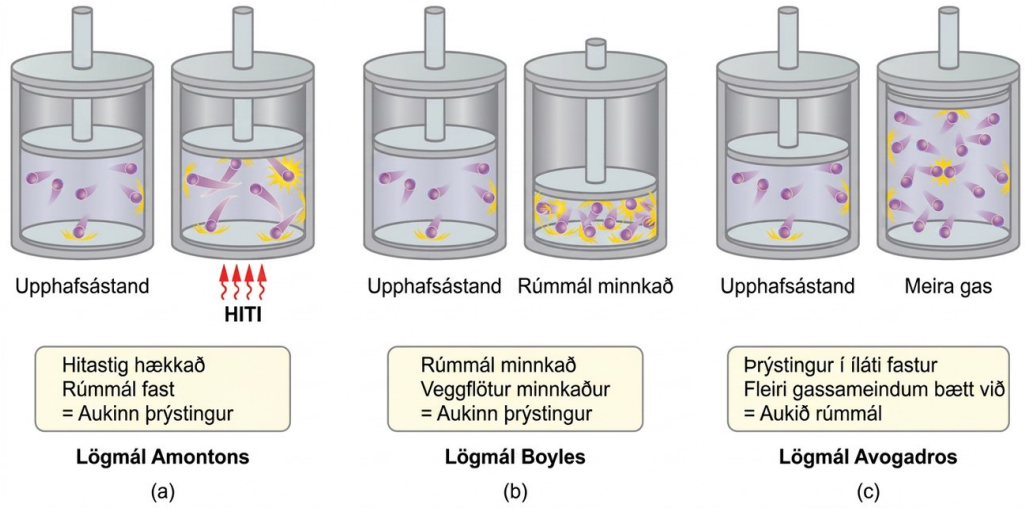
Kvikfræði sameinda útskýrir hegðun lofttegunda, I. hluti

Ef við rifjum upp að gasþrýstingur stafar af gassameindum á mikilli hreyfingu og ræðst beint af fjölda sameinda sem lenda á flatareiningu veggjarins á tímaeiningu, sjáum við að KMT skýrir hegðun gass á eigindlegan hátt sem hér segir:

- *lögmál Amontons. Ef hitastig er hækkað, eykst meðalhraði og hreyfiorka gassameindanna. Ef rúmmálinu er haldið stöðugu, leiðir aukinn hraði gassameindanna til tíðari og harðari árekstra við veggi ílátsins, sem aftur eykur þrýstinginn (mynd 9.31).*
- *lögmál Charles. Ef hitastig gass er hækkað, er aðeins hægt að viðhalda stöðugum þrýstingi ef rúmmál gassins eykst. Þetta leiðir til þess að sameindirnar þurfa að ferðast lengri vegalengd að meðaltali til að ná til veggja ílátsins, auk þess sem yfirborðsflatarmál veggjanna stækkar. Þessar aðstæður draga bæði úr tíðni árekstra sameinda við veggina og fjölda árekstra á flatareiningu. Samanlögð áhrif þessa vega upp á móti áhrifum aukinna árekstrakrafta sem stafa af meiri hreyfiorku við hærra hitastig.*
- *lögmál Boyles. Ef rúmmál tiltekins magns af gasi við tiltekið hitastig er minnkað (það er að segja, ef gasið er þjappað), munu sameindirnar verða fyrir minna flatarmáli á veggjum ílátsins. Árekstrar við veggi ílátsins verða því tíðari og þrýstingurinn sem gasið beitir mun aukast (mynd 9.31).*
- *lögmál Avogadros. Við fastan þrýsting og hitastig eru tíðni og kraftur árekstra sameinda við veggi stöðug. Við slíkar aðstæður mun fjölgun gassameinda krefjast*

hlutfallslegrar aukningar á rúmmáli ílátsins til að fækka árekstrum á flatareiningu og vega þannig upp á móti aukinni tíðni árekstra (mynd 9.31).

- *lögmál Daltons. Vegna hinna miklu fjarlægða milli sameinda lenda sameindir einnar lofttegundar í blöndu á veggjum ílátsins með sömu tíðni hvort sem aðrar lofttegundir eru til staðar eða ekki, og heildarþrýstingur gasblöndu er jafn summu hlutþrýstinga einstakra lofttegunda.*

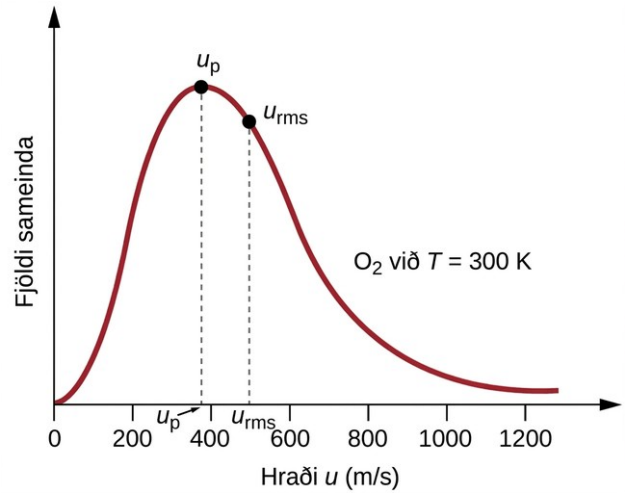


Mynd 9.31 (a) Þegar hitastig gass hækkar eykst þrýstingur gassins vegna aukins krafts og tíðni sameindaárekstra. (b) Þegar rúmmál minnkar eykst þrýstingur gassins vegna aukinnar tíðni sameindaárekstra. (c) Þegar magn gass eykst við fastan þrýsting eykst rúmmálið til að halda fjölda árekstra á flatareiningu veggjar á tímaeiningu stöðugum.

Hraði sameinda og hreyfiorka

Fyrri umfjöllun sýndi að kvikfræði sameinda skýrir á eigindlegan hátt þá hegðun sem hin ýmsu gaslögmál lýsa. Beita má forsendum kenningarinnar á megindlegri hátt til að leiða út hvert þessara lögmála. Til þess verðum við fyrst að skoða hraða og hreyfiorku gassameinda og hitastig gassýnis.

Í gassýni hafa einstakar sameindir mjög mismunandi hraða. Vegna gríðarlegs fjölda sameinda og árekstra eru hraðadreifing sameindanna og meðalhraði þeirra þó stöðug. Þessi hraðadreifing sameinda nefnist Maxwell-Boltzmann-dreifing og sýnir hlutfallslegan fjölda sameinda sem hafa tiltekinn hraða í stóru gassýni (mynd 9.32).



Hér sést hraðadreifing sameinda fyrir súrefnisgas við 300 K. Mjög fáar sameindir eru á annaðhvort mjög litlum eða mjög miklum hraða. Fjöldi sameinda með miðlungshraða eykst hratt upp í hámark, sem er líklegasti hraðinn, og fellur síðan hratt aftur. Takið eftir að líklegasti hraðinn, v p, er rétt undir 400 m/s, en ferningsmeðaltalshraðinn, u_rms, er nær 500 m/s.

Hreyfiorka (KE) eindar með massa m og hraða u er gefin með:

$$\mathrm{KE} = \frac{1}{2} m u^2$$

Ef massi er gefinn upp í kílógrömmum og hraði í metrum á sekúndu fást orkugildi í einingunni júl (J = kg m² s⁻²). Þegar fást þarf við mikinn fjölda gassameinda notum við meðaltöl bæði hraða og hreyfiorku. Í kvikfræði sameinda er ferningsmeðaltalshraði eindar, u_rms, skilgreindur sem ferningsrótin af meðaltali hraðakvaðratanna, þar sem n er fjöldi einda:

$$u_{\mathrm{rms}} = \sqrt{\overline{u^2}} = \sqrt{\frac{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2 + \ldots}{n}}$$

Meðalhreyfiorka eins móls agna, KEavg, er þá jöfn:

$$\mathrm{KE}_{\mathrm{avg}} = \frac{1}{2} M u_{\mathrm{rms}}^2$$

þar sem M er mólmassinn gefinn upp í einingunni kg/mól. Meðalhreyfiorkan KE_avg fyrir mól af gassameindum er einnig í beinu hlutfalli við hitastig gassins og lýsa má henni með jöfnunni:

$$\mathrm{KE}_{\mathrm{avg}} = \frac{3}{2} R T$$

þar sem R er gasfastinn og T er hitastigið í kelvinum. Þegar gasfastinn er notaður í þessari jöfnu er viðeigandi form hans 8,314 J/(mol K), það er 8,314 kg m² s⁻² mol⁻¹ K⁻¹. Sameina má

þessar tvær aðskildu jöfnur fyrir KE_avg og umraða þeim til að fá samband milli sameindahraða og hitastigs:

$$\frac{1}{2} M u_{\text{rms}}^2 = \frac{3}{2} R T$$

$$u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3 R T}{M}}$$

DÆMI

Calculation of u_{rms}

Reiknið ferningsmeðaltalshraða köfnunarefnissameindar við 30 °C.

Lausn

Breytið hitastiginu í kelvin:

$$30\,^{\circ}\text{C} + 273 = 303\ \text{K}$$

Ákvarðið mólmassa köfnunarefnis í kílógrömmum:

$$\frac{28.0\,\text{g}}{1\ \text{mol}} \times \frac{1\ \text{kg}}{1000\,\text{g}} = 0.028\,\text{kg/mol}$$

Setjið breyturnar og fastana inn í jöfnuna fyrir ferningsmeðaltalshraða og skiptið út júlum fyrir jafngildið kg m² s⁻²:

$$u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3 R T}{M}}$$

$$u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3\left(8.314\,\text{J/mol K}\right)\left(303\ \text{K}\right)}{\left(0.028\,\text{kg/mol}\right)}} = \sqrt{2.70 \times 10^5\,\text{m}^2\,\text{s}^{-2}} = 519\,\text{m/s}$$

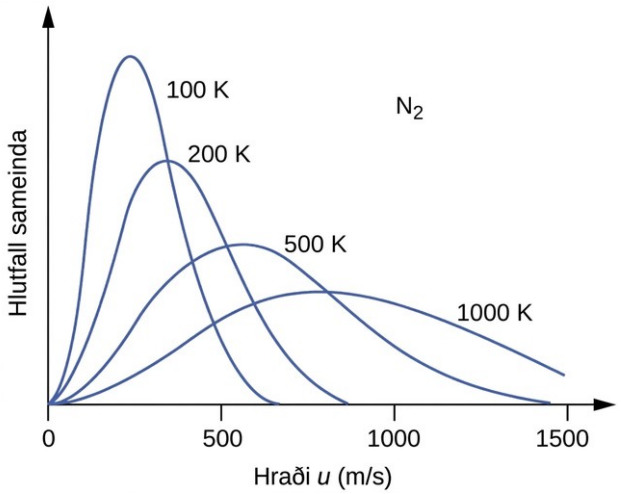
Prófaðu þig

Reiknið ferningsmeðaltalshraða eins móls af súrefnissameindum við −23 °C.

SVAR:

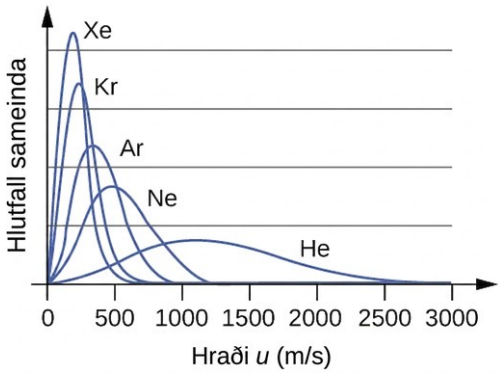
441 m/s

Ef hitastig gass hækkar eykst KE_avg þess; fleiri sameindir hafa hærri hraða og færri sameindir hafa lægri hraða og dreifingin hliðrast í heild í átt að hærri hraða, það er til hægri. Ef hitastig lækkar minnkar KE_avg; fleiri sameindir hafa lægri hraða og færri sameindir hafa hærri hraða og dreifingin hliðrast í heild í átt að lægri hraða, það er til vinstri. Þessari hegðun er lýst fyrir köfnunarefnisgas á mynd 9.33.



Hraðadreifing sameinda í köfnunarefnisgasi (N 2) hliðrast til hægri og fletist út þegar hitastig hækkar; hún hliðrast til vinstri og hækkar þegar hitastig lækkar.

Við tiltekið hitastig hafa sameindir allra lofttegunda sömu KE_avg. Lofttegundir sem eru gerðar úr léttari sameindum hafa fleiri eindir á miklum hraða og hærra u_rms og hraðadreifing þeirra nær hámarki við tiltölulega meiri hraða. Lofttegundir sem eru gerðar úr þyngri sameindum hafa fleiri eindir á litlum hraða, lægra u_rms og hraðadreifingu sem nær hámarki við tiltölulega minni hraða. Þessi tilhneiging kemur fram í gögnum fyrir röð eðalgastegunda sem sýnd eru á mynd 9.34.



Mynd 9.34 Hraði sameinda er beintengdur sameindamassa. Við tiltekið hitastig hreyfast léttari sameindir að meðaltali hraðar en þyngri sameindir.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Nota má gasherminn til að rannsaka áhrif hitastigs á hraða sameinda. Skoðaðu „orkustöplarit“ hermisins, það er hraðadreifingu sameinda, og „upplýsingar um tegundir“, sem gefa upp meðalhraða, fyrir sameindir með mismunandi massa við ýmis hitastig.

Kvikfræði sameinda útskýrir hegðun lofttegunda, II. hluti

Samkvæmt lögmáli Grahams eru sameindir lofttegundar á mikilli hreyfingu og sameindirnar sjálfar eru smáar. Meðalfjarlægð milli sameinda lofttegundar er mikil samanborið við stærð

þeirra. Þar af leiðandi geta gassameindir auðveldlega farið hver fram hjá annarri og sveimað á tiltölulega miklum hraða.

Útflæðishraði lofttegundar ræðst beint af meðalhraða sameinda hennar:

$$\text{effusion rate} \propto u_{\text{rms}}$$

Með því að nota þetta samband og jöfnuna sem tengir hraða sameinda við massa er auðvelt að leiða út lögmál Grahams eins og sýnt er hér:

$$u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

$$M = \frac{3RT}{u_{\text{rms}}^2} = \frac{3RT}{\bar{u}^2}$$

$$\frac{\text{effusion rate A}}{\text{effusion rate B}} = \frac{u_{\text{rmsA}}}{u_{\text{rmsB}}} = \frac{\sqrt{\frac{3RT}{M_{\text{A}}}}}{\sqrt{\frac{3RT}{M_{\text{B}}}}} = \sqrt{\frac{M_{\text{B}}}{M_{\text{A}}}}$$

Þannig fæst að hlutfall útflæðishraða er í öfugu hlutfalli við hlutfall ferningsróta massa þeirra. Þetta er sama samband og sést hefur í tilraunum og er sett fram sem lögmál Grahams.

9.6 Frávik frá kjörgashegðun

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

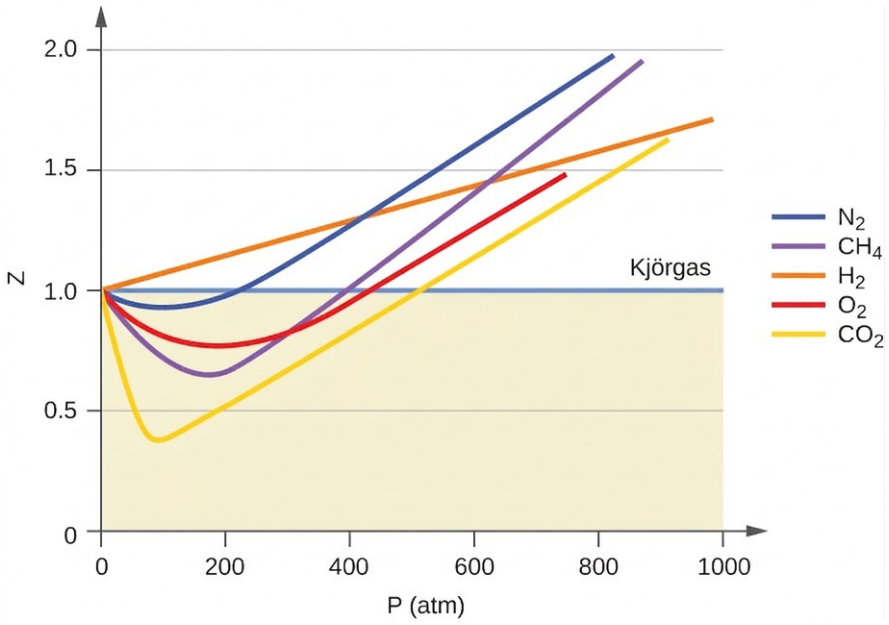
- lýsa þeim eðlisfræðilegu þáttum sem leiða til frávika frá kjörgashegðun
- útskýra hvernig þessir þættir koma fram í van der Waals-jöfnunni
- skilgreina þjöppunarstuðul (Z) og lýsa því hvernig breytileiki hans með þrýstingi endurspeglar frávik frá kjörgashegðun
- magngreina frávik frá kjörgashegðun með því að bera saman útreikninga á eiginleikum gass samkvæmt kjörgaslögmálinu og van der Waals-jöfnunni

Hingað til hefur kjörgaslögmálinu, PV = nRT, verið beitt á margvísleg verkefni, allt frá efnamagnfræði efnahvarfa og útreikningum á reynslu- og sameindaformúlum til ákvörðunar á eðlismassa og mólmassa gass. Eins og fram kom fyrr í þessum kafla hegða lofttegundir sér þó oft ekki nákvæmlega eins og kjörgas. Þá lýsa gaslögmálin ekki fullkomlega þeim tengslum sem mælast milli þrýstings, rúmmáls og hitastigs. Í þessum kafla er fjallað um ástæður þessara frávika frá kjörgashegðun.

Ein leið til að meta nákvæmni PV = nRT er að bera saman raunverulegt rúmmál 1 móls af gasi, mólrúmmál þess V_m, við mólrúmmál kjörgass við sama hitastig og þrýsting. Þetta hlutfall kallast þjöppunarstuðull (Z):

$$Z = \frac{\text{molar volume of gas at same } T \text{ and } P}{\text{molar volume of ideal gas at same } T \text{ and } P} = \left(\frac{P V_m}{R T} \right)_{\text{measured}}$$

Kjörgashegðun kemur því fram þegar þetta hlutfall er jafnt 1 og hvert frávik frá 1 bendir til fráviks frá kjörgashegðun. Mynd 9.35 sýnir línurit af Z á stóru þrýstingsbili fyrir nokkrar algengar lofttegundir.

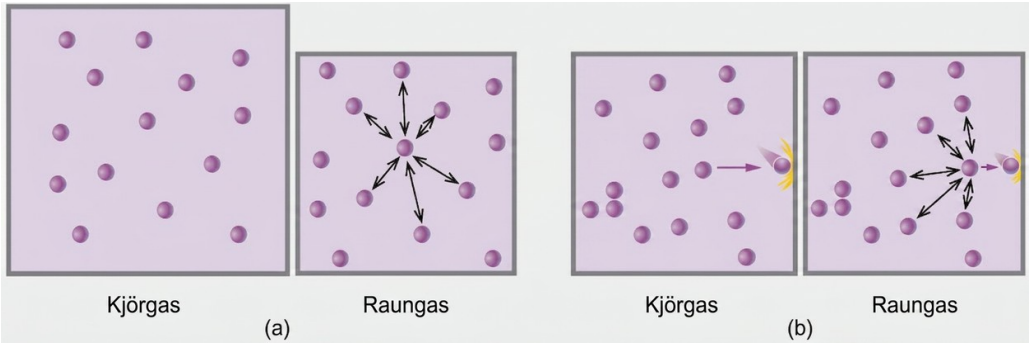


Mynd 9.35 Línurit af þjöppunarstuðlinum (Z) sem falli af þrýstingi sýnir að lofttegundir geta vikið verulega frá þeirri hegðun sem kjörgaslögmálið spáir fyrir um.

Eins og sjá má á mynd 9.35 lýsir kjörgaslögmálið hegðun lofttegunda ekki vel við tiltölulega háan þrýsting. Til að skýra hvers vegna svo er þarf að skoða muninn á eiginleikum raungasa og þeim eiginleikum sem búast má við af ímynduðu kjörgasi.

Agnir ímyndaðs kjörgass hafa ekkert teljandi rúmmál og dragast hvorki hver að annarri né hrinda hver annarri frá sér. Almennt nálgast raungös þessa hegðun við tiltölulega lágan þrýsting og hátt hitastig. Við háan þrýsting þjappast sameindir gassins hins vegar nær hver annarri og tómarúmið milli þeirra minnkar. Við þennan hærri þrýsting verður rúmmál gassameindanna sjálfra umtalsvert miðað við heildarrúmmál gassins. Gasið verður því minna þjappanlegt við háan þrýsting, og þótt rúmmál þess haldi áfram að minnka með auknum þrýstingi er minnkunin ekki í réttu hlutfalli við þrýstinginn eins og lögmál Boyles spáir fyrir um.

Við tiltölulega lágan þrýsting er nánast ekkert aðdráttarafl milli gassameinda þar sem þær eru, að meðaltali, svo langt hver frá annarri og hegða sér því nánast eins og agnir í kjörgasi. Við hærri þrýsting er aðdráttarkrafturinn hins vegar ekki lengur óverulegur. Þessi kraftur togar sameindirnar lítið eitt nær hver annarri, sem lækkar þrýstinginn örlítið ef rúmmálið er fast, eða minnkar rúmmálið við fastan þrýsting (mynd 9.36). Þessi breyting er greinilegri við lágt hitastig því þá hafa sameindirnar minni hreyfiorku miðað við aðdráttarkraftana og eiga því erfiðara með að yfirvinna þá eftir að hafa rekist hver á aðra.



Mynd 9.36 (a) Aðdráttarafl milli gassameinda minnkar rúmmál gassins við fastan þrýsting miðað við kjörgas, þar sem sameindir kjörgass verða ekki fyrir neinum aðdráttarkröftum. (b) Þessir aðdráttarkraftar draga úr krafti árekstra sameindanna við veggi ílátsins, sem lækkar þann þrýsting sem gasið beitir við fast rúmmál miðað við kjörgas.

Til eru nokkrar jöfnur sem nálgast hegðun lofttegunda betur en kjörgaslögmálið. Hollenski vísindamaðurinn Johannes van der Waals þróaði þá fyrstu og einföldustu árið 1879. Van der Waals-jafnan bætir kjörgaslögmálið með því að bæta við tveimur liðum: öðrum sem tekur tillit til rúmmáls gassameindanna og hinum sem tekur tillit til aðdráttarkraftanna milli þeirra.

$$PV = nRT \longrightarrow \left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

Leiðrétting vegna aðdráttar milli sameinda

Leiðrétting vegna rúmmáls sameinda

Fastinn a samsvarar styrk aðdráttarkrafta milli sameinda tiltekinnar lofttegundar og fastinn b samsvarar stærð sameindanna. Leiðréttingin á þrýstingsliðnum í kjörgaslögmálinu er n^2a/V^2 og leiðréttingin á rúmmálinu er nb. Þegar V er tiltölulega stórt og n tiltölulega lítið verða báðir þessir leiðréttingarliðir óverulegir og van der Waals-jafnan verður að kjörgaslögmálinu, PV = nRT. Slíkt ástand samsvarar gasi þar sem tiltölulega fáar sameindir taka tiltölulega mikið rúmmál, það er gasi við tiltölulega lágan þrýsting. Tilraunagildi van der Waals-fasta nokkurra algengra lofttegunda eru gefin upp í töflu 9.3. $\frac{n^2 a}{V^2}$,

Gildi van der Waals-fasta fyrir nokkrar algengar lofttegundir

Tafla 9.3

Gas	*a* (L^2 atm/mol^2)	*b* (*L mól⁻¹*)
N_2	1.39	0.0391
O_2	1.36	0.0318
CO_2	3.59	0.0427
H_2O	5.46	0.0305
He	0.0342	0.0237
CCl_4	20.4	0.1383

Við lágan þrýsting er leiðréttingin fyrir aðdráttarkrafta milli sameinda, a, mikilvægari en leiðréttingin fyrir rúmmál sameindanna, b. Við háan þrýsting og lítið rúmmál verður leiðréttingin fyrir rúmmál sameindanna mikilvæg, því sameindirnar sjálfar eru óþjappanlegar og mynda umtalsverðan hluta af heildarrúmmálinu. Við ákveðinn milliþrýsting vega þessar tvær leiðréttingar hvor á móti annarri og lofttegundin virðist fylgja sambandinu PV = nRT á litlu þrýstingsbili. Þessi hegðun endurspeglast í dældunum á nokkrum þjöppunarferlanna á mynd 9.35. Aðdráttarkraftar milli sameinda gera lofttegundina í fyrstu þjappanlegri en kjörgas þegar þrýstingur er aukinn (Z minnkar með vaxandi P). Við mjög háan þrýsting verður lofttegundin svo minna þjappanleg (Z hækkar með P), þar sem gassameindirnar taka æ stærri hluta heildarrúmmálsins.

Strangt til tekið á kjörgasjafnan vel við þegar aðdráttarkraftar milli gassameinda eru hverfandi og gassameindirnar sjálfar taka ekki teljandi hluta af heildarrúmmálinu. Þessi skilyrði eru uppfyllt við lágan þrýsting og hátt hitastig. Við slíkar aðstæður er sagt að lofttegundin hagi sér eins og kjörgas og frávik frá gaslögmálunum eru nægilega lítil til að líta megi fram hjá þeim; það á þó mjög oft ekki við.

SÝNIDÆMI 9.24

Samanburður á kjörgaslögmálinu og van der Waals-jöfnunni

4,25 L flaska inniheldur 3,46 mól af CO_2 við 229 °C. Reiknaðu þrýsting þessa sýnis af CO_2:

(a) út frá kjörgaslögmálinu

(b) út frá van der Waals-jöfnunni

(c) Útskýrðu ástæðu eða ástæður munarins.

$(P + n^2a/V^2)(V - nb) = nRT \rightarrow P = nRT/(V - nb) - n^2a/V^2$

(a) Samkvæmt kjörgaslögmálinu:

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{3.46\,\text{mol} \times 0.08206\,\text{L atm mol}^{-1}\text{K}^{-1} \times 502\,\text{K}}{4.25\,\text{L}} = 33.5\,\text{atm}$$

(b) Samkvæmt van der Waals-jöfnunni:

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

$$P=\frac{3.46\,\text{mol}\times 0.08206\,\text{L atm mol}^{-1}\text{K}^{-1}\times 502\ \text{K}}{\left(4.25\,\text{L}-3.46\,\text{mol}\times 0.0427\,\text{L mol}^{-1}\right)}-\frac{(3.46\,\text{mol})^2\times 3.59\,\text{L}^2\,\text{atm mol}^2}{(4.25\,\text{L})^2}$$

Þetta gefur að lokum P = 32,4 atm.

(c) Þetta er ekki mjög frábrugðið gildinu úr kjörgaslögmálinu því þrýstingurinn er ekki mjög hár og hitastigið ekki mjög lágt. Gildið er þó aðeins annað þar sem CO_2-sameindir hafa ákveðið rúmmál og aðdráttarkrafta sín á milli, en kjörgaslögmálið gerir ráð fyrir að sameindirnar hafi hvorki rúmmál né aðdráttarkrafta.

(c) Útskýrðu ástæðu eða ástæður munarins.

560 mL flaska inniheldur 21,3 g af N_2 við 145 °C. Reiknaðu þrýsting N_2:

(a) út frá kjörgaslögmálinu

(b) út frá van der Waals-jöfnunni

(c) Útskýrðu ástæðu eða ástæður munarins.

SVAR:

(a) 46,562 atm; (b) 46,594 atm; (c) van der Waals-jafnan tekur tillit til rúmmáls gassameindanna sjálfra og aðdráttarkrafta milli sameinda.

Lykilhugtök

alkul
: lægsta hugsanlega hitastig; hitastig þar sem rúmmál gass væri núll samkvæmt lögmáli Charles

lögmál Amontons
: einnig nefnt lögmál Gay-Lussacs; þrýstingur tiltekins efnismagns gass er í beinu hlutfalli við hitastig þess í kelvínum þegar rúmmáli er haldið föstu

loftþyngd (atm)
: þrýstieining; 1 atm = 101 325 Pa

lögmál Avogadros
: rúmmál gass við fast hitastig og fastan þrýsting er í beinu hlutfalli við efnismagn gassins

bar
: þrýstieining; 1 bar = 100 000 Pa

loftvog
tæki sem notað er til að mæla loftþrýsting

lögmál Boyles
rúmmál tiltekins efnismagns gass við fast hitastig er í öfugu hlutfalli við þrýstinginn sem það er mælt við

lögmál Charles
rúmmál tiltekins efnismagns gass er í beinu hlutfalli við hitastig þess í kelvínum þegar þrýstingi er haldið föstum

þjöppunarstuðull (Z)
hlutfall mælds mólrúmmáls gass og mólrúmmálsins sem reiknað er samkvæmt kjörgasjöfnunni

lögmál Daltons um hlutþrýstinga
heildarþrýstingur blöndu kjörgasa er jafn summu hlutþrýstinga þeirra lofttegunda sem mynda blönduna

sveim
hreyfing atóms eða sameindar frá svæði með tiltölulega háan styrk til svæðis með tiltölulega lágan styrk; hér er hugtakið rætt fyrir lofttegundir, en það á við um efni í hvaða fasa sem er

útflæði
flutningur gasatóma eða gassameinda úr íláti út í lofttæmi í gegnum mjög lítið op

lögmál Grahams um útflæði
sveimhraði og útflæðishraði lofttegunda eru í öfugu hlutfalli við kvaðratrótina af mólmassa þeirra

vökvaþrýstingur
þrýstingur sem vökvi beitir vegna þyngdaraflsins

kjörgas
ímynduð lofttegund sem gaslögmálin lýsa fullkomlega

kjörgasfasti (R)
fasti sem leiddur er af kjörgasjöfnunni; $R = 0{,}08206\ \text{L atm mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$ eða $8{,}314\ \text{L kPa mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$

kjörgaslögmálið
samband milli þrýstings, rúmmáls, efnismagns og hitastigs gass, leitt út með því að sameina einföldu gaslögmálin

kvikfræði sameinda
kenning sem byggist á einföldum lögmálum og forsendum og skýrir hegðun kjörgass á áhrifaríkan hátt

þrýstimælir
tæki sem notað er til að mæla þrýsting gass sem lokað er inni í íláti

meðalfrjáls leið
meðalvegalengd sem sameind fer milli árekstra

mólhlutfall (X)
styrkseining sem skilgreind er sem hlutfall efnismagns eins efnisþáttar í blöndu og heildarefnismagns allra efnisþátta blöndunnar

hlutþrýstingur
þrýstingur sem ein tiltekin lofttegund í blöndu veldur

paskal (Pa)
SI-eining fyrir þrýsting; 1 Pa = 1 N/m²

pund á fertommu (psi)
þrýstieining sem er algeng í Bandaríkjunum

þrýstingur
kraftur sem verkar á flatarmálseiningu

sveimhraði
efnismagn gass sem sveimar í gegnum tiltekið flatarmál á tilteknum tíma

ferningsmeðaltalshraði (u_rms)
mælikvarði á meðalhraða agnahóps, reiknaður sem kvaðratrótin af meðaltali ferninga hraðanna

staðalaðstæður hitastigs og þrýstings (STP)
273,15 K (0 °C) og 1 atm (101,325 kPa)

staðalmólrúmmál
rúmmál 1 móls af gasi við STP, um það bil 22,4 L fyrir gas sem sýnir kjörgashegðun

torr
SI-eining fyrir þrýsting; 1 Pa = 1 N/m²1 torr = $\frac{1}{760}$ atm

van der Waals-jafnan
breytt útgáfa af kjörgasjöfnunni með viðbótarliðum sem gera grein fyrir frávikum frá kjörgashegðun

gufuþrýstingur vatns
þrýstingur sem stafar af vatnsgufu í jafnvægi við fljótandi vatn í lokuðu íláti við tiltekið hitastig

Lykiljöfnur

$$P = \frac{F}{A}$$

$p = h\rho g$

$PV = nRT$

$P_{Total} = P_A + P_B + P_C + \ldots = \Sigma_i P_i$

$P_A = X_A P_{Total}$

$$X_A = \frac{n_A}{n_{Total}}$$

$$\text{rate of diffusion} = \frac{\text{amount of gas passing through an area}}{\text{unit of time}}$$

$$\frac{\text{rate of effusion of gas A}}{\text{rate of effusion of gas B}} = \frac{\sqrt{m_B}}{\sqrt{m_A}} = \frac{\sqrt{\mathcal{M}_B}}{\sqrt{\mathcal{M}_A}}$$

$$u_{\mathrm{rms}} = \sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2 + \ldots}{n}}$$

$$\mathrm{KE}_{\mathrm{avg}} = \frac{3}{2} R T$$

$$u_{\mathrm{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

$$\mathrm{Z} = \frac{\text{molar volume of gas at same } T \text{ and } P}{\text{molar volume of ideal gas at same } T \text{ and } P} = \left(\frac{P \times V_m}{R \times T} \right)_{\text{measured}}$$

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) \times (V - n b) = n R T$$

Samantekt

9.1 Gasþrýstingur

Lofttegundir beita þrýstingi, sem er kraftur á flatarmálseiningu. Þrýsting gass má gefa upp í SI-einingunni paskali eða kílópaskali, sem og í ýmsum öðrum einingum á borð við torr, loftþyngd (atm) og bar. Loftþrýstingur er mældur með loftvog en annan gasþrýsting má mæla með ýmsum gerðum þrýstimæla.

9.2 Tengsl þrýstings, rúmmáls, efnismagns og hitastigs: Kjörgaslögmálið

Hegðun lofttegunda má lýsa með nokkrum lögmálum sem byggjast á tilraunaathugunum á eiginleikum þeirra. Þrýstingur tiltekins efnismagns gass er í beinu hlutfalli við hitastig þess í kelvínum, að því gefnu að rúmmálið breytist ekki (lögmál Amontons). Rúmmál tiltekins gassýnis er í beinu hlutfalli við hitastig þess í kelvínum við fastan þrýsting (lögmál Charles). Rúmmál tiltekins efnismagns gass er í öfugu hlutfalli við þrýsting þess þegar hitastigi er haldið stöðugu (lögmál Boyles). Við sömu skilyrði hitastigs og þrýstings innihalda jöfn rúmmál allra lofttegunda sama fjölda sameinda (lögmál Avogadros).

Jöfnurnar sem lýsa þessum lögmálum eru sértilvik af kjörgaslögmálinu, PV = nRT, þar sem P er þrýstingur gassins, V er rúmmál þess, n er efnismagn gassins, T er hitastig þess í kelvínum og R er kjörgasfastinn (almenni gasfastinn).

9.3 Efnamagnfræði lofttegunda, gasblandna og efnahvarfa

Nota má kjörgaslögmálið til að leiða út nokkrar gagnlegar jöfnur sem tengja beint mældar stærðir við áhugaverða eiginleika lofttegunda og gasblandna. Með viðeigandi umröðun á kjörgasjöfnunni má reikna eðlismassa og mólmassa gasa. Lögmál Daltons um hlutþrýstinga má nota til að tengja mældan gasþrýsting gasblandna við samsetningu þeirra. Þá nýtist lögmál Avogadros í efnamagnfræðilegum útreikningum fyrir efnahvörf þar sem hvarfefni eða myndefni eru á gasformi.

9.4 Útflæði og sveim lofttegunda

Gasatóm og gassameindir hreyfast frjálst og af handahófi um rýmið. Sveim er ferlið þar sem gasatóm og gassameindir flytjast frá svæðum með tiltölulega háan styrk til svæða með tiltölulega lágan styrk. Útflæði er svipað ferli þar sem lofttegundir fara úr íláti út í lofttæmi í gegnum mjög lítil op. Útflæðishraði lofttegunda er í öfugu hlutfalli við kvaðratrót eðlismassa þeirra eða kvaðratrót sameindamassa þeirra (lögmál Grahams).

9.5 Kvikfræði sameinda

Kvikfræði sameinda er einfalt en mjög árangursríkt líkan sem skýrir hegðun kjörgass á áhrifaríkan hátt. Kenningin gerir ráð fyrir að lofttegundir séu úr sameindum með hverfandi rúmmál sem eru langt hver frá annarri. Þær eru á stöðugri hreyfingu og rekast fjaðrandi hver á aðra og á veggi ílátsins, og meðalhraði þeirra ræðst af hitastigi lofttegundarinnar í kelvínum. Einstakar sameindir lofttegundar hafa mismunandi hraða, en dreifing hraðanna ræðst af hitastigi lofttegundarinnar og massa sameindanna.

9.6 Frávik frá kjörgashegðun

Gassameindir hafa endanlegt rúmmál og aðdráttarkraftar verka milli þeirra. Því er ekki víst að kjörgaslögmálið lýsi hegðun lofttegunda vel. Við lágan þrýsting og hátt hitastig eru þessi áhrif hverfandi; þá lýsir kjörgasjafnan hegðun lofttegundarinnar nákvæmlega og sagt er að hún sýni kjörgashegðun. Við lægra hitastig og hærri þrýsting þarf hins vegar að leiðrétta fyrir rúmmáli sameindanna og aðdráttarkröftum þeirra til að taka tillit til endanlegrar stærðar þeirra og aðdráttarkrafta. Van der Waals-jafnan er breytt útgáfa af kjörgaslögmálinu sem nota má til að gera grein fyrir frávikum frá kjörgashegðun við slíkar aðstæður.

Æfingar

9.1 Gasþrýstingur

1. Hvers vegna eru beittir hnífar áhrifaríkari en bitlausir hnífar? (Vísbending: Hugsaðu um skilgreininguna á þrýstingi.)
2. Hvers vegna hafa sumar litlar brýr þyngdartakmarkanir sem ráðast af því hversu mörg hjól eða marga ása ökutækið sem fer yfir hefur?
3. Hvers vegna ættir þú að velta þér eða skríða á maganum frekar en að ganga yfir tjörn með þunnum ís?
4. Dæmigerður loftþrýstingur í Redding í Kaliforníu er um 750 mm Hg. Reiknaðu þennan þrýsting í atm og kPa.
5. Dæmigerður loftþrýstingur í Denver í Colorado er 615 mm Hg. Hver er þessi þrýstingur í atm og kílópaskölum?
6. Dæmigerður loftþrýstingur í Kansas City er 740 torr. Hver er þessi þrýstingur í atm, í millimetrum kvikasilfurs og í kílópaskölum?
7. Kanadískir dekkjaþrýstingsmælar eru merktir í kílópaskölum. Hvaða álestur á slíkum mæli samsvarar 32 psi?
8. Við lendingu Viking-geimfaranna á Mars mældist loftþrýstingurinn að meðaltali um 6,50 millibör (1 bar = 0,987 atm). Hver er sá þrýstingur í torr og kPa?
9. Loftþrýstingurinn á yfirborði reikistjörnunnar Venusar er um 88,8 atm. Berðu þann þrýsting í psi saman við venjulegan þrýsting á jörðinni við sjávarmál í psi.
10. Vörulisti fyrir rannsóknarstofur í læknisfræði tilgreinir þrýsting í gaskút sem 14,82 MPa. Hver er þrýstingur þessa gass í loftþyngdum og torr?
11. Skoðaðu þessa atburðarás og svaraðu eftirfarandi spurningum: Á degi um miðjan ágúst í norðausturhluta Bandaríkjanna birtust eftirfarandi upplýsingar í staðarblaðinu: loftþrýstingur við sjávarmál 29,97 tommur Hg, 1013,9 mbar.

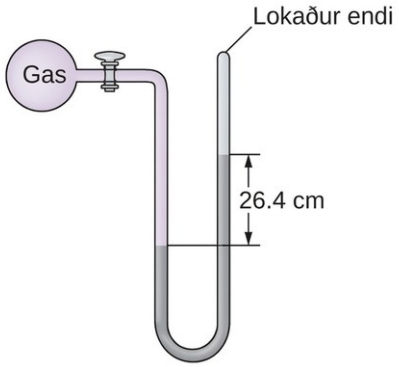
    (a) Hver var þrýstingurinn í kPa?

(b) Þrýstingur nálægt ströndinni í norðausturhluta Bandaríkjanna er venjulega sagður vera um 30,0 tommur Hg. Í fellibyl getur þrýstingurinn fallið niður í um 28,0 tommur Hg. Reiknaðu þrýstingsfallið í torr.

12. Hvers vegna er nauðsynlegt að nota órokgjarnan vökva í loftvog eða þrýstimæli?

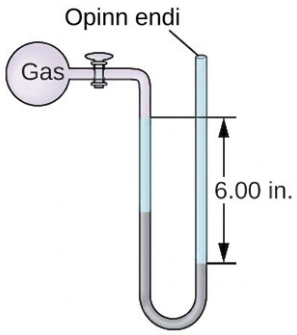
13. Þrýstingur gassýnis er mældur við sjávarmál með lokuðum þrýstimæli. Vökvinn í þrýstimælinum er kvikasilfur. Ákvarðaðu þrýsting gassins í:

(a) torr
(b) Pa
(c) bar



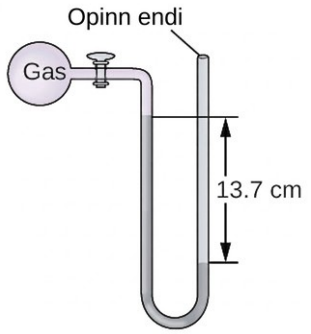
14. Þrýstingur gassýnis er mældur með opnum þrýstimæli, sem sýndur er að hluta til hægri. Vökvinn í þrýstimælinum er kvikasilfur. Gerðu ráð fyrir að loftþrýstingur sé 29,92 tommur Hg og ákvarðaðu þrýsting gassins í:

(a) torr
(b) Pa
(c) bar



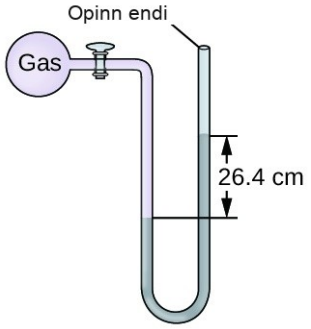
15. Þrýstingur gassýnis er mældur við sjávarmál með opnum kvikasilfursþrýstimæli. Ef gert er ráð fyrir að loftþrýstingur sé 760,0 mm Hg, ákvarðaðu þá þrýsting gassins í:

(a) mm Hg
(b) atm
(c) kPa



16. Þrýstingur gassýnis er mældur við sjávarmál með opnum kvikasilfursþrýstimæli. Ef gert er ráð fyrir að loftþrýstingur sé 760 mm Hg, ákvarðaðu þá þrýsting gassins í:

(a) mm Hg
(b) atm
(c) kPa



17. Hvernig myndi notkun rokgjarns vökva hafa áhrif á mælingu gass þegar notaðir eru opnir þrýstimælar annars vegar og lokaðir þrýstimælar hins vegar?

9.2 Tengsl þrýstings, rúmmáls, efnismagns og hitastigs: Kjörgaslögmálið

18. Stundum getur það valdið sprungnu dekki ef reiðhjól er skilið eftir í sólinni á heitum degi. Hvers vegna?

19. Útskýrðu hvernig rúmmál loftbólnanna sem kafari andar frá sér (mynd 9.16) breytist þegar þær stíga upp á yfirborðið, að því gefnu að þær haldist heilar.

20. Ein leið til að setja fram lögmál Boyles er: „Að öðru jöfnu er þrýstingur gass í öfugu hlutfalli við rúmmál þess.“ (a) Hver er merking hugtaksins „í öfugu hlutfalli“? (b) Hvað er þetta „annað“ sem þarf að vera jafnt?

21. Önnur leið til að setja fram lögmál Avogadros er: „Að öðru jöfnu er fjöldi sameinda í gasi í beinu hlutfalli við rúmmál gassins.“ (a) Hver er merking hugtaksins „í beinu hlutfalli“? (b) Hvað er þetta „annað“ sem þarf að vera jafnt?

22. Hvernig myndi línuritið á mynd 9.12 breytast ef mólfjöldi gassins í sýninu sem notað var til að ákvarða ferilinn væri tvöfaldaður?

23. Hvernig myndi línuritið á mynd 9.13 breytast ef mólfjöldi gassins í sýninu sem notað var til að ákvarða ferilinn væri tvöfaldaður?

24. Til viðbótar við þau gögn sem finna má á mynd 9.13, hvaða aðrar upplýsingar þurfum við til að finna massa loftsýnisins sem notað var til að ákvarða línuritið?

25. Ákvarðaðu rúmmál 1 mól af CH_4 gasi við 150 K og 1 atm með því að nota mynd 9.12.

26. Ákvarðaðu þrýsting gassins í sprautunni sem sýnd er á mynd 9.13 þegar rúmmál þess er 12,5 mL, með því að nota:

(a) viðeigandi línurit
(b) lögmál Boyles

27. Úðabrúsi er notaður þar til hann er tómur að undanskildu drifgasinu, sem hefur þrýstinginn 1344 torr við 23 °C. Ef brúsanum er kastað í eld (T = 475 °C), hver verður þá þrýstingurinn í heitum brúsanum?

28. Hvert er hitastig 11,2 L sýnis af kolmónoxíði, CO, við 744 torr ef það tekur 13,3 L að rúmmáli við 55 °C og 744 torr?

29. Vetni með rúmmálið 2,50 L, mælt við –196 °C, er hitað upp í 100 °C. Reiknaðu rúmmál gassins við hærra hitastigið, að því gefnu að þrýstingur haldist óbreyttur.

30. Blaðra sem blásin er upp með þremur andardráttum af lofti hefur rúmmálið 1,7 L. Hvert er rúmmál blöðrunnar við sama hitastig og þrýsting ef fimm jafnstórum andardráttum er bætt við hana?

31. Veðurblaðra inniheldur 8,80 mól af helíumi við 0,992 atm þrýsting og 25 °C hitastig við yfirborð jarðar. Hvert er rúmmál blöðrunnar við þessar aðstæður?



32. Rúmmál loftpúða í bíl var 66,8 L þegar hann var blásinn upp við 25 °C með 77,8 g af köfnunarefnisgasi. Hver var þrýstingurinn í púðanum í kPa?

33. Hversu mörg mól af bórþríflúoríðgasi, BF_3, eru í 4,3410 L peru við 788,0 K ef þrýstingurinn er 1,220 atm? Hversu mörg grömm af BF_3?

34. Joð, I_2, er fast efni við stofuhita en þurrgufar (breytist úr föstu efni í gas) þegar það er hitað. Hvert er hitastigið í 73,3 mL peru sem inniheldur 0,292 g af I_2 gufu við 0,462 atm þrýsting?

35. Hversu mörg grömm af gasi eru til staðar í hverju af eftirfarandi tilvikum?

(a) 0,100 L af CO_2 við 307 torr og 26 °C
(b) 8.75 L of C_2H_4, at 378.3 kPa and 483 K

(c) 221 mL af Ar við 0,23 torr og −54 °C

36. Háloftsblaðra er fyllt með $1{,}41 \times 10^4$ L af vetni við 21 °C hitastig og 745 torr þrýsting. Hvert er rúmmál blöðrunnar í 20 km hæð, þar sem hitastigið er −48 °C og þrýstingurinn er 63,1 torr?×

37. Kútur með læknasúrefni hefur rúmmálið 35,4 L og inniheldur O_2 við 151 atm þrýsting og 25 °C hitastig. Hvaða rúmmáli af O_2 samsvarar þetta við eðlilegar líkamsaðstæður, það er að segja við 1 atm og 37 °C?

38. Stór köfunarkútur (mynd 9.16) með rúmmálið 18 L þolir allt að 220 bar þrýsting. Kúturinn er fylltur við 20 °C og inniheldur nægt loft til að veita kafara 1860 L af lofti við 2,37 atm þrýsting (45 feta dýpi). Var kúturinn fylltur til fulls við 20 °C?

39. 20,0 L gaskútur sem inniheldur 11,34 kg af bútani, C_4H_{10}, er opnaður út í andrúmsloftið. Reiknaðu massa gassins sem yrði eftir í kútnum ef hann væri opnaður og gasið slyppi út þar til þrýstingurinn í kútnum yrði jafn loftþrýstingi, 0,983 atm, við hitastigið 27 °C.

40. Í hvíld neytir meðalkarlmaður sem er 70 kg að massa um 14 L af hreinu O_2 á klukkustund við 25 °C og 100 kPa. Hversu mörg mól af O_2 neytir 70 kg maður sem hvílist í 1,0 klst.?

41. Fyrir tiltekið magn af gasi sem sýnir kjörhegðun, teiknaðu merkt línurit af:

(a) breytingu á P miðað við V
(b) breytingu á V miðað við T
(c) breytingu á P miðað við T
(d) breytileiki með $V\frac{1}{P}$

42. Einn lítri af metangasi, CH_4, við staðalaðstæður (STP) inniheldur fleiri vetnisfrumeindir en einn lítri af hreinu vetnisgasi, H_2, við STP. Notaðu lögmál Avogadros sem grunn til að útskýra hvers vegna.

43. Áhrif klórflúorkolefna (eins og CCl_2F_2) á eyðingu ósonlagsins eru vel þekkt. Notkun staðgengilsefna, eins og $CH_3CH_2F(g)$, í stað klórflúorkolefna hefur að miklu leyti leyst vandamálið. Reiknaðu rúmmálið sem 10,0 g af hvoru þessara efnasambanda taka við staðalaðstæður (STP):

(a) $CCl_2F_2(g)$
(b) $CH_3CH_2F(g)$

44. Þegar 1 g af geislavirka frumefninu radíni hrörnar á einu ári, myndast $1{,}16 \times 10^{18}$ alfaeindir (helíumkjarnar). Hver alfaeind verður að frumeind í helíumgasi. Hver er þrýstingur helíumgassins, mældur í paskölum, ef það tekur 125 mL rúmmál við 25 °C?×

45. Blaðra með rúmmálið 100,21 L við 21 °C og 0,981 atm er látin laus og sleppur rétt svo yfir tind Crumpit-fjalls í Bresku Kólumbíu. Ef endanlegt rúmmál blöðrunnar er 144,53 L við hitastigið 5,24 °C, hver er þrýstingurinn sem blaðran verður fyrir þegar hún fer yfir Crumpit-fjall?

46. Ef hitastig ákveðins magns af gasi er tvöfaldað við fast rúmmál, hvað verður um þrýstinginn?

47. Ef rúmmál ákveðins magns af gasi er þrefaldað við fast hitastig, hvað verður um þrýstinginn?

9.3 Efnamagnfræði lofttegunda, gasblandna og efnahvarfa

48. Hver er eðlismassi hláturgass, díniturmónoxíðs, N_2O, við hitastigið 325 K og þrýstinginn 113,0 kPa?

49. Reiknaðu eðlismassa freons 12, CF_2Cl_2, við 30,0 °C og 0,954 atm.

50. Hvort hefur meiri eðlismassa við sama hitastig og þrýsting, þurrt loft eða loft mettað vatnsgufu? Útskýrðu.

51. Kútur með $O_2(g)$ sem sjúklingar með lungnaþembu nota til öndunar hefur rúmmálið 3,00 L við þrýstinginn 10,0 atm. Ef hitastig kútsins er 28,0 °C, hver er massi súrefnisins í kútnum?

52. Hver er mólmassi gass ef 0,0494 g af gasinu taka rúmmálið 0,100 L við hitastigið 26 °C og þrýstinginn 307 torr?

53. Hver er mólmassi gass ef 0,281 g af gasinu taka rúmmálið 125 mL við hitastigið 126 °C og þrýstinginn 777 torr?

54. Hvernig gætir þú sýnt fram á það með tilraun að sameindaformúla própens sé C_3H_6, en ekki CH_2?

55. Eðlismassi tiltekins flúoríðs af fosfór á gasformi er 3,93 g/L við staðalaðstæður (STP). Reiknaðu mólmassa þessa flúoríðs og ákvarðaðu sameindaformúlu þess.

56. Hugleiddu þessa spurningu: Hver er sameindaformúla efnasambands sem inniheldur 39% C, 45% N og 16% H ef 0,157 g af efnasambandinu tekur 125 mL að rúmmáli við 99,5 kPa þrýsting og 22 °C hita?

(a) Lýstu skrefunum sem þarf til að svara spurningunni.
(b) Svaraðu spurningunni.

57. 36,0 L gaskútur, sem notaður er til að stilla blóðgasgreina á rannsóknarstofum, inniheldur 350 g af CO_2, 805 g af O_2 og 4.880 g af N_2. Hver er þrýstingurinn í kútnum í atm við 25 °C?

58. Kútur með gasblöndu, sem notuð er til að stilla blóðgasgreina á rannsóknarstofum, inniheldur 5,0% CO_2, 12,0% O_2 og afganginn N_2 við 146 atm heildarþrýsting. Hver er hlutþrýstingur hvers efnis í gasinu? (Uppgefnar prósentur sýna hlutfall heildarþrýstings sem stafar af hverju efni.)

59. Gassýni sem einangrað var úr óunninni jarðolíu inniheldur 90,0% CH_4, 8,9% C_2H_6 og 1,1% C_3H_8 við 307,2 kPa heildarþrýsting. Hver er hlutþrýstingur hvers efnis í gasinu? (Uppgefnar prósentur sýna hlutfall heildarþrýstings sem stafar af hverju efni.)

60. Blanda af 0,200 g af H_2, 1,00 g af N_2 og 0,820 g af Ar er geymd í lokuðu íláti við staðalaðstæður (STP). Finndu rúmmál ílátsins og gerðu ráð fyrir að lofttegundirnar hagi sér eins og kjörgas.

61. Flestar blöndur vetnisgass og súrefnisgass eru sprengifimar. Blanda sem inniheldur minna en 3,0 % O_2 er það þó ekki. Ef nægu O_2 er bætt við kút með H_2 við 33,2 atm þannig að heildarþrýstingurinn verði 34,5 atm, er blandan þá sprengifim?

62. Kvikasilfursgufumælir á almennum markaði getur greint styrk loftkenndra kvikasilfursfrumeinda (sem eru eitraðar) í lofti allt niður í 2×10^{-6} mg/L af lofti. Hver er hlutþrýstingur kvikasilfursgufunnar við þennan styrk ef loftþrýstingurinn er 733 torr við 26 °C?×

63. Sýni af kolmónoxíði var safnað yfir vatni við 756 torr heildarþrýsting og 18 °C hita. Hver er þrýstingur kolmónoxíðsins? (Sjá töflu 9.2 fyrir gufuþrýsting vatns.)

64. Í tilraun á rannsóknarstofu í almennri efnafræði safnaði nemandi gassýni yfir vatni. Rúmmál gassins var 265 mL við 753 torr þrýsting og 27 °C hita. Massi gassins var 0,472 g. Hver var mólmassi gassins?

65. Joseph Priestley framleiddi fyrstur hreint súrefni með því að hita kvikasilfuroxíð, HgO: 2 HgO (s) ⟶ 2 Hg (l) + O_2(g)

$$2\,HgO(s) \rightarrow 2\,Hg(l) + O_2(g)$$

(a) Lýstu skrefunum sem þarf til að svara eftirfarandi spurningu: Hvaða rúmmál af O_2 við 23 °C og 0,975 atm myndast við niðurbrot á 5,36 g af HgO?

(b) Svaraðu spurningunni.

66. Cavendish framleiddi vetni árið 1766 með þeirri nýstárlegu aðferð að leiða gufu gegnum rauðglóandi byssuhlaup: 4 H_2O (g) + 3 Fe (s) ⟶ Fe_3O_4 (s) + 4 H_2 (g)

$$4\,H_2O(g) + 3\,Fe(s) \rightarrow Fe_3O_4(s) + 4\,H_2(g)$$

(a) Lýstu skrefunum sem þarf til að svara eftirfarandi spurningu: Hvaða rúmmál af H_2 við 745 torr þrýsting og 20 °C hitastig er hægt að framleiða með hvarfi 15,0 g af H_2O?

(b) Svaraðu spurningunni.

67. Hægt er að endurvinna klórflúorkolefnið CCl_2F_2 í annað efnasamband með því að láta það hvarfast við vetni til að mynda CH_2F_2 (g), sem er gagnlegt efnasamband í efnaframleiðslu: CCl_2F_2 (g) + 4 H_2 (g) ⟶ CH_2F_2 (g) + 2 HCl(g)

$$CCl_2F_2(g) + 4\,H_2(g) \rightarrow CH_2F_2(g) + 2\,HCl(g)$$

(a) Lýstu skrefunum sem þarf til að svara eftirfarandi spurningu: Hvaða rúmmál af vetni við 225 atm og 35,5 °C þyrfti til að hvarfast við 1 tonn ($1{,}000 \times 10^3$ kg) af CCl_2F_2?×

(b) Svaraðu spurningunni.

68. Loftpúðar í bílum eru blásnir upp með köfnunarefnisgasi sem myndast við niðurbrot á föstu natríumazíði (NaN_3). Hitt myndefnið er natríummálmur. Reiknaðu rúmmál köfnunarefnisgass við 27 °C og 756 torr sem myndast við niðurbrot á 125 g af natríumazíði.

69. Kalk, CaO, er framleitt með því að hita kalsíumkarbónat, $CaCO_3$; koldíoxíð er hitt myndefnið.

(a) Lýstu skrefunum sem þarf til að svara eftirfarandi spurningu: Hvaða rúmmál af koldíoxíði við 875 K og 0,966 atm myndast við niðurbrot á 1 tonni ($1{,}000 \times 10^3$ kg) af kalsíumkarbónati?×

(b) Svaraðu spurningunni.

70. Áður en litlar rafhlöður komu til sögunnar voru karbíðlampar notaðir sem reiðhjólaljós. Asetýlengas, C_2H_2, og fast kalsíumhýdroxíð mynduðust við hvarf kalsíumkarbíðs, CaC_2, við vatn. Bruni asetýlengassins framkallaði ljósið. Nú til dags nota sumir hellakönnuðir sams konar lampa og kalsíumkarbíð er notað til að framleiða asetýlen fyrir karbíðbyssur.

(a) Lýstu skrefunum sem þarf til að svara eftirfarandi spurningu: Hvaða rúmmál af C_2H_2 við 1,005 atm og 12,2 °C myndast við hvarf 15,48 g af CaC_2 við vatn?

(b) Svaraðu spurningunni.

71. Reiknaðu rúmmál súrefnis sem þarf til að brenna 12,00 L af etangasi, C_2H_6, til að mynda koldíoxíð og vatn, ef rúmmál C_2H_6 og O_2 eru mæld við sömu hita- og þrýstiskilyrði.

72. Hvaða rúmmál af O_2 við staðalaðstæður (STP) þarf til að oxa 8,0 L af NO við staðalaðstæður í NO_2? Hvaða rúmmál af NO_2 myndast við staðalaðstæður?

73. Skoðaðu eftirfarandi spurningar:

(a) Hvert er heildarrúmmál $CO_2(g)$ og $H_2O(g)$ við 600 °C og 0,888 atm sem myndast við bruna á 1,00 L af C_2H_6 (g) mælt við staðalaðstæður (STP)?

(b) Hver er hlutþrýstingur H_2O í myndefnagösunum?

74. Metanól, CH_3OH, er framleitt í iðnaði með eftirfarandi efnahvarfi: CO (g) + $^2H_2$ (g) → koparhvati 300 °C, 300 atm CH_3OH (g)

$$CO(g) + 2\,H_2(g) \xrightarrow{\text{copper catalyst 300 °C, 300 atm}} CH_3OH(g)$$

Ef gert er ráð fyrir að lofttegundirnar hagi sér eins og kjörgas, finndu hlutfallið milli heildarrúmmáls hvarfefnanna og lokarúmmálsins.

75. Hvaða rúmmál af súrefni við 423,0 K og 127,4 kPa þrýsting myndast við sundrun á 129,7 g af BaO_2 í BaO og O_2?

76. 2,50 L sýni af litlausri lofttegund við staðalaðstæður (STP) sundraðist og myndaði 2,50 L af N_2 og 1,25 L af O_2 við staðalaðstæður. Hvaða litlausa lofttegund er þetta?

77. Etanól, C_2H_5OH, er framleitt í iðnaði úr etýleni, C_2H_4, með eftirfarandi hvarfaröð: 3 $C_2H_4 + H_2SO_4 \longrightarrow C_2H_5HSO_4 + (C_2H_5)_2SO_4$ $C_2H_5HSO_4 + (C_2H_5)_2SO_4 + 3\ H_2O \longrightarrow 3\ C_2H_5OH + H_2SO_4$

$$3\,C_2H_4 + 2\,H_2SO_4 \rightarrow C_2H_5HSO_4 + \left(C_2H_5\right)_2SO_4$$

$$C_2H_5HSO_4 + \left(C_2H_5\right)_2SO_4 + 3\,H_2O \rightarrow 3\,C_2H_5OH + 2\,H_2SO_4$$

Hvaða rúmmál af etýleni við staðalaðstæður (STP) þarf til að framleiða 1,000 tonn (1000 kg) af etanóli ef heildarnýtni etanóls er 90,1%?

78. Ein sameind af blóðrauða sameinast fjórum sameindum af súrefni. Ef 1,0 g af blóðrauða sameinast 1,53 mL af súrefni við líkamshita (37 °C) og þrýstinginn 743 torr, hver er þá mólmassi blóðrauðans?

79. Sýni af efnasambandi xenons og flúors var lokað inni í glerkúlu við þrýstinginn 18 torr. Vetni var bætt í kúluna þar til þrýstingurinn varð 72 torr. Þegar rafneista var hleypt í gegnum blönduna mynduðust Xe og HF. Eftir að HF hafði verið fjarlægt með hvarfi við fast KOH var lokaþrýstingur xenons og óhvarfaðs vetnis í glerkúlunni 36 torr. Hver er reynsluformúla xenonflúoríðsins í upprunalega sýninu? (Athugið: Xenonflúoríð innihalda aðeins eina xenonfrumeind í hverri sameind.)

80. Ein aðferð til að greina amínósýrur er van Slyke-aðferðin. Einkennandi amínóhópum ($-NH_2$) í próteinefnum er leyft að hvarfast við saltpéturssýrling, HNO_2, til að mynda N_2-gas. Út frá rúmmáli gassins er hægt að ákvarða magn amínósýrunnar. Lífsýni sem vó 0,0604 g og innihélt glýsín, $CH_2(NH_2)COOH$, var greint með van Slyke-aðferðinni og gaf af sér 3,70 mL af N_2 sem safnað var yfir vatni við þrýstinginn 735 torr og 29 °C. Hvert var prósentuhlutfall glýsíns í sýninu? $CH_2(NH_2)CO_2H + HNO_2 \longrightarrow CH_2(OH)CO_2H + H_2O + N_2$

$$CH_2\left(NH_2\right)CO_2H + HNO_2 \rightarrow CH_2\left(OH\right)CO_2H + H_2O + N_2$$

9.4 Útflæði og sveim lofttegunda

81. Það tekur blöðru fyllta af helíumgasi 6 klukkustundir að hjaðna niður í 50% af upprunalegu rúmmáli sínu. Hversu langan tíma mun það taka fyrir sams konar blöðru, fyllta af sama rúmmáli af vetnisgasi (í stað helíums), að minnka rúmmál sitt um 50%?

82. Útskýrðu hvers vegna fjöldi sameinda er ekki sá sami í vinstri og hægri glerkúlunum sem sýndar eru á miðmyndinni á mynd 9.27.

83. Byrjaðu á skilgreiningunni á útflæðishraða og niðurstöðu Grahams um samband hraða og mólmassa, og sýndu hvernig hægt er að leiða út jöfnu Grahamslögmálsins sem tengir hlutfallslegan útflæðishraða tveggja lofttegunda við sameindamassa þeirra.

84. Þungavatn, D_2O (mólmassi = 20,03 g mol^{-1}), er hægt að aðskilja frá venjulegu vatni, H_2O (mólmassi = 18,01), vegna mismunar á hlutfallslegum sveimhraða sameindanna í gasfasa. Reiknaðu hlutfallslegan sveimhraða H_2O og D_2O.

85. Hvaða af eftirfarandi lofttegundum sveima hægar en súrefni? F_2, Ne, N_2O, C_2H_2, NO, Cl_2, H_2S

86. Í umfjölluninni um gassveim til auðgunar úrans var því haldið fram að $^{235}UF_6$ sveimi 0,4% hraðar en $^{238}UF_6$. Sýndu útreikninginn sem styður þetta gildi. Mólmassi $^{235}UF_6$ = 235,043930 + 6 × 18,998403 = 349,034348 g/mol, og mólmassi $^{238}UF_6$ = 238,050788 + 6 × 18,998403 = 352,041206 g/mol.

×

×

87. Reiknaðu hlutfallslegan sveimhraða $^{1}H_2$ (mólmassi 2,0 g/mol) í samanburði við $^{2}H_2$ (mólmassi 4,0 g/mol) og hlutfallslegan sveimhraða O_2 (mólmassi 32 g/mol) í samanburði við O_3 (mólmassi 48 g/mol).

88. Óþekkt gas sveimar með hraðanum 83,3 mL/s í sveimbúnaði þar sem koldíoxíð sveimar með hraðanum 102 mL/s. Reiknaðu sameindamassa óþekkta gassins.

89. Þegar tveimur bómullartöppum, öðrum vættum með ammoníaki og hinum með saltsýru, er stungið samtímis í sitt hvorn enda glerrörs sem er 87,0 cm á lengd, myndast hvítur hringur úr NH_4Cl þar sem ammoníakgas (NH_3) og vetnisklóríðgas (HCl) mætast fyrst. $NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$ Í um það bil hvaða fjarlægð frá ammoníaksvætta tappanum gerist þetta? (Ábending: Reiknaðu sveimhraða bæði NH_3 og HCl og finndu hversu miklu hraðar NH_3 sveimar en HCl.)$NH_3(g) + HCl(g) \rightarrow NH_4Cl(s)$

9.5 Kvikfræði sameinda

90. Notaðu forsendur kvikfræði sameinda til að útskýra hvers vegna gas fyllir jafnt út í ílát af hvaða lögun sem er.

91. Getur hraði tiltekinnar sameindar í gasi tvöfaldast við fast hitastig? Útskýrðu svarið.

92. Lýstu því hvað verður um meðalhreyfiorku sameinda í kjörgasi þegar aðstæðum er breytt á eftirfarandi hátt:

(a) Þrýstingur gassins er aukinn með því að minnka rúmmálið við fast hitastig.
(b) Þrýstingur gassins er aukinn með því að hækka hitastigið við fast rúmmál.
(c) Meðalhraði sameindanna er tvöfaldaður.

93. Dreifing sameindahraða í helíumsýni er sýnd á mynd 9.34. Ef sýnið er kælt, mun hraðadreifingin líkjast meira dreifingu H_2 eða H_2O? Útskýrðu svarið.

94. Hvert er hlutfallið milli meðalhreyfiorku SO_2 sameindar og O_2 sameindar í blöndu tveggja lofttegunda? Hvert er hlutfall ferningsmeðaltalshraða, u_rms, lofttegundanna tveggja?

95. 1 L sýni af CO, sem í upphafi er við staðalaðstæður (STP), er hitað upp í 546 K og rúmmál þess aukið í 2 L.

(a) Hvaða áhrif hafa þessar breytingar á þrýstinginn sem gasið beitir?
(b) Hver eru áhrifin á meðalhreyfiorku sameindanna?
(c) Hver eru áhrifin á ferningsmeðaltalshraða sameindanna?

96. Ferningsmeðaltalshraði H_2 sameinda við 25 °C er um það bil 1,6 km/s. Hver er ferningsmeðaltalshraði N_2 sameindar við 25 °C?

97. Svaraðu eftirfarandi spurningum:

(a) Er þrýstingur gassins í loftbelgnum, sem sýndur er í upphafi þessa kafla, meiri en, minni en eða jafn og þrýstingur andrúmsloftsins fyrir utan belginn?

(b) Er eðlismassi gassins í loftbelgnum, sem sýndur er í upphafi þessa kafla, meiri en, minni en eða jafn og eðlismassi andrúmsloftsins fyrir utan belginn?

(c) Við 1 atm þrýsting og 20 °C hitastig hefur þurrt loft eðlismassann 1,2256 g/L. Hver er (meðal)mólmassi þurrs lofts?

(d) Meðalhitastig gassins í loftbelg er $1{,}30 \times 10^2$ °F. Reiknaðu eðlismassa þess og gerðu ráð fyrir að mólmassinn sé jafn mólmassa þurrs lofts.×

(e) Lyftigeta loftbelgs er jöfn mismuninum á massa kalda loftsins sem belgurinn ryður frá sér og massa gassins inni í belgnum. Hver er mismunurinn á massa 1,00 L af kalda loftinu í lið (c) og heita loftinu í lið (d)?

(f) Meðalloftbelgur hefur þvermálið 60 fet og rúmmálið $1{,}1 \times 10^5$ ft^3. Hver er lyftigeta slíks loftbelgs? Ef þyngd belgsins og búnaðar hans er 500 pund, hver er þá burðargeta hans fyrir farþega og farm?×

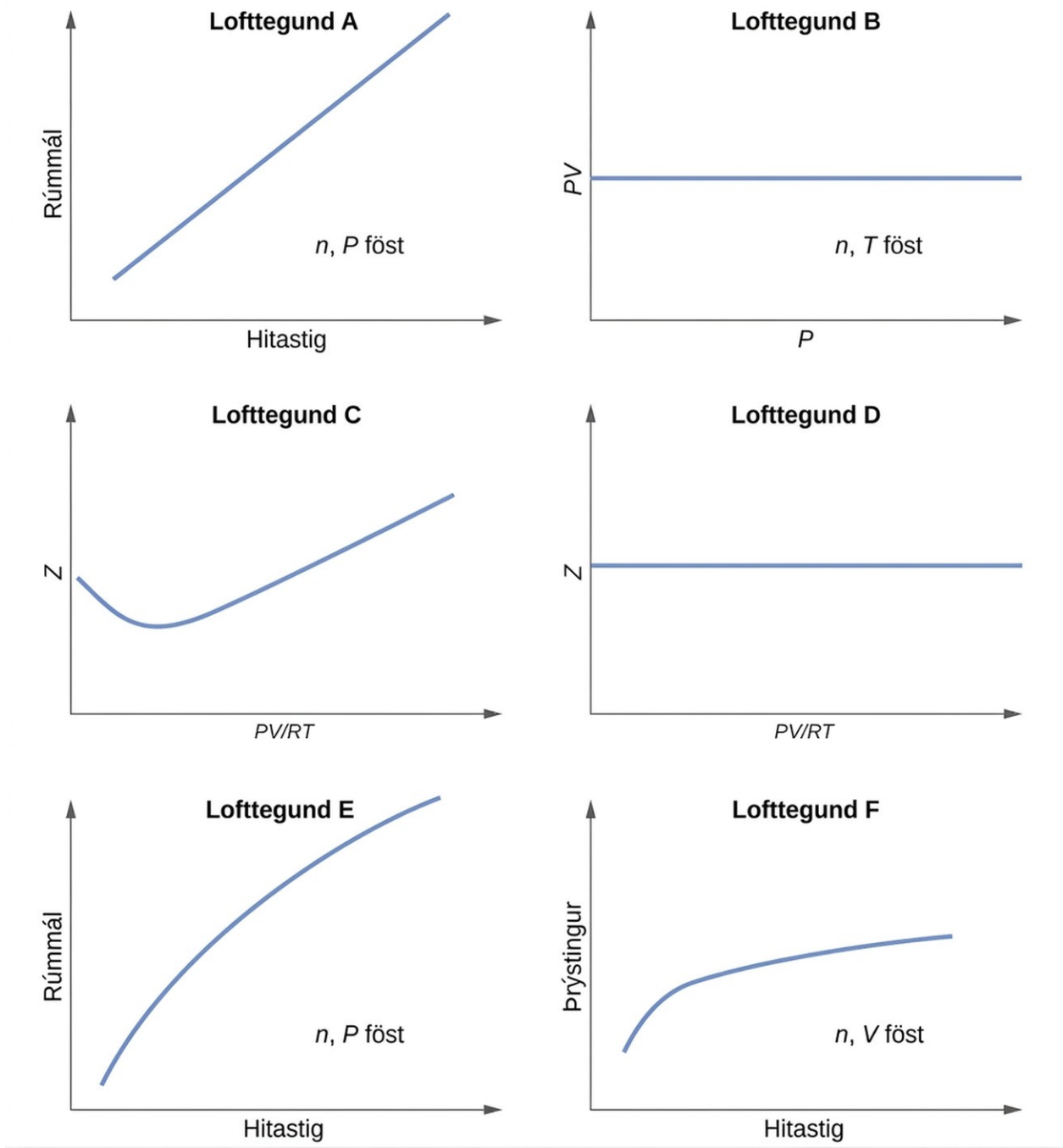
(g) Loftbelgur ber 40,0 gallónur af fljótandi própani (eðlismassi 0,5005 g/L). Hvaða rúmmál af CO_2 og H_2O gasi myndast við bruna þessa própans við staðalaðstæður (STP)?

(h) Flug loftbelgs getur varað í um það bil 90 mínútur. Ef allt eldsneytið brennur á þessum tíma, hver er þá áætlaður hraði varmataps (í kJ/min) úr heita loftinu í belgnum á meðan á fluginu stendur?

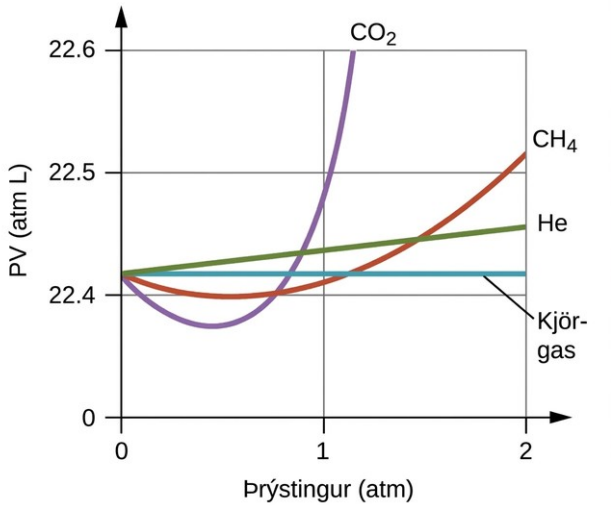
98. Sýndu fram á að hlutfallið milli sveimhraða gass 1 og sveimhraða gass 2, R_1/R_2, sé það sama við 0 °C og 100 °C. $\frac{R_1}{R_2}$,

9.6 Frávik frá kjörgashegðun

99. Hér á eftir fylgja línurit sem sýna hegðun nokkurra mismunandi lofttegunda. Hvaða lofttegundir sýna hegðun sem er verulega frábrugðin því sem búast mætti við af kjörgösum?



100. Útskýrðu hvers vegna línurit af PV fyrir CO_2 er frábrugðið línuriti fyrir kjörgas.



101. Við hvaða af eftirfarandi skilyrðum hegðar raungas sér mest eins og kjörgas og við hvaða skilyrði má búast við að raungas víki frá kjörgashegðun? Útskýrðu.

(a) hár þrýstingur, lítið rúmmál
(b) hátt hitastig, lágur þrýstingur
(c) lágt hitastig, hár þrýstingur

102. Lýstu þeim þáttum sem valda því að hegðun raungasa víkur frá hegðun kjörgass.

kjörgass.

103. Fyrir hverja af eftirfarandi lofttegundum ætti leiðrétting vegna rúmmáls sameinda að vera stærst:

CO, CO_2, H_2, He, NH_3, SF_6?

104. 0,245 L flaska inniheldur 0,467 mól af CO_2 við 159 °C. Reiknaðu þrýstinginn:

(a) með því að nota kjörgaslögmálið
(b) með því að nota van der Waals-jöfnuna
(c) Útskýrðu ástæðuna fyrir muninum.
(d) Tilgreindu hvor leiðréttingin (fyrir P eða V) er ráðandi og hvers vegna.

105. Svaraðu eftirfarandi spurningum:

(a) Ef XX hegðaði sér eins og kjörgas, hvernig liti línurit af Z á móti P þá út?

(b) Í stærstum hluta þessa kafla gerðum við útreikninga með því að líta á lofttegundirnar sem kjörgös. Var það réttlætanlegt?

(c) Hvaða áhrif hefur rúmmál gassameinda á Z? Við hvaða aðstæður eru þessi áhrif lítil? Hvenær eru þau mikil? Útskýrðu með viðeigandi skýringarmynd.

(d) Hvaða áhrif hafa aðdráttarkraftar milli sameinda á gildi Z? Við hvaða aðstæður eru þessi áhrif lítil? Hvenær eru þau mikil? Útskýrðu með viðeigandi skýringarmynd.

(e) Almennt séð, við hvaða hitastigsskilyrði mætti búast við að Z sýni mestu frávikin frá Z fyrir kjörgas?

10. KAFLI

Vökvar og föst efni



Mynd 10.1 Fast koldíoxíð („þurrís“, til vinstri) þurrgufar kröftuglega þegar það er sett í vökva (til hægri), kælir vökvann og myndar þétta vatnsþoku fyrir ofan mæliglasið. (heimild: breytt verk eftir Paul Flowers)

Yfirlit kaflans

- 10.1 Millisameindakraftar
- 10.2 Eiginleikar vökva
- 10.3 Fasaskipti
- 10.4 Fasarit
- 10.5 Fast ástand efnis
- 10.6 Grindarbyggingar í kristölluðum föstum efnum

Inngangur

Holdsveiki hefur verið skæður sjúkdómur stóran hluta mannkynssögunnar. Auk einkenna og fylgikvilla sjúkdómsins varð félagsleg fordæming hans til þess að sjúklingar voru reknir úr

samfélögum sínum og einangraðir í sérstökum byggðum. Í sumum heimshlutum tíðkaðist þetta langt fram á tuttugustu öld. Á þeim tíma var vænlegasta meðferðin við holdsveiki olía úr chaulmoogra-trénu, en olían var afar þykk, olli blöðrum og gerði meðferðina sársaukafulla og gagnslitla. Heilbrigðisstarfsfólk sem leitaði betri notkunaraðferðar hafði samband við Alice Ball, ungan efnafræðing við Háskólann á Hawaii, sem hafði skrifað meistararitgerð sína um svipaða plöntu. Ball þróaði röð verkferla, þar á meðal endurtekna sýringu og hreinsun, til að breyta eiginleikum olíunnar og einangra virku efnin, estera sem fjallað er um síðar í þessari bók. „Ball-aðferðin“, eins og hún var síðar kölluð, varð staðalmeðferð við holdsveiki í áratugi. Í vökva- og föstu ástandi eru víxlverkanir atóma og sameinda talsvert sterkar og gegna mikilvægu hlutverki við að ákvarða ýmsa eðliseiginleika efnisins. Til dæmis stafaði þykkt chaulmoogra-olíunnar, eða seigja hennar, af millisameindakröftum. Í þessum kafla verður fjallað um eðli þessara víxlverkana og áhrif þeirra á ýmsa eðliseiginleika vökva og fastra efna.

10.1 Millisameindakraftar

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- lýsa þeim tegundum millisameindakrafta sem geta verkað milli atóma eða sameinda í þéttum fösum (dreifikraftar, tvískauts-tvískautskraftar og vetnistengi)
- greina hvaða tegundir millisameindakrafta verka á tilteknar sameindir út frá byggingu þeirra
- útskýra sambandið milli millisameindakrafta í efni og þess hitastigs sem fylgir breytingum á fasa þess

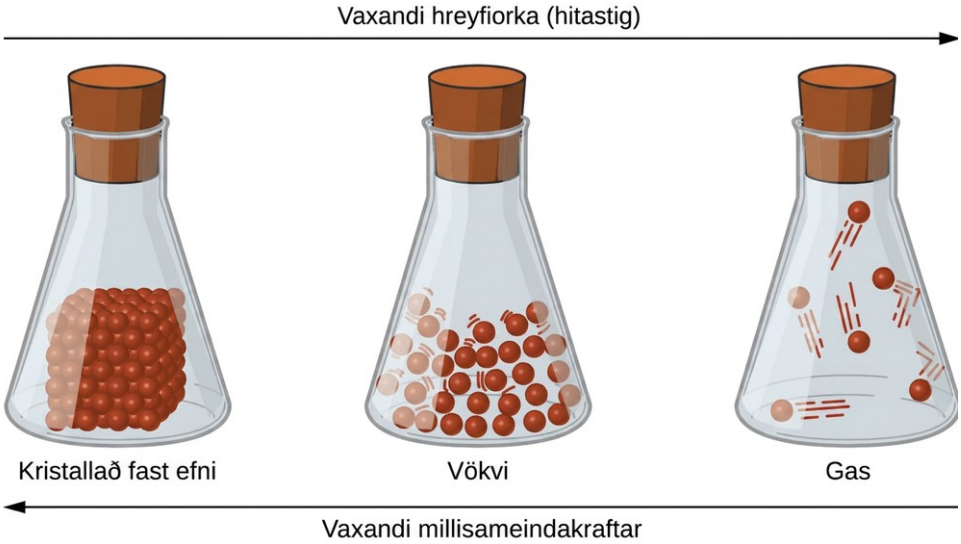
Eins og átti við um lofttegundir má nota kvikfræði sameinda til að útskýra hegðun fastra efna og vökva. Í eftirfarandi umfjöllun verður hugtakið eind notað um atóm, sameind eða jón. Athugið að hér verður algenga orðalagið „millisameindakraftar“ notað um aðdráttarkrafta milli einda efnis, hvort sem eindirnar eru sameindir, atóm eða jónir.

Skoðum þessa tvo þætti sameindaumhverfis í föstu efni, vökva og gasi:

- Eindir í föstu efni eru þétt saman og oft raðaðar í reglulegt mynstur; í vökva eru þær nálægt hver annarri án reglulegrar uppröðunar; í gasi eru þær langt hver frá annarri án reglulegrar uppröðunar.
- Eindir í föstu efni titra um fastar stöður og hreyfast almennt ekki miðað við hverja aðra; í vökva hreyfast þær fram hjá hver annarri en eru nánast í stöðugri snertingu; í gasi hreyfast þær óháð hver annarri nema þegar þær rekast á.

Munurinn á eiginleikum fasts efnis, vökva og gass endurspeglar styrk aðdráttarkraftanna milli atóma, sameinda eða jóna sem mynda hvern fasa. Fasi efnis ræðst af hlutfallslegum styrk millisameindakrafta þess og hreyfiorku (KE) sameindanna. Millisameindakraftar eru ýmsir aðdráttarkraftar sem geta verkað milli atóma og sameinda efnis vegna rafstöðufyrirbæra, eins og nánar verður lýst í þessum kaflahluta. Þessir kraftar halda eindum nálægt hver annarri, en hreyfiorka eindanna veitir orkuna sem þarf til að yfirvinna

aðdráttarkraftana og auka fjarlægðina milli einda. Mynd 10.2 sýnir hvernig breyta má eðlisástandi efnis með því að breyta hitastigi þess og þar með meðalhreyfiorku eindanna.



Mynd 10.2 Umskipti milli fasts efnis, vökva og gass eiga sér stað þegar hita- eða þrýstingsskilyrði styðja tilheyrandi breytingar á millisameindakröftum. (Athugið: Rýmið milli einda í gasfasa er mun meira en sýnt er.)

Sem dæmi um ferlin sem sýnd eru á þessari mynd má skoða vatnssýni. Þegar vatnsgufa er kæld nægilega mikið geta aðdráttarkraftar milli H_2O-sameinda haldið þeim saman þegar þær komast í snertingu hver við aðra; gasið þéttist og myndar H_2O í vökvaformi. Til dæmis myndast fljótandi vatn utan á köldu glasi þegar vatnsgufan í loftinu kælist við kalda glasið, eins og sjá má á mynd 10.3.



Mynd 10.3 Þétting á sér stað þegar vatnsgufa í loftinu kælist nægilega mikið til að mynda fljótandi vatn, svo sem (a) utan á köldu drykkjarglasi eða (b) í formi þoku. (mynd a: breytt verk eftir Jenny Downing; mynd b: breytt verk eftir Cory Zanker)

Einnig er hægt að gera mörg gös fljótandi með því að þjappa þeim saman, ef hitastigið er ekki of hátt. Aukinn þrýstingur færir sameindir gassins nær hver annarri, þannig að aðdráttarkraftar milli sameindanna verða sterkir miðað við hreyfiorku þeirra. Þar af leiðandi mynda þær vökva. Bútan, C_4H_{10}, er eldsneytið sem notað er í einnota kveikjara og er gas við staðalhita og staðalþrýsting. Inni í eldsneytishólfi kveikjarans er bútaninu þjappað saman við þrýsting sem veldur því að það þéttist í vökva, eins og sýnt er á mynd 10.4.



Mynd 10.4 Bútangasi er þjappað saman í geymsluhólfi einnota kveikjara, sem leiðir til þess að það þéttist í vökva. (mynd: breytt verk eftir „Sam-Cat“/Flickr)

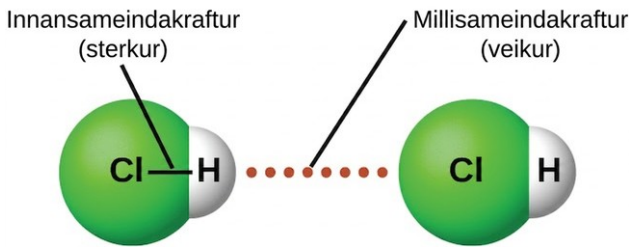
Að lokum, ef hitastig vökva verður nægilega lágt eða þrýstingurinn á vökvann verður nægilega mikill, hafa sameindir vökvans ekki lengur næga hreyfiorku til að yfirvinna millisameindakraftana sín á milli, og fast efni myndast. Ítarlegri umfjöllun um þessar og aðrar breytingar á eðlisástandi, eða fasaskipti, kemur síðar í þessum kafla.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Hér má nálgast gagnvirka hermun um ástand efnis, fasaskipti og millisameindakrafta. Þessi hermun er gagnleg til að sjá fyrir sér hugtök sem kynnt eru í þessum kafla.

Kraftar milli sameinda

Við réttar aðstæður valda aðdráttarkraftar milli allra gassameinda því að þær mynda vökva eða föst efni. Þetta stafar af millisameindakröftum, ekki innansameindakröftum. Innansameindakraftar verka innan sameindar og halda henni saman, til dæmis tengin milli atóma. Millisameindakraftar eru aðdráttarkraftar milli sameinda og ákvarða marga eðliseiginleika efnis. Mynd 10.5 sýnir muninn á þessum sameindakröftum. Styrkur þessara aðdráttarkrafta er mjög breytilegur, en millisameindakraftar milli lítilla sameinda eru yfirleitt veikir miðað við innansameindakraftana sem tengja atóm saman innan sameindar. Til dæmis þarf aðeins um 17 kJ til að yfirvinna millisameindakraftana í einu móli af fljótandi HCl og breyta því í HCl-gas. Til að rjúfa samgildu tengin milli vetnis- og klóratóma í einu móli af HCl þarf hins vegar um 25 sinnum meiri orku, eða 430 kJ.

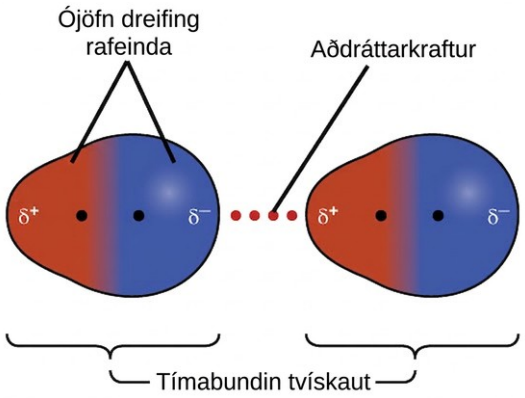


Innansameindakraftar halda sameind saman. Millisameindakraftar halda mörgum sameindum saman og ákvarða marga eiginleika efnis.

Allir aðdráttarkraftar milli hlutlausra atóma og sameinda kallast van der Waals-kraftar, þótt oftar sé vísað til þeirra óformlega sem aðdráttarkrafta milli sameinda. Í næstu þremur hlutum þessa kafla skoðum við hinar ýmsu tegundir millisameindakrafta.

Dreifikraftar

Einn þriggja van der Waals-krafta er til staðar í öllum þéttum fösum, óháð eðli atómanna eða sameindanna sem mynda efnið. Þessi aðdráttarkraftur kallast London-dreifikraftur, til heiðurs þýsk-bandaríska eðlisfræðingnum Fritz London, sem útskýrði hann fyrstur árið 1928. Krafturinn er oft einfaldlega kallaður dreifikraftur. Þar sem rafeindir atóms eða sameindar eru á stöðugri hreyfingu, eða vegna þess að staðsetning rafeindar er háð skammtafræðilegum breytileika, getur atóm eða sameind hvenær sem er myndað tímabundið augnablikstvískaut ef rafeindirnar dreifast ósamhverft. Þetta tvískaut getur síðan raskað rafeindum nálægs atóms eða nálægrar sameindar og myndað spanað tvískaut. Þessi tvö hraðbreytilegu, tímabundnu tvískaut valda því tiltölulega veikum rafstöðuaðdrætti milli eindanna, svokölluðum dreifikrafti eins og sýnt er á mynd 10.6.



Mynd 10.6 Dreifikraftar verða til við myndun tímabundinna tvískauta, eins og hér er sýnt fyrir tvær óskautaðar tvíatóma sameindir.

Dreifikraftar sem myndast milli atóma í mismunandi sameindum geta dregið sameindirnar tvær hvor að annarri. Kraftarnir eru þó tiltölulega veikir og verða aðeins marktækir þegar sameindirnar eru mjög nálægt hvor annarri. Stærri og þyngri atóm og sameindir sýna sterkari dreifikrafta en smærri og léttari atóm og sameindir. F_2 og Cl_2 eru lofttegundir við stofuhita (sem endurspeglar veikari aðdráttarkrafta); Br_2 er vökvi og I_2 er fast efni (sem endurspeglar

sterkari aðdráttarkrafta). Leitni í mældum bræðslu- og suðumörkum halógena sýnir þessi áhrif greinilega, eins og sjá má í töflu 10.1.
Bræðslu- og suðumörk halógena

Tafla 10.1

Halógen	Mólmassi	Atómradíus	Bræðslumark	Suðumark
fluorine, F_2	38 g/mól	72 pm	53 K	85 K
chlorine, Cl_2	71 g/mól	99 pm	172 K	238 K
bromine, Br_2	160 g/mól	114 pm	266 K	332 K
iodine, I_2	254 g/mól	133 pm	387 K	457 K
astatine, At_2	420 g/mól	150 pm	575 K	610 K

Hækkun bræðslu- og suðumarks með aukinni atóm- eða sameindastærð má skýra með því að skoða hvernig rafeindaskipan atómanna eða sameindanna í efninu hefur áhrif á styrk dreifikrafta. Í stærra atómi eru gildisrafeindirnar að jafnaði lengra frá kjarnanum en í smærra atómi. Því eru þær lauslega bundnar og geta auðveldara myndað þau skammvinnu tvískaut sem valda aðdráttarkröftunum. Mælikvarði á það hversu auðvelt eða erfitt er fyrir aðra rafstöðuhleðslu, til dæmis nálæga jón eða skautaða sameind, að raska hleðsludreifingu sameindar, rafeindaskýi hennar, kallast skautunarhæfni. Sameind með hleðsluský sem auðvelt er að raska er sögð mjög skautanleg og hefur sterka dreifikrafta. Sameind með hleðsluský sem erfitt er að raska er aftur á móti lítt skautanleg og hefur veika dreifikrafta.

DÆMI 10.1

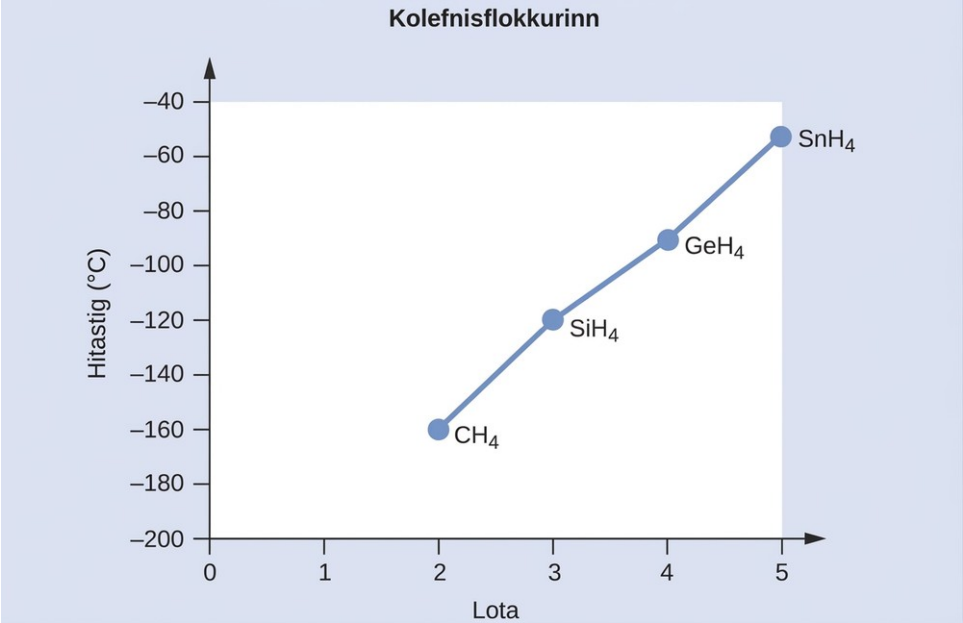
London-kraftar og áhrif þeirra

Raðið eftirfarandi efnasamböndum frumefnis í flokki 14 og vetnis frá lægsta til hæsta suðumarks: CH_4, SiH_4, GeH_4 og SnH_4. Rökstyðjið svarið.

Lausn

Ef beitt er þeirri þekkingu sem aflað var í kaflanum um efnatengi og sameindarúmfræði má spá fyrir um að öll þessi efnasambönd séu óskautuð. Því verka aðeins dreifikraftar milli þeirra: því minni sem sameindin er, því minna skautanleg er hún og því veikari eru dreifikraftarnir; því stærri sem sameindin er, því sterkari eru dreifikraftarnir. Mólmassar CH_4, SiH_4, GeH_4 og SnH_4 eru um það bil 16 g/mól, 32 g/mól, 77 g/mól og 123 g/mól, í þessari röð. Þess vegna er búist við að CH_4 hafi lægsta suðumarkið og SnH_4 það hæsta. Röðin frá lægsta til hæsta suðumarks er því $CH_4 < SiH_4 < GeH_4 < SnH_4$.

Línurit af raunverulegum suðumörkum þessara efnasambanda sem fall af lotu frumefnisins í flokki 14 sýnir að þessi spá er rétt:



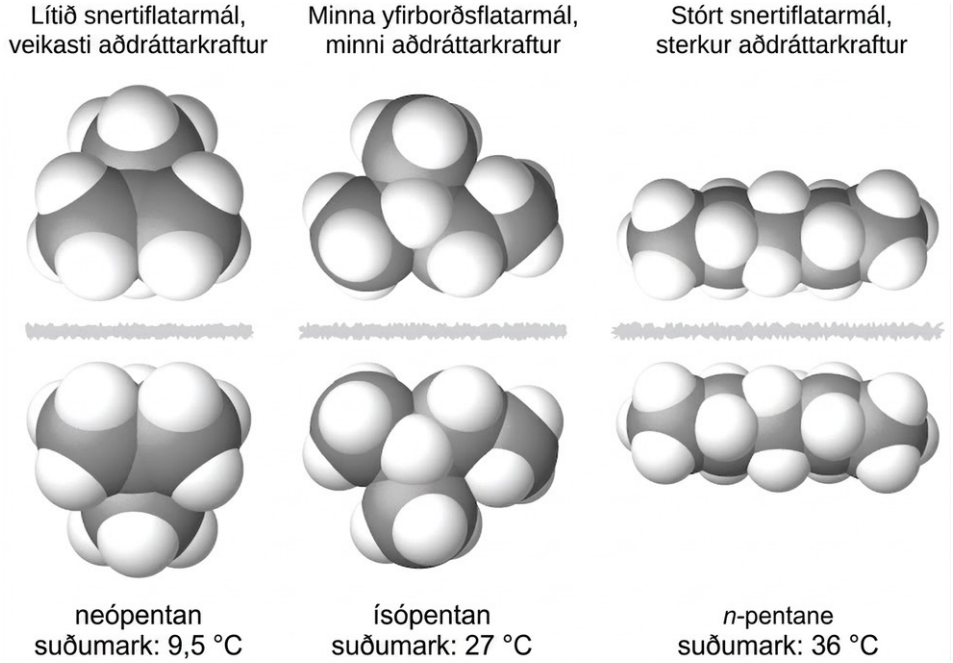
Prófaðu þig

Raðaðu eftirfarandi kolvetnum frá lægsta til hæsta suðumarks: C_2H_6, C_3H_8 og C_4H_{10}.

SVAR:

$C_2H_6 < C_3H_8 < C_4H_{10}$. Öll þessi efnasambönd eru óskautuð og hafa aðeins London-dreifikrafta: því stærri sem sameindin er, því sterkari eru dreifikraftarnir og því hærra er suðumarkið. Röðin frá lægsta til hæsta suðumarks er því $C_2H_6 < C_3H_8 < C_4H_{10}$.

Lögun sameinda hefur einnig áhrif á styrk dreifikrafta á milli þeirra. Til dæmis eru suðumörk hverfanna n-pentans, ísópentans og neópentans (sýnd á mynd 10.7) 36 °C, 27 °C og 9,5 °C. Þótt þessi efnasambönd samanstandi af sameindum með sömu efnaformúlu, C_5H_{12}, bendir munurinn á suðumörkum til þess að dreifikraftar í vökvafasa séu mismunandi. Þeir eru sterkastir hjá n-pentani en veikastir hjá neópentani. Aflöng lögun n-pentans gefur stærra yfirborðsflatarmál fyrir snertingu milli sameinda og leiðir því til sterkari dreifikrafta. Þéttari lögun ísópentans gefur minna yfirborðsflatarmál fyrir snertingu milli sameinda og þar af leiðandi veikari dreifikrafta. Sameindir neópentans eru þéttastar af þessum þremur, gefa minnsta yfirborðsflatarmálið fyrir snertingu milli sameinda og hafa því veikustu dreifikraftana. Þessi hegðun er hliðstæð tengingunni sem getur myndast milli VELCRO-klísturræmna: því stærra sem snertiflatarmálið er, því sterkari er tengingin.



Mynd 10.7 Styrkur dreifikraftanna eykst með snertiflatarmáli milli sameinda, eins og suðumörk þessara pentanhverfa sýna.

EFNAFRÆÐI Í DAGLEGU LÍFI

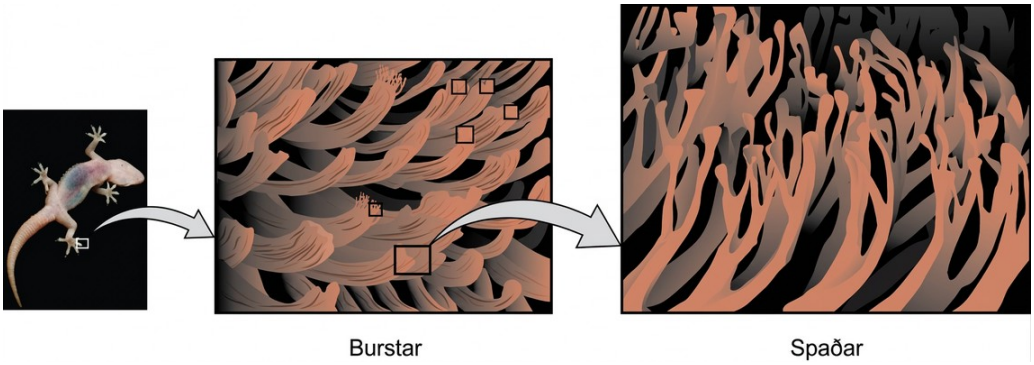
Gekkóar og millisameindakraftar

Gekkóar hafa ótrúlegan hæfileika til að tolla við flest yfirborð. Þeir geta hlaupið hratt upp slétta veggi og eftir loftum sem hafa engar festur, og þeir gera þetta án þess að hafa sogskálar eða klístur á tánum. Þótt gekkó geti auðveldlega lyft fótunum þegar hann gengur eftir yfirborði, þá festist hann við það ef reynt er að taka hann upp. Hvernig fara gekkóar (ásamt köngulóm og sumum skordýrum) að þessu? Þótt þetta fyrirbæri hafi verið rannsakað í mörg hundruð ár, uppgötvuðu vísindamenn ekki fyrr en nýlega smáatriðin í því ferli sem gerir fótum gekkóa kleift að hegða sér á þennan hátt.

Tær gekkóa eru þaktar hundruðum þúsunda örsmárra hára sem kallast burst (e. setae), og hvert burst greinist síðan í hundruð örsmárra, flatra og þríhyrningslaga enda sem kallast spaðar (e. spatulae). Hinn gríðarlegi fjöldi spaða á burstunum veitir gekkóanum, sem sýndur er á mynd 10.8, stórt heildaryfirborðsflatarmál til að tolla við yfirborð. Árið 2000 komst Kellar Autumn, sem leiðir fjölþjóðlegt rannsóknarteymi um gekkóa, að því að gekkóar tolltu jafn vel við skautað kísildíoxíð og óskautað gallíumarsenið. Þetta sannaði að gekkóar tolla við yfirborð vegna dreifikrafta — veikra millisameindakrafta sem stafa af tímabundinni, samstilltri hleðsludreifingu milli nálægra sameinda. Þótt dreifikraftar séu mjög veikir, er heildaraðdráttaraflið yfir milljónir spaða nægilega mikið til að bera margfalda þyngd gekkóans.

Árið 2014 þróuðu tveir vísindamenn líkan til að útskýra hvernig gekkóar geta skipt hratt á milli þess að vera „klístraðir“ og „óklístraðir“. Alex Greaney og Congcong Hu við Oregon State

University lýstu því hvernig gekkóar geta náð þessu fram með því að breyta horninu milli spaða sinna og yfirborðsins. Fætur gekkóa, sem eru venjulega óklístraðir, verða klístraðir þegar lítill skerkraftur verkar á þá. Með því að kreppa og rétta úr tánum geta gekkóar skipt á milli þess að festast við og losna frá yfirborði, og þannig hreyft sig auðveldlega eftir því. Síðari rannsóknir undir forystu Alyssu Stark við University of Akron sýndu að gekkóar geta haldið gripi sínu á vatnsfælnum yfirborðum (svipuðu og laufblöðin í heimkynnum þeirra) jafn vel hvort sem yfirborðið er blautt eða þurrt. Í tilraun Stark var borði notaður til að toga varlega í gekkóana þar til þeir runnu til, svo að rannsakendurnir gætu ákvarðað getu gekkóanna til að halda sér á ýmsum yfirborðum við blautar og þurrar aðstæður. Frekari rannsóknir gætu að lokum leitt til þróunar á betri límefnum og annarri hagnýtingu.



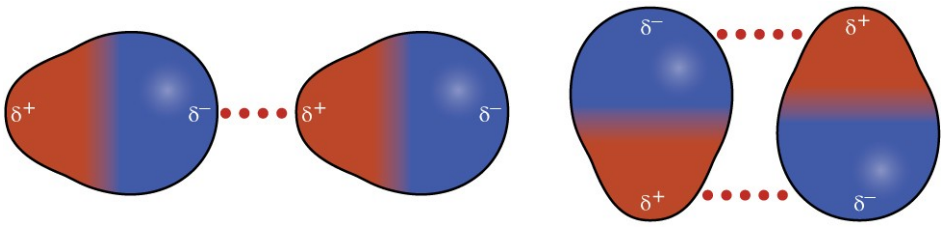
Mynd 10.8 Tær gekkóa innihalda mikinn fjölda örsmárra hára (bursta), sem greinast í marga þríhyrningslaga enda (spaða). Gekkóar tolla við yfirborð vegna van der Waals-krafta milli yfirborðsins og milljóna spaða gekkóans. Með því að breyta því hvernig spaðarnir snerta yfirborðið geta gekkóar kveikt og slökkt á viðloðun sinni. (ljósmynd: breytt verk eftir „JC*+A!“/Flickr)

TENGILL Á NÁMSEFNI

Horfðu á þetta myndband til að fræðast meira um rannsóknir Kellar Autumn sem leiddu í ljós að van der Waals-kraftar bera ábyrgð á getu gekkóa til að tolla við og klifra.

Tvískauts-tvískautsaðdráttur

Rifjið upp úr kaflanum um efnatengi og sameindarúmfræði að skautaðar sameindir hafa jákvæða hluthleðslu öðrum megin og neikvæða hluthleðslu hinum megin; þessi hleðsluaðskilnaður kallast tvískaut. Lítum á skautaða sameind eins og vetnisklóríð, HCl. Í HCl-sameindinni ber rafneikvæðara Cl-atómið neikvæðu hluthleðsluna, en minna rafneikvæða H-atómið ber jákvæðu hluthleðsluna. Aðdráttarkraftur milli HCl-sameinda stafar af aðdrætti milli jákvæða enda einnar HCl-sameindar og neikvæða enda annarrar. Þessi aðdráttarkraftur kallast tvískauts-tvískautsaðdráttur, rafstöðukrafturinn milli jákvætt hluthlaðins enda einnar skautaðrar sameindar og neikvætt hluthlaðins enda annarrar, eins og sýnt er á mynd 10.9.



Mynd 10.9 Þessi mynd sýnir tvær upprööanir skautaðra sameinda, eins og HCl, þar sem aðdráttarkraftur getur myndast milli neikvætt hluthlaðins enda einnar sameindar og jákvætt hluthlaðins enda annarrar.

Áhrif tvískauts-tvískautsaðdráttar eru augljós þegar við berum saman eiginleika HCl-sameinda og óskautaðra F_2-sameinda. Bæði HCl og F_2 samanstanda af sama fjölda atóma og hafa um það bil sama sameindamassa. Við hitastigið 150 K hafa sameindir beggja efna sömu meðalhreyfiorku (KE). Hins vegar duga tvískauts-tvískautskraftarnir milli HCl-sameinda til að láta þær „loða saman“ og mynda vökva. Tiltölulega veikari dreifikraftar milli óskautaðra F_2-sameinda duga ekki til þess, og því er F_2 gas við þetta hitastig. Hærra venjulegt suðumark HCl (188 K) miðað við F_2 (85 K) endurspeglar meiri styrk tvískauts-tvískautsaðdráttar milli HCl-sameinda, samanborið við aðdráttinn milli óskautaðra F_2-sameinda. Við notum oft gildi eins og suðu- eða frostmark, eða gufunar- eða bræðsluvermi, sem mælikvarða á hlutfallslegan styrk millisameindakrafta í mismunandi efnum.

DÆMI 10.2

Tvískauts-tvískautskraftar og áhrif þeirra

Spáðu fyrir um hvort hafi hærra suðumark: N_2 eða CO. Rökstyddu svarið.

Lausn

CO og N_2 eru bæði tvíatóma sameindir með massa um það bil 28 amu og verða því fyrir svipuðum London-dreifikröftum. Þar sem CO er skautuð sameind verður hún einnig fyrir tvískauts-tvískautskrafti. Þar sem N_2 er óskautað geta sameindir þess ekki myndað tvískauts-tvískautskrafta. Tvískauts-tvískautskraftarnir milli CO-sameinda eru hlutfallslega sterkari en dreifikraftarnir milli óskautaðra N_2-sameinda og því er búist við að CO hafi hærra suðumark.

Prófaðu þig

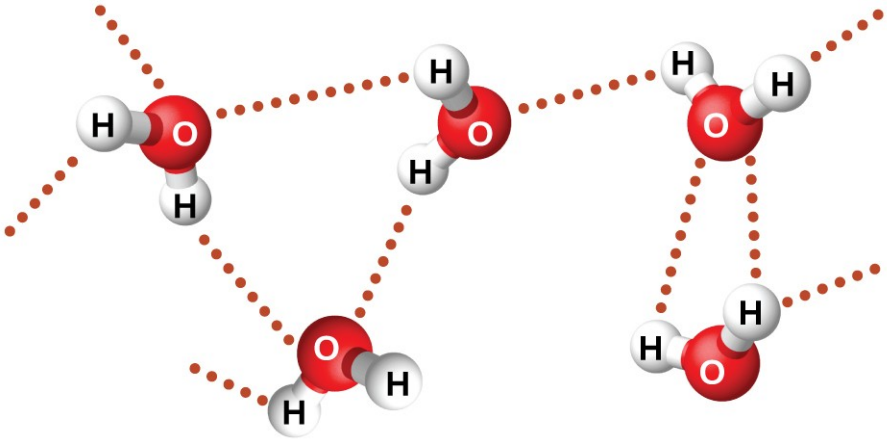
Spáðu fyrir um hvort hafi hærra suðumark: ICl eða Br_2. Rökstyddu svarið.

SVAR:

ICl. ICl og Br_2 hafa svipaðan massa (~160 amu) og verða því fyrir svipuðum London-dreifikröftum. ICl er skautað og myndar því einnig tvískauts-tvískautskrafta; Br_2 er óskautað og gerir það ekki. Því þarf meiri orku til að yfirvinna tiltölulega sterka tvískauts-tvískautskrafta í ICl og þess vegna hefur ICl hærra suðumark.

Vetnistengi

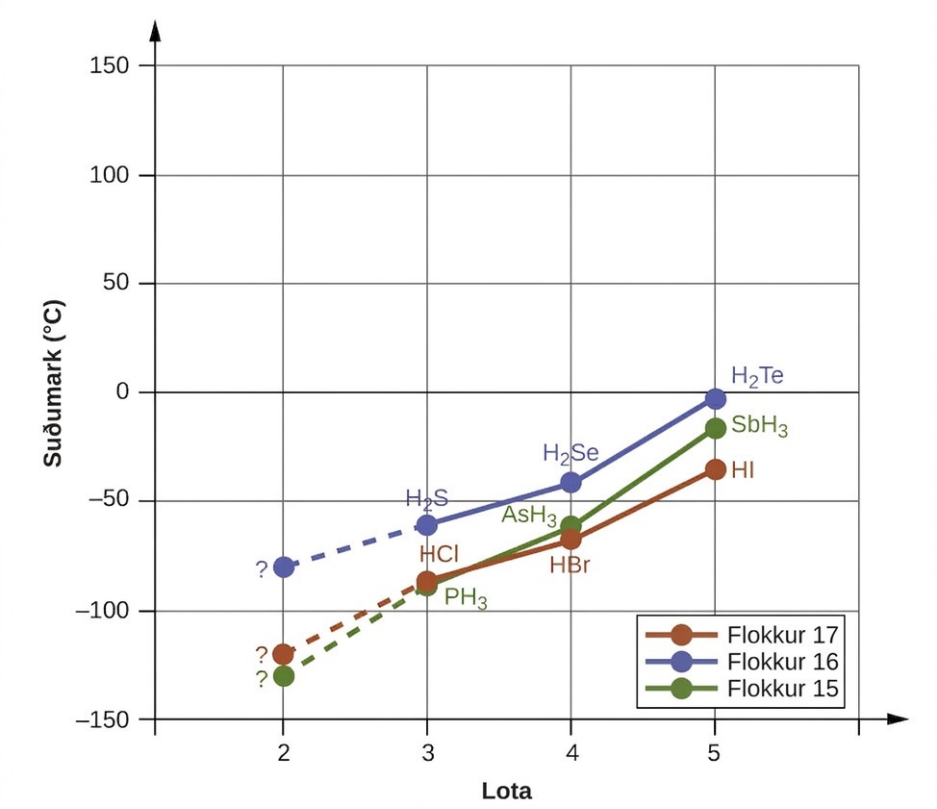
Nítrósýlflúoríð (ONF, sameindamassi 49 amu) er gas við stofuhita. Vatn (H_2O, sameindamassi 18 amu) er vökvi þrátt fyrir að hafa lægri sameindamassa. Ljóst er að ekki er hægt að rekja þennan mun á efnasamböndunum tveimur til dreifikrafta. Báðar sameindirnar hafa um það bil sömu lögun og ONF er þyngri og stærri sameindin. Því mætti búast við að ONF yrði fyrir sterkari dreifikröftum. Að auki getum við ekki rakið þennan mun á suðumarki til mismunar á tvískautsvægi sameindanna. Báðar sameindirnar eru skautaðar og hafa sambærilegt tvískautsvægi. Mikill munur á suðumarki stafar af sérstaklega sterkum tvískauts-tvískautsaðdráttarkrafti sem getur myndast þegar sameind inniheldur vetnisatóm sem er tengt við flúor-, súrefnis- eða köfnunarefnisatóm, þrjú rafneikvæðustu frumefnin. Mjög mikill munur á rafneikvæðni milli H-atómsins (2,1) og atómsins sem það tengist (4,0 fyrir F-atóm, 3,5 fyrir O-atóm eða 3,0 fyrir N-atóm), ásamt mjög lítilli stærð H-atómsins og tiltölulega lítilli stærð F-, O- eða N-atóma, leiðir til mjög samþjappaðra hluthleðslna hjá þessum atómum. Sameindir með F-H-, O-H- eða N-H-hópum dragast mjög sterkt að svipuðum hópum í nálægum sameindum. Þetta er sérstaklega sterk tegund tvískauts-tvískautsaðdráttar sem kallast vetnistengi. Dæmi um vetnistengi eru HF···HF, H_2O···HOH og H_3N···HNH_2, þar sem vetnistengin eru táknuð með punktum. Mynd 10.10 sýnir vetnistengi milli vatnssameinda.



Mynd 10.10 Vatnssameindir taka þátt í mörgum vetnistengjum við nálægar vatnssameindir.

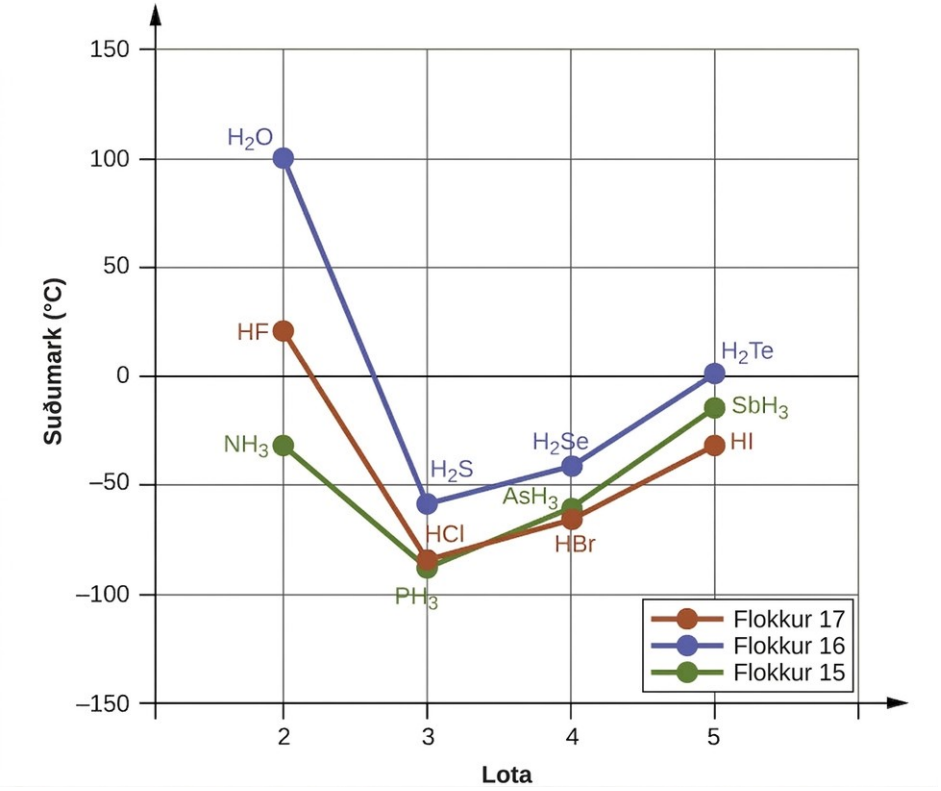
Þrátt fyrir notkun orðsins „tengi“ skal hafa í huga að vetnistengi eru millisameindakraftar, en ekki innansameindakraftar (samgild tengi). Vetnistengi eru mun veikari en samgild tengi, aðeins um 5 til 10% af styrk þeirra, en eru almennt mun sterkari en aðrir tvískauts-tvískautsaðdráttarkraftar og dreifikraftar.

Vetnistengi hafa mikil áhrif á eiginleika þéttra fasa, það er vökva og fastra efna. Skoðum til dæmis leitni í suðumarki fyrir tvíefnishýdríð í flokki 15 (NH_3, PH_3, AsH_3 og SbH_3), hýdríð í flokki 16 (H_2O, H_2S, H_2Se og H_2Te) og hýdríð í flokki 17 (HF, HCl, HBr og HI). Suðumörk þriggja þyngstu hýdríðanna í hverjum flokki eru sýnd á mynd 10.11. Þegar farið er niður eftir einhverjum þessara flokka minnkar skautun sameindanna lítillega, en stærð þeirra eykst verulega. Áhrif sífellt sterkari dreifikrafta yfirgnæfa áhrif sífellt veikari tvískauts-tvískautsaðdráttar, og því sést að suðumarkið hækkar jafnt og þétt.



Mynd 10.11 Fyrir hýdríð í flokkum 15, 16 og 17 hækkar suðumark hvers flokks efnasambanda með auknum sameindamassa fyrir frumefni í lotum 3, 4 og 5.

Ef við notum þessa leitni til að spá fyrir um suðumörk léttasta hýdríðsins í hverjum flokki, mætti búast við að NH_3 syði við um það bil −120 °C, H_2O við um það bil −80 °C og HF við um það bil −110 °C. Þegar suðumörk þessara efnasambanda eru mæld kemur hins vegar í ljós að þau eru mun hærri en leitnin gaf til kynna, eins og sýnt er á mynd 10.12. Þessi áberandi munur milli einfaldra spádóma okkar og raunveruleikans er sterk vísbending um styrk vetnistengja.



Mynd 10.12 Í samanburði við lotur 3–5 sýna tvíefnishýdríð frumefna í lotu 2 í flokkum 17, 16 og 15 (F, O og N, í þessari röð) óeðlilega há suðumörk vegna vetnistengja.

DÆMI 10.3

Áhrif vetnistengja á suðumörk

Skoðum efnasamböndin dímetýleter (CH_3OCH_3), etanól (CH_3CH_2OH) og própan ($CH_3CH_2CH_3$). Suðumörk þeirra, þó ekki endilega í þessari röð, eru −42,1 °C, −24,8 °C og 78,4 °C. Paraðu hvert efnasamband við sitt suðumark. Rökstyðdu svarið.

Lausn

Lögun CH_3OCH_3, CH_3CH_2OH og $CH_3CH_2CH_3$ samkvæmt VSEPR-líkaninu er svipuð, sem og mólmassar þeirra (46 g/mól, 46 g/mól og 44 g/mól), þannig að þau sýna svipaða dreifikrafta. Þar sem $CH_3CH_2CH_3$ er óskautað getur það aðeins haft dreifikrafta. Þar sem CH_3OCH_3 er skautað verður það einnig fyrir tvískauts-tvískautskröftum. Að lokum hefur CH_3CH_2OH −OH-hóp og verður því fyrir hinum sérstaklega sterku tvískauts-tvískautskröftum sem kallast vetnistengi. Röðin eftir styrk millisameindakrafta, og þar með suðumarki, er því $CH_3CH_2CH_3 < CH_3OCH_3 < CH_3CH_2OH$. Suðumark própans er −42,1 °C, suðumark dímetýleters er −24,8 °C og suðumark etanóls er 78,5 °C.

Prófaðu þig

Etan (CH_3CH_3) hefur bræðslumarkið −183 °C og suðumarkið −89 °C. Spáðu fyrir um bræðslu- og suðumark metýlamíns (CH_3NH_2). Rökstyðdu svarið.

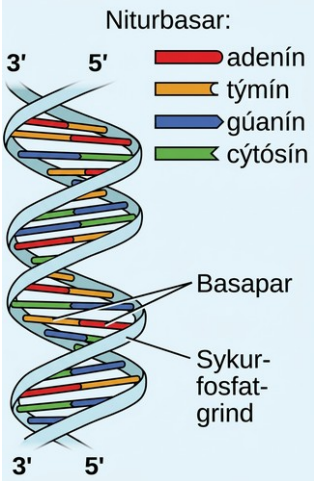
SVAR:

Búist er við að bræðslumark og suðumark metýlamíns séu talsvert hærri en etans. CH_3CH_3 og CH_3NH_2 eru svipuð að stærð og massa, en metýlamín hefur –NH-hóp og getur því myndað vetnistengi. Þetta eykur millisameindakrafta þess verulega og þar með bræðslu- og suðumark þess. Erfitt er að spá fyrir um nákvæm gildi, en þekkt gildi eru bræðslumark við −93 °C og suðumark við −6 °C.

HVERNIG VÍSINDAGREINAR TENGJAST

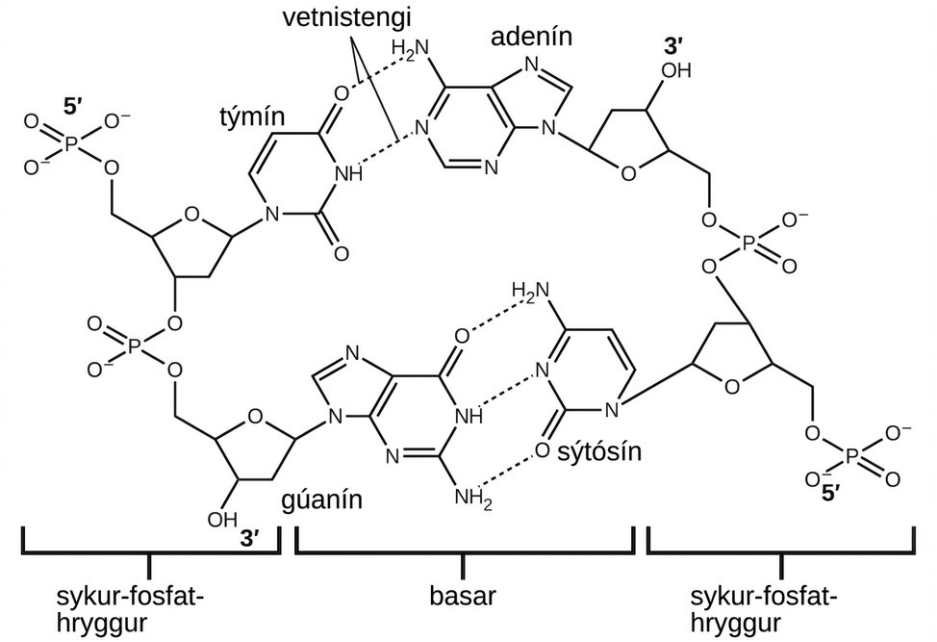
Vetnistengi og DNA

Deoxýríbósakjarnsýra (DNA) finnst í öllum lifandi lífverum og inniheldur þær erfðaupplýsingar sem ákvarða eiginleika lífverunnar. Hún geymir teikninguna að framleiðslu þeirra prótína sem eru nauðsynleg fyrir lífið og þjónar sem mót til að koma þessum upplýsingum áfram til afkvæma lífverunnar. DNA-sameind samanstendur af tveimur andsamsíða keðjum af endurteknum núkleótíðum, sem mynda hina þekktu tvíþráðsgormabyggingu hennar, eins og sýnt er á mynd 10.13.



Mynd 10.13 Tvær aðskildar DNA-sameindir mynda tvíþátta gorm þar sem sameindirnar haldast saman með vetnistengjum. (mynd: breytt verk eftir Jerome Walker, Dennis Myts)

Hvert núkleótíð inniheldur deoxýríbósasykur sem er bundinn við fosfathóp öðrum megin og einn af fjórum niturbösum hinum megin. Tveir basanna, sýtósín (C) og týmín (T), eru einhringja byggingar sem kallast pýrimídín. Hinir tveir, adenín (A) og gúanín (G), eru tvíhringja byggingar sem kallast púrín. Þessir basar mynda mótsvarandi basapör sem samanstanda af einu púríni og einu pýrimídíni, þar sem adenín parast við týmín og sýtósín við gúanín. Hvert basapar helst saman með vetnistengjum. A og T deila tveimur vetnistengjum, C og G deila þremur, og bæði pörin hafa svipaða lögun og byggingu, sjá mynd 10.14.



Mynd 10.14 Rúmfræði basasameindanna leiðir til hámarks vetnistengja milli adeníns og týmíns (AT) og milli gúaníns og sýtósíns (GC), sem kallast „mótsvarandi basapör“.

Uppsöfnuð áhrif milljóna vetnistengja halda DNA-þáttunum tveimur tryggilega saman. Mikilvægt er að DNA-þættirnir tveir geta tiltölulega auðveldlega „runnið í sundur“ í miðjunni þar sem vetnistengi eru tiltölulega veik miðað við samgildu tengin sem halda atómum einstakra DNA-sameinda saman. Þetta gerir báðum þáttum kleift að virka sem mót fyrir afritun.

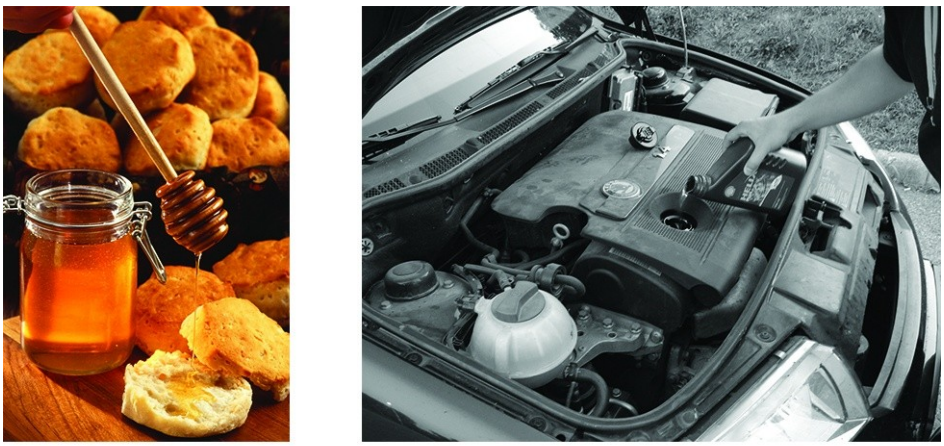
10.2 Eiginleikar vökva

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- greina á milli viðloðunarkrafta og samloðunarkrafta
- skilgreina seigju, yfirborðsspennu og hárpípukraft
- lýsa hlutverki aðdráttarkrafta milli sameinda í hverjum þessara eiginleika/fyrirbæra

Þegar þú hellir vatni í glas eða fyllir bíl af bensíni tekurðu eftir því að vatn og bensín flæða auðveldlega. Þegar þú hellir hins vegar sírópi á pönnukökur eða bætir vélarolíu á bílvél tekurðu eftir því að síróp og vélarolía flæða ekki jafn greiðlega. Seigja vökva er mælikvarði á mótstöðu hans gegn flæði. Vatn, bensín og aðrir vökvar sem flæða auðveldlega hafa litla seigju. Hunang, síróp, vélarolía og aðrir vökvar sem flæða treglega, líkt og þeir sem sýndir eru á mynd 10.15, hafa meiri seigju. Hægt er að mæla seigju með því að mæla hraðann sem málmkúla fellur í gegnum vökva, en kúlan fellur hægar í gegnum seigari vökva, eða með því að mæla hraðann sem vökvi flæðir í gegnum granna pípu, en seigari vökvar flæða hægar.



(a) (b)

Mynd 10.15 (a) Hunang og (b) vélarolía eru dæmi um vökva með mikla seigju; þeir flæða hægt. (ljósmynd a: breytt verk eftir Scott Bauer; ljósmynd b: breytt verk eftir David Nagy)

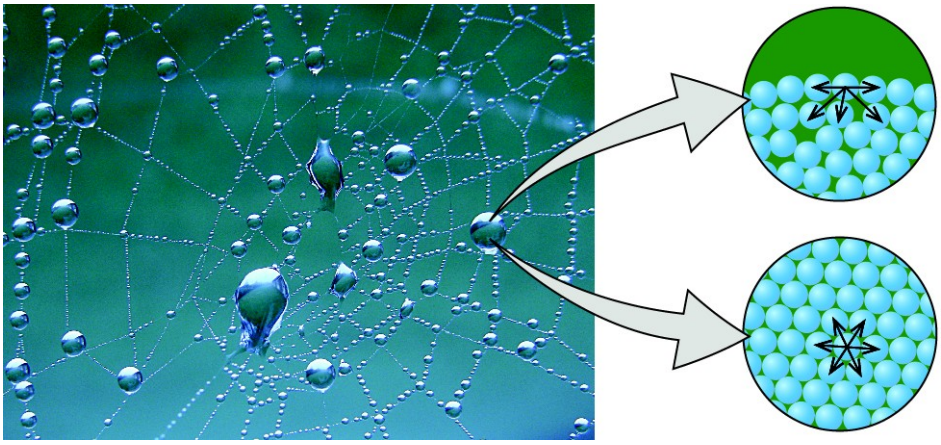
Millisameindakraftar milli sameinda vökva, stærð og lögun sameindanna og hitastigið ákvarða hversu auðveldlega vökvi flæðir. Eins og tafla 10.2 sýnir eykst seigja vökva eftir því sem bygging sameindanna verður flóknari og millisameindakraftarnir milli þeirra sterkari, því þá eiga sameindirnar erfiðara með að hreyfast hver fram hjá annarri. Þegar hitastig hækkar hreyfast sameindirnar hraðar og hreyfiorka þeirra dugar betur til að yfirvinna kraftana sem halda þeim saman; við það minnkar seigja vökvans.
Seigja algengra efna við 25 °C

Tafla 10.2

Efni	Efnaformúla	Seigja (mPa·s)
vatn	H_2O	0.890
kvikasilfur	Hg	1.526
etanól	C_2H_5OH	1.074
oktan	C_8H_{18}	0.508
etýlenglýkól	$CH_2(OH)CH_2(OH)$	16.1
hunang	breytileg	~2,000–10,000
vélarolía	breytileg	~50–500

Hinir ýmsu millisameindakraftar milli sams konar sameinda efnis eru dæmi um samloðunarkrafta. Sameindirnar í vökva eru umkringdar öðrum sameindum og dragast jafnt í allar áttir vegna samloðunarkrafta í vökvanum. Sameindir á yfirborði vökva dragast hins vegar aðeins að um það bil helmingi færri sameindum. Vegna þessa ójafnvægis í aðdráttarkröftum á yfirborðssameindir dragast vökvar saman og mynda lögun sem lágmarkar fjölda sameinda á yfirborðinu, það er þá lögun sem hefur minnsta yfirborðsflatarmálið. Lítill vökvadropi hefur tilhneigingu til að taka á sig kúlulögun, eins og sýnt er á mynd 10.16, því í kúlu er hlutfall yfirborðsflatarmáls og rúmmáls í lágmarki. Stærri dropar verða fyrir meiri

áhrifum af þyngdarafli, loftmótstöðu, yfirborðsvíxlverkunum og svo framvegis og eru þar af leiðandi síður kúlulaga.

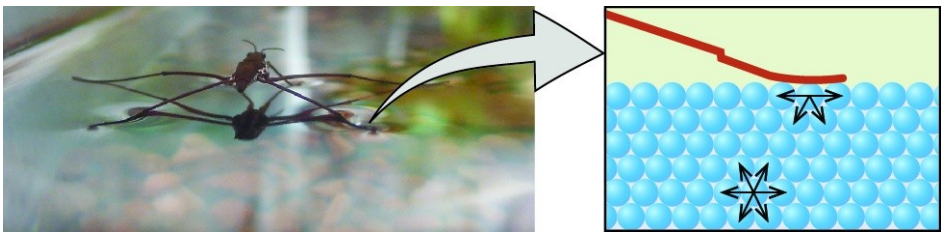


Mynd 10.16 Aðdráttarkraftar valda því að vatnsdropi verður kúlulaga sem lágmarkar yfirborðsflatarmál; samloðunarkraftar halda kúlunni saman; viðloðunarkraftar halda dropanum föstum við vefinn. (ljósmynd: breytt verk eftir „OliBac“/Flickr)

Yfirborðsspenna er skilgreind sem sú orka sem þarf til að auka yfirborðsflatarmál vökva, eða sá kraftur sem þarf til að auka lengd vökvayfirborðs um tiltekna stærð. Þessi eiginleiki stafar af samloðunarkröftum milli sameinda á yfirborði vökva og veldur því að yfirborð vökvans hegðar sér eins og strekkt gúmmíhimna. Yfirborðsspenna nokkurra vökva er sýnd í töflu 10.3. Af algengum vökvum hefur vatn sérstaklega háa yfirborðsspennu vegna sterkra vetnistengja milli sameinda þess. Vegna þessarar háu yfirborðsspennu myndar yfirborð vatns tiltölulega sterka „húð“ sem þolir talsverðan kraft án þess að rofna. Stálnál sem lögð er varlega á vatn flýtur. Sum skordýr, eins og það sem sýnt er á mynd 10.17, geta hreyft sig á yfirborði vatns þótt þau hafi meiri eðlismassa en vatnið, vegna þess að yfirborðsspennan heldur þeim uppi. Yfirborðsspenna algengra efna við 25 °C

Tafla 10.3

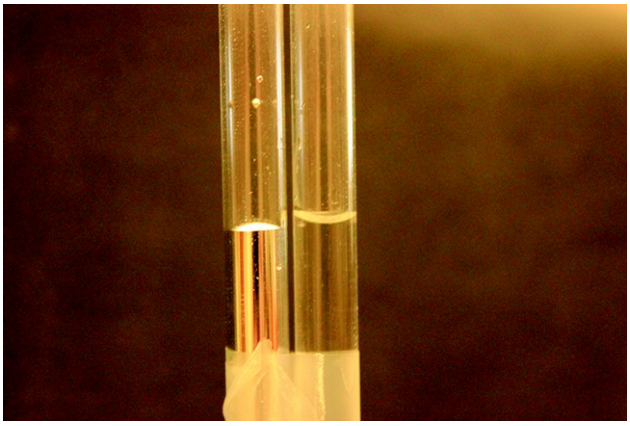
Efni	Efnaformúla	Yfirborðsspenna (mN/m)
vatn	H_2O	71.99
kvikasilfur	Hg	458.48
etanól	C_2H_5OH	21.97
oktan	C_8H_{18}	21.14
etýlenglýkól	$CH_2(OH)CH_2(OH)$	47.99



Mynd 10.17 Yfirborðsspenna (til hægri) kemur í veg fyrir að þetta skordýr sökkvi í vatnið.

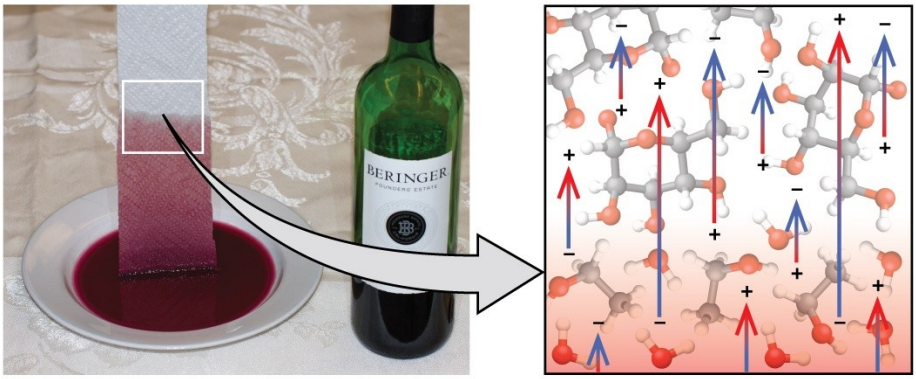
Yfirborðsspenna er háð ýmsum breytum, þar á meðal því þegar efnum er bætt á yfirborðið. Undir lok 19. aldar hóf Agnes Pockels, sem í fyrstu var meinað að stunda vísindastörf en lagði stund á þau á eigin spýtur, að rannsaka áhrif og einkenni sápu- og fitufilma á vatni. Hún smíðaði sér tæki úr heimilisefnum, svokallað trog, til að mæla yfirborðsmengun og áhrif hennar. Með stuðningi hins virta vísindamanns Rayleighs lávarðar sýndi grein hennar frá 1891 að yfirborðsmengun dregur verulega úr yfirborðsspennu og að breytingar á eiginleikum yfirborðsins, þegar því er þjappað saman eða það þanið út, hafa einnig áhrif á yfirborðsspennu. Áratugum síðar byggðu Irving Langmuir og Katharine Blodgett á vinnu Pockels í eigin trogi og náðu mikilvægum framförum í yfirborðsefnafræði. Langmuir þróaði aðferðir til að mynda einfameindalög af filmu; Blodgett beitti þeim við þróun endurskinslauss glers, sem skipti miklu fyrir kvikmyndagerð og aðra notkun, og rannsakaði einnig aðferðir við hreinsun yfirborða sem eru mikilvægar í framleiðslu hálfleiðara.

Millisameindakraftar sem verka milli tveggja ólíkra sameinda kallast viðloðunarkraftar. Hugleiðum hvað gerist þegar vatn kemst í snertingu við eitthvert yfirborð. Ef viðloðunarkraftarnir milli vatnssameinda og sameinda yfirborðsins eru veikir í samanburði við samloðunarkraftana milli vatnssameindanna bleytir vatnið ekki yfirborðið. Til dæmis bleytir vatn ekki vaxborin yfirborð eða mörg plastefni eins og pólýetýlen. Vatn myndar dropa á þessum yfirborðum vegna þess að samloðunarkraftarnir innan dropanna eru meiri en viðloðunarkraftarnir milli vatnsins og plastsins. Vatn dreifist úr sér á gleri vegna þess að viðloðunarkrafturinn milli vatns og glers er meiri en samloðunarkraftarnir innan vatnsins. Þegar vatn er lokað inni í glerröri hefur meniskur þess, eða yfirborðsbogi, íhvolfa lögun vegna þess að vatnið bleytir glerið og skríður upp hliðar rörsins. Aftur á móti eru samloðunarkraftarnir milli kvikasilfursatóma mun meiri en viðloðunarkraftarnir milli kvikasilfurs og glers. Kvikasilfur bleytir því ekki gler og myndar kúptan menisk í röri vegna þess að samloðunarkraftarnir innan kvikasilfursins hafa tilhneigingu til að draga það saman í dropa (mynd 10.18).



Mynd 10.18 Mismunur á hlutfallslegum styrk samloðunar- og viðloðunarkrafta veldur mismunandi lögun yfirborðsboga hjá kvikasilfri (til vinstri) og vatni (til hægri) í glerrörum. (mynd: Mark Ott)

Ef annar endi pappírsþurrku er lagður í niðurhellt vín, eins og sýnt er á mynd 10.19, dregst vökvinn upp í þurrkuna. Svipað ferli á sér stað í tauhandklæði þegar það er notað til að þurrka sér eftir sturtu. Þetta eru dæmi um hárpípukraft, það er þegar vökvi flæðir um gljúpt efni vegna aðdráttarkrafta milli sameinda vökvans og yfirborðs efnisins, auk aðdráttarkrafta milli sameinda vökvans sjálfs. Viðloðunarkraftarnir milli vökvans og gljúpa efnisins, ásamt samloðunarkröftum innan vökvans, geta verið nægilega sterkir til að draga vökvann upp á við gegn þyngdaraflinu.

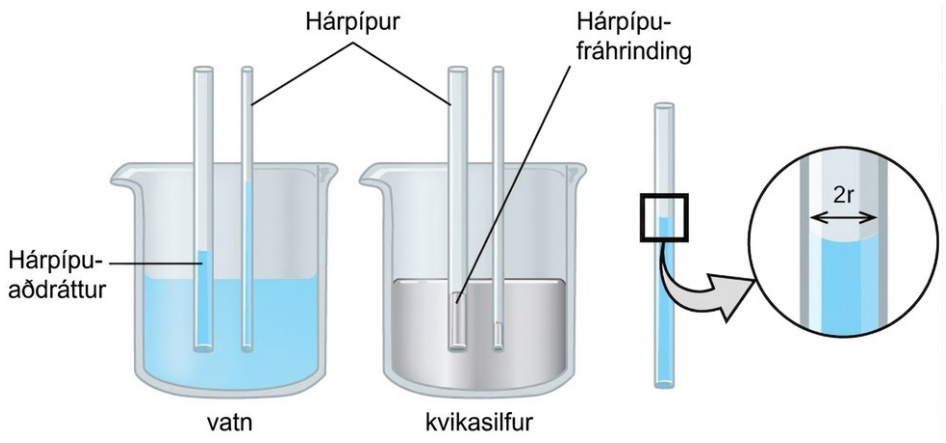


Mynd 10.19 Vín dregst upp í pappírsþurrku (til vinstri) vegna sterkra aðdráttarkrafta milli vatns- (og etanól-) sameinda og –OH hópanna á sellulósatrefjum þurrkunnar, auk sterkra aðdráttarkrafta milli vatnssameinda og annarra vatns- (og etanól-) sameinda (til hægri). (ljósmynd: breytt verk eftir Mark Blaser)

Handklæði draga í sig vökva á borð við vatn vegna þess að trefjar þeirra eru úr sameindum sem laðast að vatnssameindum. Flest tauhandklæði eru úr bómull og pappírsþurrkur eru almennt búnar til úr pappírskvoðu. Bæði efnin samanstanda af löngum sellulósameindum sem innihalda marga –OH-hópa. Vatnssameindir laðast að þessum –OH-hópum og mynda vetnistengi við þá, sem dregur H_2O-sameindirnar upp eftir sellulósameindunum.

Vatnssameindirnar laðast einnig hver að annarri, þannig að mikið magn vatns dregst upp eftir sellulósatrefjunum.

Hárpípukraftur getur einnig komið fram þegar öðrum enda rörs með litlu þvermáli er dýft í vökva, eins og sýnt er á mynd 10.20. Ef vökvasameindirnar laðast mjög að sameindum rörsins dregst vökvinn upp innanvert rörið þar til þyngd vökvans og viðloðunarkraftarnir eru í jafnvægi. Því minna sem þvermál rörsins er, því hærra stígur vökvinn. Það er að hluta til vegna hárpípukrafts í plöntufrumum sem kallast viðaræðar að vatn og uppleyst næringarefni berast úr jarðveginum upp í gegnum ræturnar og inn í plöntuna. Hárpípukraftur er grundvöllur þunnlagsskiljunar, rannsóknarstofuaðferðar sem oft er notuð til að aðskilja lítið magn af blöndum. Þú treystir á stöðugt framboð tára til að halda augunum rökum og á hárpípukraft til að dæla táravökvanum í burtu.



Mynd 10.20 Allt eftir hlutfallslegum styrk viðloðunar- og samloðunarkrafta getur vökvi stigið (eins og vatn) eða fallið (eins og kvikasilfur) í glerhárpípu. Umfang hækkunarinnar eða lækkunarinnar er í beinu hlutfalli við yfirborðsspennu vökvans og í öfugu hlutfalli við eðlismassa vökvans og radíus pípunnar.

Hæðin sem vökvi stígur í hárpípu ræðst af nokkrum þáttum eins og sýnt er í eftirfarandi jöfnu:

$$h = \frac{2T\cos\theta}{r\rho g}$$

Í þessari jöfnu er h hæð vökvans inni í hárpípunni miðað við yfirborð vökvans utan pípunnar, T er yfirborðsspenna vökvans, θ er snertihornið milli vökvans og pípunnar, r er radíus pípunnar, ρ er eðlismassi vökvans og g er þyngdarhröðunin, 9,8 m/s². Þegar pípan er gerð úr efni sem vökvasameindirnar laðast mjög að dreifa þær sér að fullu á yfirborðinu, sem samsvarar snertihorninu 0°. Þetta er staðan þegar vatn stígur í glerröri.

DÆMI 10.4

Háræðahækkun

Hversu hátt rís vatn í glerhárpípu með innra þvermál 0,25 mm við 25 °C?

Fyrir vatn er T = 71,99 mN/m og ρ = 1,0 g/cm³.

Lausn

Vökvinn rís í hæðina h, sem er gefin með jöfnunni hér að ofan. $h = \frac{2T\cos\theta}{r\rho g}$

Eitt njúton er skilgreint sem kg m/s² og því jafngildir uppgefin yfirborðsspenna 0,07199 kg/s². Breyta þarf uppgefnum eðlismassa í einingar sem styttast út á viðeigandi hátt: ρ = 1000 kg/m³. Þvermál pípunnar í metrum er 0,00025 m, þannig að radíus pípunnar er 0,000125 m. Fyrir glerpípu sem dýft er í vatn er snertihornið θ = 0°, þannig að cos θ = 1. Að lokum er þyngdarhröðun á jörðinni g = 9,8 m/s². Ef þessum gildum er stungið inn í jöfnuna og einingar styttar út fáum við:

$$h = \frac{2\left(0.07199\,\text{kg/s}^2\right)}{\left(0.000125\,\text{m}\right)\left(1000\,\text{kg/m}^3\right)\left(9.8\,\text{m/s}^2\right)} = 0.12\,\text{m} = 12\ \text{cm}$$

Prófaðu þig

Vatn rís í glerhárpípu upp í 8,4 cm hæð. Hvert er þvermál hárpípunnar?

SVAR:

þvermál = 0,36 mm

EFNAFRÆÐI Í DAGLEGU LÍFI

Líflæknisfræðileg notkun hárpípukrafts

Margar læknisfræðilegar rannsóknir krefjast þess að tekið sé lítið magn af blóði, til dæmis til að ákvarða magn glúkósa hjá einstaklingi með sykursýki eða blóðkornahlutfall hjá íþróttamanni. Þessi aðgerð er auðveld í framkvæmd vegna hárpípukrafts, það er hæfni vökva til að flæða upp granna pípu gegn þyngdaraflinu, eins og sýnt er á mynd 10.21. Þegar stungið er í fingur myndast blóðdropi sem helst saman vegna yfirborðsspennu, ójafnvægis í aðdráttarkröftum milli sameinda á yfirborði dropans. Þegar opinn endi glerpípu með litlu þvermáli snertir síðan blóðdropann draga viðloðunarkraftar milli sameindanna í blóðinu og sameinda á gleryfirborðinu blóðið upp pípuna. Hversu langt blóðið dregst upp pípuna fer eftir þvermáli hennar og tegund vökvans. Grönn pípa hefur tiltölulega stórt yfirborðsflatarmál fyrir tiltekið rúmmál blóðs. Þetta leiðir til meiri hlutfallslegra aðdráttarkrafta, sem gerir það að verkum að blóðið dregst lengra upp pípuna. Vökvinn sjálfur helst saman vegna eigin samloðunarkrafta. Þegar þyngd vökvans í pípunni veldur niðurvísandi krafti sem er jafn uppvísandi krafti hárpípukraftsins hættir vökvinn að stíga.



Mynd 10.21 Blóði er safnað til læknisfræðilegrar greiningar með hárpípukrafti, sem dregur blóðið inn í glerpípu með litlu þvermáli. (mynd: breytt verk frá Sóttvarnastofnun Bandaríkjanna (CDC))

10.3 Fasaskipti

NÁMSMARKMIÐ

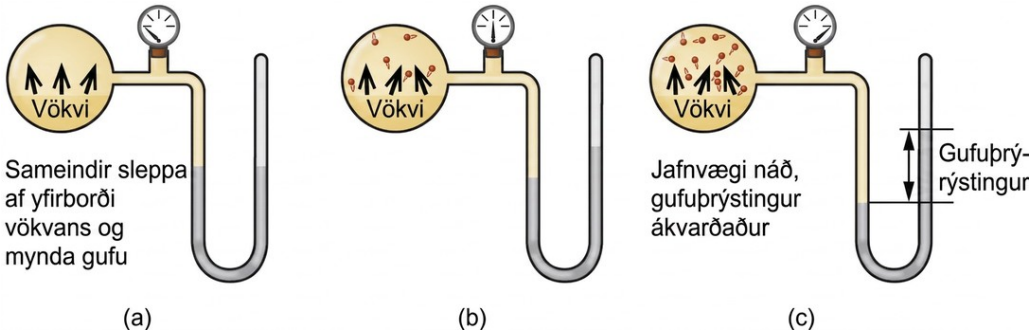
Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- skilgreina fasaskipti og hitastig fasaskipta
- útskýra sambandið milli hitastigs fasaskipta og aðdráttarkrafta milli sameinda
- lýsa ferlunum sem dæmigerðir hitunar- og kæliferlar sýna, og reikna varmaflæði og vermisbreytingar sem fylgja þessum ferlum

Við verðum vitni að og nýtum okkur breytingar á eðlisástandi, eða fasaskipti, á fjölmarga vegu. Sem dæmi um alþjóðlegt mikilvægi má nefna uppgufun, þéttingu, frystingu og bráðnun vatns. Þessar ástandsbreytingar eru mikilvægur hluti af hringrás vatns á jörðinni, auk margra annarra náttúrufyrirbæra og tæknilegra ferla sem skipta sköpum í lífi okkar. Í þessum kafla eru helstu þættir fasaskipta skoðaðir.

Uppgufun og þétting

Þegar vökvi gufar upp í lokuðu íláti geta gassameindirnar ekki sloppið út. Þar sem þessar sameindir í gasfasa hreyfast af handahófi rekast þær stundum á yfirborð þétta fasans og í sumum tilvikum fara þær aftur inn í þétta fasann. Breyting úr gasfasa í vökva kallast þétting. Þegar þéttingarhraðinn verður jafn uppgufunarhraðanum breytist hvorki magn vökvans né magn gufunnar í ílátinu. Þá er sagt að gufan í ílátinu sé í jafnvægi við vökvann. Hafa ber í huga að þetta er ekki kyrrstætt ástand, því sameindir skiptast stöðugt á milli þétta fasans og gasfasans. Þetta er dæmi um kvikt jafnvægi, ástand kerfis þar sem gagnverkandi ferli, til dæmis uppgufun og þétting, ganga með sama hraða. Þrýstingurinn sem gufa í jafnvægi við vökva í lokuðu íláti beitir við tiltekið hitastig kallast gufuþrýstingur vökvans, eða jafnvægisgufuþrýstingur. Flatarmál yfirborðs vökvans sem er í snertingu við gufuna og stærð ílátsins hafa ekki áhrif á gufuþrýstinginn, þótt þau hafi áhrif á þann tíma sem þarf til að ná jafnvægi. Við getum mælt gufuþrýsting vökva með því að setja sýni í lokað ílát, eins og sýnt er á mynd 10.22, og nota þrýstimæli til að mæla þrýstingsaukninguna sem stafar af gufunni í jafnvægi við þétta fasann.



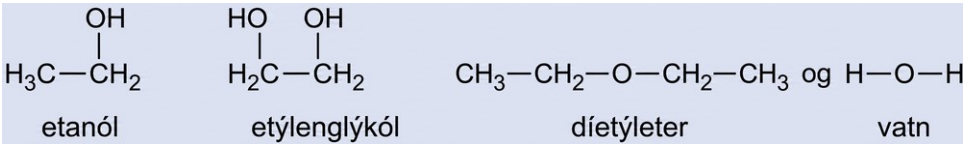
Mynd 10.22 Í lokuðu íláti næst kvikt jafnvægi þegar (a) hraði sameinda sem sleppa úr vökvanum til að verða að gasi (b) eykst og verður að lokum (c) jafn hraða gassameinda sem fara ofan í vökvann. Þegar þessu jafnvægi er náð er gufuþrýstingur gassins fastur, þó svo að uppgufunar- og þéttingarferlin haldi áfram.

Efnafræðileg gerð sameindanna í vökva ákvarðar hvaða tegundir millisameindakrafta geta myndast og hversu sterkir þeir eru. Þess vegna hafa mismunandi efni mismunandi jafnvægisgufuþrýsting. Tiltölulega sterkir millisameindakraftar hindra uppgufun og auðvelda jafnframt að sameindir í gasfasa náist aftur þegar þær rekast á yfirborð vökvans; niðurstaðan er tiltölulega lágur gufuþrýstingur. Veikari millisameindakraftar setja minni hindrun við uppgufun og minnka líkur á að sameindir í gasfasa náist aftur, sem leiðir til tiltölulega hás gufuþrýstings. Eftirfarandi dæmi sýnir hvernig gufuþrýstingur fer eftir millisameindakröftum.

DÆMI 10.5

Útskýring á gufuþrýstingi með tilliti til millisameindakrafta

Út frá sýndum byggingarformúlum þessara fjögurra efnasambanda, útskýrðu hlutfallslegan gufuþrýsting þeirra með tilliti til tegunda og umfangs millisameindakrafta:



Lausn

Díetýleter hefur mjög lítið tvískaut og flestir millisameindakraftar þess eru London-kraftar. Þótt þessi sameind sé sú stærsta af þeim fjórum sem til skoðunar eru, eru millisameindakraftar hennar veikastir og þar af leiðandi eiga sameindir hennar auðveldast með að sleppa úr vökvanum. Efnið hefur einnig hæsta gufuþrýstinginn. Vegna smærri stærðar sýnir etanól veikari dreifikrafta en díetýleter. Hins vegar getur etanól myndað vetnistengi og sýnir því sterkari heildarmillisameindakrafta, sem þýðir að færri sameindir sleppa úr vökvanum við tiltekið hitastig, og því hefur etanól lægri gufuþrýsting en díetýleter. Vatn er mun minna en bæði fyrri efnin og sýnir veikari dreifikrafta, en víðtæk vetnistengjamyndun þess veitir sterkari millisameindakrafta, færri sameindir sem sleppa úr vökvanum og lægri gufuþrýsting en bæði díetýleter og etanól. Etýlenglýkól hefur tvo –OH hópa, þannig að líkt og vatn sýnir það víðtæka vetnistengjamyndun. Það er mun stærra en

vatn og verður því fyrir meiri London-kröftum. Heildarmillisameindakraftar þess eru sterkastir af þessum fjórum efnum, sem þýðir að uppgufunarhraði þess verður sá hægasti og þar af leiðandi gufuþrýstingurinn sá lægsti.

Prófaðu þig

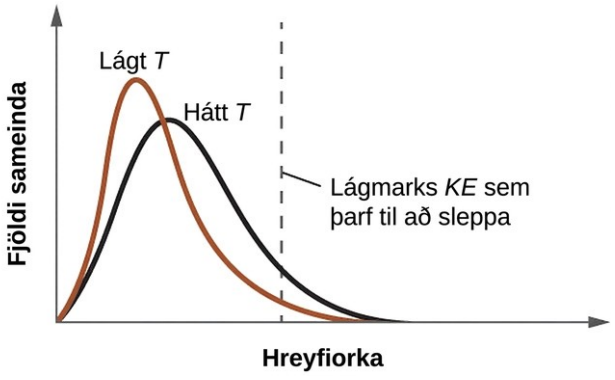
Við 20 °C er gufuþrýstingur nokkurra alkóhóla gefinn upp í þessari töflu. Útskýrðu þennan gufuþrýsting með tilliti til tegunda og umfangs millisameindakrafta fyrir þessi alkóhól:

Efnasamband	methanol CH_3OH	ethanol C_2H_5OH	propanol C_3H_7OH	butanol C_4H_9OH
Gufuþrýstingur við 20 °C	11.9 kPa	5.95 kPa	2.67 kPa	0.56 kPa

SVAR:

Öll þessi efnasambönd mynda vetnistengi. Sameindirnar eiga erfitt með að yfirvinna þessa sterku millisameindakrafta og því er gufuþrýstingurinn tiltölulega lágur. Þegar sameindastærðin eykst frá metanóli til bútanóls aukast London-dreifikraftar, sem þýðir að gufuþrýstingurinn lækkar eins og sést hér: P_metanól > P_etanól > P_própanól > P_bútanól.

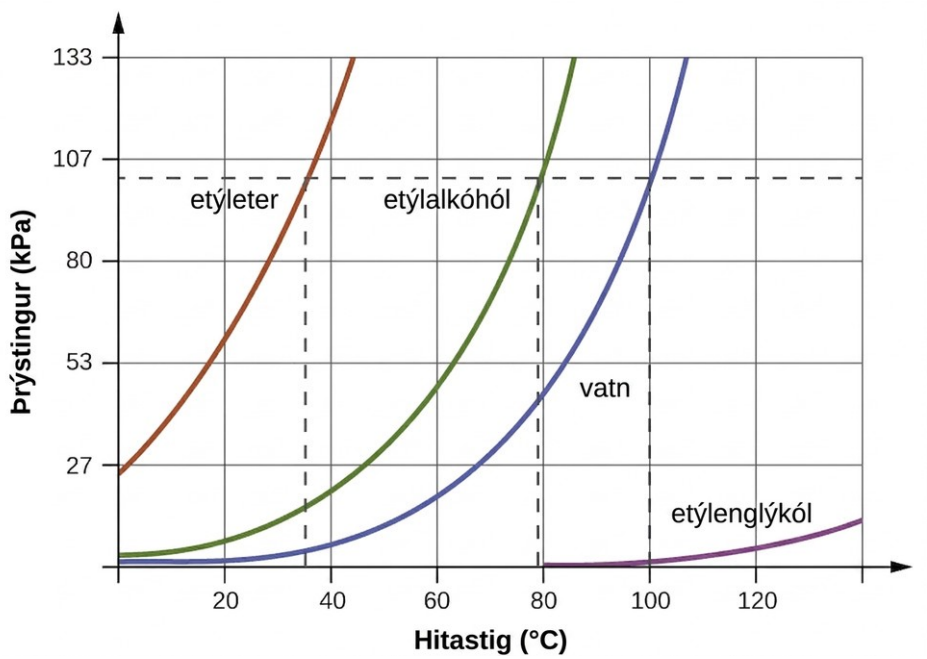
Þegar hitastig hækkar eykst gufuþrýstingur vökva einnig vegna aukinnar meðalhreyfiorku sameinda hans. Hafa ber í huga að við tiltekið hitastig hafa sameindir efnis mismikla hreyfiorku og tiltekinn hluti sameindanna hefur næga orku til að yfirvinna millisameindakrafta og sleppa úr vökvanum, það er að gufa upp. Við hærra hitastig hefur stærri hluti sameindanna næga orku til að sleppa úr vökvanum, eins og sýnt er á mynd 10.23. Bæði fleiri sameindir sem sleppa á tímaeiningu og meiri meðalhraði sameindanna sem sleppa stuðla að hærri gufuþrýstingi.



Mynd 10.23 Hitastig hefur áhrif á dreifingu hreyfiorku sameinda í vökva. Við hærra hitastig hafa fleiri sameindir þá hreyfiorku, KE, sem þarf til að sleppa úr vökvanum og yfir í gasfasa.

Suðumörk

Þegar gufuþrýstingur eykst nægilega mikið til að jafnast á við ytri loftþrýsting nær vökvinn suðumarki sínu. Suðumark vökva er það hitastig þar sem jafnvægisgufuþrýstingur hans er jafn þrýstingnum sem loftkennt umhverfi hans beitir á vökvann. Í opnum ílátum stafar þessi þrýstingur af lofthjúpi jarðar. Staðalsuðumark vökva er skilgreint sem suðumark hans þegar umhverfisþrýstingur er 1 atm (101,3 kPa). Mynd 10.24 sýnir hvernig gufuþrýstingur nokkurra efna breytist með hitastigi. Með hliðsjón af skilgreiningu suðumarks má líta á þessar ferla sem lýsingu á því hvernig suðumark vökva fer eftir umhverfisþrýstingi.



Mynd 10.24 Suðumörk vökva eru þau hitastig þar sem jafnvægisgufuþrýstingur þeirra er jafn þrýstingi andrúmsloftsins umhverfis. Staðalsuðumörk eru þau sem svara til þrýstingsins 1 atm (101,3 kPa).

DÆMI 10.6

Suðumark við minnkaðan þrýsting

Dæmigerður loftþrýstingur í Leadville í Colorado (í 10.200 feta hæð) er 68 kPa. Notaðu mynd 10.24 til að ákvarða suðumark vatns í þessari hæð.

Lausn

Línuritið sem sýnir gufuþrýsting vatns sem fall af hitastigi á mynd 10.24 sýnir að gufuþrýstingur vatns er 68 kPa við um það bil 90 °C. Þannig jafngildir gufuþrýstingur vatns loftþrýstingnum í Leadville við um það bil 90 °C og vatn sýður þar við það hitastig.

Prófaðu þig

Suðumark etýleters mældist 10 °C í grunnbúðum í hlíðum Everestfjalls. Notaðu mynd 10.24 til að ákvarða áætlaðan loftþrýsting í búðunum.

SVAR:

Um það bil 40 kPa (0,4 atm)

Clausius-Clapeyron-jafnan lýsir megindlegu sambandi milli gufuþrýstings efnis og hitastigs þess:

$$P = A\,e^{-\Delta H_{vap}/RT}$$

þar sem ΔH_vap er uppgufunarvermi vökvans, R er gasfastinn og A er fasti sem hefur gildi sem ræðst af efnafræðilegu eðli efnisins. Hitastigið T verður að vera gefið í kelvinum í þessari jöfnu. Jafnan er oft umrituð á lógaritmaform til að fá línulega jöfnu:

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{vap}}{RT} + \ln A$$

Þessa línulegu jöfnu má setja fram á tveggja punkta formi sem hentar vel til ýmissa útreikninga, eins og sýnt er í sýnidæmunum hér á eftir. Ef gufuþrýstingurinn er P_1 við hitastigið T_1 og gufuþrýstingurinn er P_2 við hitastigið T_2 eru samsvarandi línulegar jöfnur:

$$\ln P_1 = -\frac{\Delta H_{vap}}{RT_1} + \ln A \text{ and } \ln P_2 = -\frac{\Delta H_{vap}}{RT_2} + \ln A$$

Þar sem fastinn, A, er sá sami má umraða þessum tveimur jöfnum til að einangra ln A og setja þær síðan jafnar hvor annarri:

$$\ln P_1 + \frac{\Delta H_{vap}}{RT_1} = \ln P_2 + \frac{\Delta H_{vap}}{RT_2}$$

sem hægt er að sameina í:

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

DÆMI 10.7

Áætlun á uppgufunarvermi

Ísóoktan (2,2,4-trímetýlpentan) hefur oktantöluna 100. Það er notað sem einn af stöðlunum fyrir oktantölukerfi bensíns. Við 34,0 °C er gufuþrýstingur ísóoktans 10,0 kPa og við 98,8 °C er gufuþrýstingur þess 100,0 kPa. Notaðu þessar upplýsingar til að áætla uppgufunarvermi ísóoktans.

Lausn

Uppgufunarvermið, ΔH_vap, má ákvarða með Clausius-Clapeyron-jöfnunni:

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Þar sem við höfum tvö gildi fyrir gufuþrýsting og hitastig (T_1 = 34,0 °C = 307,2 K, P_1 = 10,0 kPa og T_2 = 98,8 °C = 372,0 K, P_2 = 100 kPa), getum við sett þau inn í þessa jöfnu og leyst fyrir ΔH_vap. Með því að umraða Clausius-Clapeyron-jöfnunni og leysa fyrir ΔH_vap fæst:

$$\Delta H_{\text{vap}} = \frac{R \cdot \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} = \frac{(8.3145\ \text{J/mol} \cdot \text{K}) \cdot \ln\left(\frac{100\ \text{kPa}}{10.0\ \text{kPa}}\right)}{\left(\frac{1}{307.2\ \text{K}} - \frac{1}{372.0\ \text{K}}\right)} = 33{,}800\ \text{J/mol} = 33.8\ \text{kJ/mol}$$

Athugið að þrýstingurinn getur verið í hvaða einingum sem er, svo lengi sem þær eru þær sömu fyrir bæði P gildin, en hitastigið verður að vera í kelvinum til að Clausius-Clapeyron-jafnan gildi.

Prófaðu þig

Við 20,0 °C er gufuþrýstingur etanóls 5,95 kPa og við 63,5 °C er gufuþrýstingur þess 53,3 kPa. Notaðu þessar upplýsingar til að áætla uppgufunarvermið fyrir etanól.

SVAR:

41.360 J/mól eða 41,4 kJ/mól

DÆMI 10.8

Áætlun hitastigs (eða gufuþrýstings)

Fyrir bensen (C_6H_6) er staðalsuðumark 80,1 °C og uppgufunarvermið er 30,8 kJ/mól. Hvert er suðumark bensens í Denver, þar sem loftþrýstingurinn er 83,4 kPa?

Lausn

Ef hitastig og gufuþrýstingur eru þekkt á einum punkti, ásamt uppgufunarverminu, ΔH_vap, þá er hægt að ákvarða hitastigið sem samsvarar öðrum gufuþrýstingi (eða gufuþrýstinginn sem samsvarar öðru hitastigi) með því að nota Clausius-Clapeyron-jöfnuna:

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Þar sem staðalsuðumark er það hitastig þar sem gufuþrýstingur er jafn loftþrýstingi við sjávarmál, þekkjum við eitt gildi fyrir gufuþrýsting og hitastig (T_1 = 80,1 °C = 353,3 K, P_1 = 101,3 kPa, ΔH_vap = 30,8 kJ/mól) og viljum finna hitastigið (T_2) sem samsvarar gufuþrýstingnum P_2 = 83,4 kPa. Við getum sett þessi gildi inn í Clausius-Clapeyron-jöfnuna og leyst fyrir T_2. Ef Clausius-Clapeyron-jafnan er umraðað og leyst fyrir T_2 fæst:

$$T_2 = \left(\frac{-R \cdot \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)}{\Delta H_{\text{vap}}} + \frac{1}{T_1}\right)^{-1} = \left(\frac{-(8.3145\ \text{J/mol} \cdot \text{K}) \cdot \ln\left(\frac{83.4\ \text{kPa}}{101.3\ \text{kPa}}\right)}{30{,}800\ \text{J/mol}} + \frac{1}{353.3\ \text{K}}\right)^{-1} = 346.9\ \text{K or } 73.8^\circ\text{C}$$

Prófaðu þig

Fyrir asetón ((CH3)2CO) er staðalsuðumark 56,5 °C og uppgufunarvermið er 31,3 kJ/mól. Hver er gufuþrýstingur asetóns við 25,0 °C?

SVAR:

30,1 kPa

Uppgufunarvermi

Uppgufun er innvermið ferli. Kæliáhrifin geta verið augljós þegar farið er upp úr sundlaug eða sturtu. Þegar vatnið á húðinni gufar upp tekur það varma frá húðinni og veldur því að manni verður kalt. Orkubreytingin sem fylgir uppgufunarferlinu er uppgufunarvermið, ΔH_vap. Til dæmis er uppgufun vatns við staðalaðstæður táknuð með:

$$\mathrm{H_2O}(l) \rightarrow \mathrm{H_2O}(g)\,\Delta H_{\mathrm{vap}} = 44.01\ \mathrm{kJ/mol}$$

Eins og lýst er í kaflanum um varmaefnafræði er öfugt ferli við innvermið ferli útvermið. Þess vegna losar þétting gass varma:

$$\mathrm{H_2O}(g) \rightarrow \mathrm{H_2O}(l)\,\Delta H_{\mathrm{con}} = -\Delta H_{\mathrm{vap}} = -44.01\ \mathrm{kJ/mol}$$

DÆMI 10.9

Notkun uppgufunarvermi

Ein leið líkamans til að kæla sig er með uppgufun vatns í svita (mynd 10.25). Í mjög heitu loftslagi getum við tapað allt að 1,5 L af svita á dag. Þótt sviti sé ekki hreint vatn getum við nálgað það varmamagn sem tapast með uppgufun með því að gera ráð fyrir að sviti sé vatn. Hversu mikill varmi þarf til að gufa upp 1,5 L af vatni (1,5 kg) við T = 37 °C (eðlilegan líkamshita), ef ΔH_vap = 43,46 kJ/mól við 37 °C?



Mynd 10.25 Uppgufun svita kælir líkamann. (mynd: „Kullez“/Flickr)

Lausn

Við byrjum á þekktu rúmmáli svita (sem nálgað er sem hreint vatn) og notum gefnar upplýsingar til að reikna út það varmamagn sem þarf:

$$1.5\,\text{L} \times \frac{1000\,\text{g}}{1\,\text{L}} \times \frac{1\,\text{mol}}{18\,\text{g}} \times \frac{43.46\,\text{kJ}}{1\,\text{mol}} = 3.6 \times 10^{3}\,\text{kJ}$$

Þannig tapast 3600 kJ af varma við uppgufun á 1,5 L af vatni.

Prófaðu þig

Hversu mikill varmi þarf til að gufa upp 100,0 g af fljótandi ammoníaki, NH_3, við suðumark þess ef uppgufunarvermi þess er 4,8 kJ/mól?

SVAR:

28 kJ

Bráðnun og storknun

Þegar við hitum kristallað fast efni aukum við meðalorku atóma, sameinda eða jóna þess og fasta efnið hitnar. Á einhverjum tímapunkti verður viðbætta orkan nægilega mikil til að yfirvinna kraftana að hluta sem halda sameindum eða jónum fasta efnisins í föstum stöðum og efnið byrjar að breytast í vökva, eða bráðna. Þá hættir hitastig fasta efnisins að hækka, þrátt fyrir stöðuga hitun, og helst stöðugt þar til allt fasta efnið hefur bráðnað. Aðeins eftir að allt fasta efnið hefur bráðnað hækkar áframhaldandi hitun hitastig vökvans (mynd 10.26).



(a) (b) (c) (d)

Mynd 10.26 (a) Þetta bikarglas með ís hefur hitastigið −12,0 °C. (b) Eftir 10 mínútur hefur ísinn tekið í sig nægan hita úr loftinu til að hitna í 0 °C. Lítill hluti hefur bráðnað. (c) Þrjátíu mínútum síðar hefur ísinn tekið í sig meiri hita, en hitastig hans er enn 0 °C. Ísinn bráðnar án þess að hitastig hans breytist. (d) Aðeins eftir að allur ísinn hefur bráðnað veldur upptekinn hiti því að hitastigið hækkar í 22,2 °C. (heimild: breyting á verki eftir Mark Ott)

Ef við hættum að hita meðan á bráðnun stendur og setjum blöndu fasta efnisins og vökvans í fullkomlega einangrað ílát þannig að enginn hiti komist inn eða út, haldast fasti og fljótandi fasarnir í jafnvægi. Þetta er nánast staðan með blöndu af ís og vatni í mjög góðri hitakönnu; nánast enginn hiti kemst inn eða út og blandan af föstum ís og fljótandi vatni helst í margar klukkustundir. Í blöndu fasts efnis og vökva í jafnvægi eiga gagnkvæm ferli bráðnunar og storknunar sér stað á sama hraða og magn fasta efnisins og vökvans helst því stöðugt. Hitastigið þar sem fasti og fljótandi fasi tiltekins efnis eru í jafnvægi kallast bræðslumark fasta efnisins eða frostmark vökvans. Hvort hugtakið er notað ræðst venjulega af stefnu

fasabreytingarinnar sem verið er að skoða, til dæmis úr föstu efni í vökva (bráðnun) eða úr vökva í fast efni (storknun).

Bræðsluvermi og bræðslumark kristallaðs fasts efnis byggjast á styrk aðdráttarkrafta milli einiganna í kristallinum. Sameindir með veika aðdráttarkrafta mynda kristalla með lágt bræðslumark. Kristallar sem samanstanda af ögnum með sterkari aðdráttarkrafta bráðna við hærra hitastig.

Það varmamagn sem þarf til að breyta einu móli af efni úr föstu ástandi í vökva er bræðsluvermi, ΔH_fus, efnisins. Bræðsluvermi íss er 6,0 kJ/mól við 0 °C. Bráðnun er innvermið ferli:

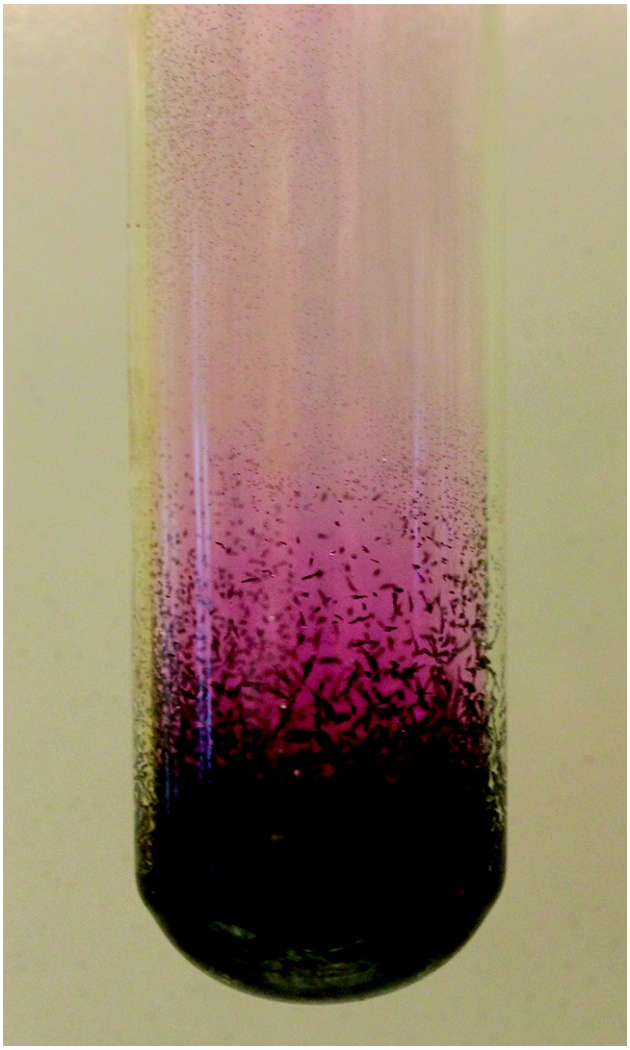
$$\mathrm{H_2O}(s) \rightarrow \mathrm{H_2O}(l)\,\Delta H_{\mathrm{fus}} = 6.01\ \mathrm{kJ/mol}$$

Gagnkvæma ferlið, storknun, er útvermið ferli þar sem vermibreytingin er −6,0 kJ/mól við 0 °C:

$$\mathrm{H_2O}(l) \rightarrow \mathrm{H_2O}(s)\,\Delta H_{\mathrm{frz}} = -\Delta H_{\mathrm{fus}} = -6.01\ \mathrm{kJ/mol}$$

Þurrgufun og bein þétting í fast efni

Sum föst efni geta breyst beint í gas og sleppt vökvafasanum í ferli sem kallast þurrgufun. Við stofuhita og staðalþrýsting þurrgufar þurrísbútur (fast CO2) og virðist smám saman hverfa án þess að mynda vökva. Snjór og ís þurrgufa við hitastig undir bræðslumarki vatns; þetta er hægt ferli sem vindur og minni loftþrýstingur í mikilli hæð geta hraðað. Þegar fast joð er hitað þurrgufar það og skær fjólublá gufa myndast (mynd 10.27). Öfuga ferlið við þurrgufun er þegar gas breytist beint í fast efni án þess að fara um vökvafasa. Myndun hríms er dæmi um slíka hélun.



Mynd 10.27 Þurrgufun fasts joðs í botni rörsins myndar fjólublátt gas, sem breytist síðan beint aftur í fast joð á kaldari hluta rörsins fyrir ofan. (heimild: byggt á verki eftir Mark Ott)

Líkt og uppgufun krefst þurrgufun orku til að yfirvinna aðdráttarkrafta milli sameinda. Þurrgufunarvermið, ΔH_sub, er sú orka sem þarf til að breyta einu móli af efni úr föstu ástandi beint í gas. Til dæmis er þurrgufun koldíoxíðs táknuð með:

$$\mathrm{CO_2}(s) \rightarrow \mathrm{CO_2}(g)\,\Delta H_{\mathrm{sub}} = 26.1\ \mathrm{kJ/mol}$$

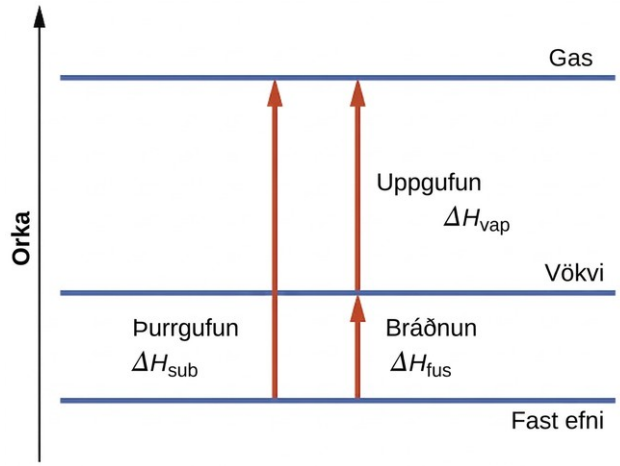
Sömuleiðis er vermisbreytingin fyrir öfuga ferlið, beina breytingu úr gasi í fast efni, jafnstór en með öfugu formerki miðað við þurrgufun:

$$\mathrm{CO_2}(g) \rightarrow \mathrm{CO_2}(s)\,\Delta H_{\mathrm{dep}} = -\Delta H_{\mathrm{sub}} = -26.1\,\mathrm{kJ/mol}$$

Hugleiðum að hve miklu leyti þarf að yfirvinna aðdráttarkrafta milli sameinda til að ná fram tilteknum fasaskiptum. Til að breyta föstu efni í vökva þarf aðeins að yfirvinna þessa krafta að hluta; til að breyta efni í gas þarf að yfirvinna þá að fullu. Af þeim sökum er bræðsluvermi efnis minna en uppgufunarvermi þess. Sömu rök má færa fyrir því til að leiða út nálgað samband milli vermisbreytinga allra fasaskipta fyrir tiltekið efni. Þótt þetta sé ekki fullkomlega nákvæm lýsing má líta á þurrgufun sem tvíþætt ferli, fyrst bráðnun og síðan

uppgufun, til að beita lögmáli Hess. Sé ferlið skoðað þannig má áætla þurrgufunarvermi efnis sem summu bræðsluvermis og uppgufunarvermis þess, eins og sýnt er á mynd 10.28. Til dæmis:

$$\begin{aligned} &\text{solid} \longrightarrow \text{liquid} && \Delta H_{\text{fus}} \\ &\text{liquid} \longrightarrow \text{gas} && \Delta H_{\text{vap}} \\ &\text{solid} \longrightarrow \text{gas} && \Delta H_{\text{sub}} = \Delta H_{\text{fus}} + \Delta H_{\text{vap}} \end{aligned}$$



Mynd 10.28 Fyrir tiltekið efni er summan af bræðsluvermi þess og uppgufunarvermi um það bil jöfn þurrgufunarvermi þess.

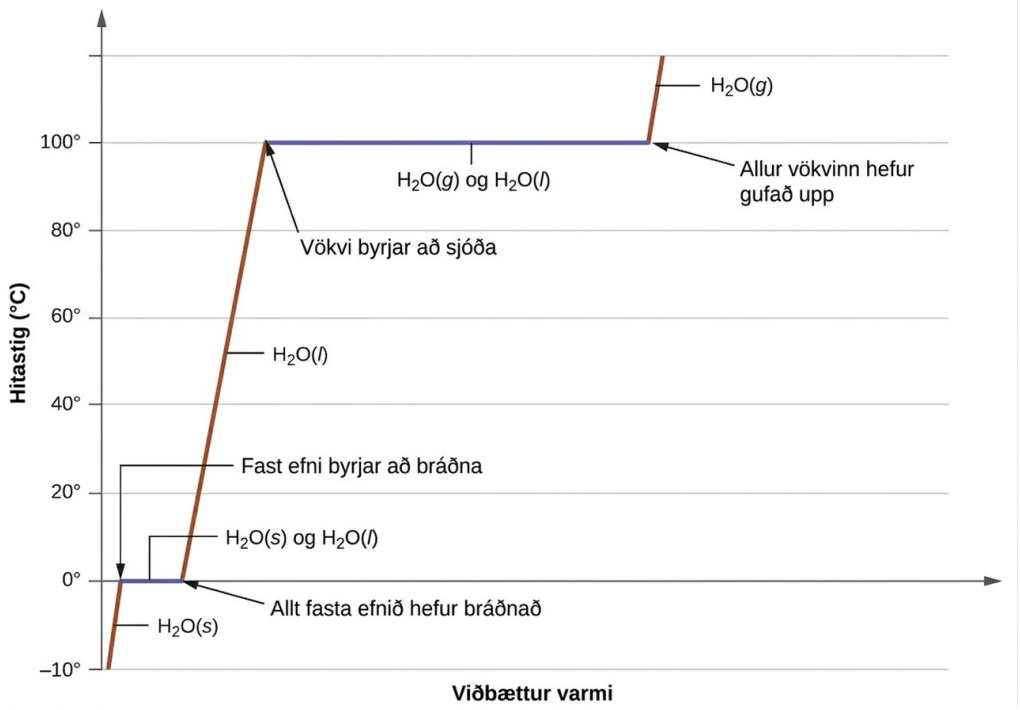
Hitunar- og kæliferlar

Í kaflanum um varmaefnafræði var kynnt sambandið milli þess varma sem efni tekur til sín eða gefur frá sér, q, og tilheyrandi hitastigsbreytingar þess, ΔT:

$$q = m\,c\,\Delta T$$

þar sem m er massi efnisins og c er eðlisvarmi þess. Sambandið á við um efni sem er hitað eða kælt, en tekur ekki fasaskiptum. Þegar efni sem er hitað eða kælt nær hitastigi sem samsvarar einhverjum fasaskiptum þess, fer frekari varmaaukning eða varmatap í að draga úr eða styrkja millisameindakrafta í stað þess að auka eða minnka hreyfiorku sameindanna. Meðan efni gengur í gegnum fasaskipti helst hitastig þess stöðugt. Mynd 10.29 sýnir dæmigerðan hitunarferil.

Hugleiðum það dæmi þegar pottur með vatni er hitaður að suðu. Eldavélarhella gefur frá sér varma með nokkurn veginn jöfnum hraða; í upphafi fer þessi varmi í að hækka hitastig vatnsins. Þegar vatnið nær suðumarki helst hitastigið stöðugt þrátt fyrir áframhaldandi varmaflæði frá hellunni. Vatnið heldur þessu sama hitastigi á meðan það sýður. Ef stillingin á hellunni er hækkuð til að veita varma hraðar, hækkar hitastig vatnsins ekki, heldur verður suðan ákafari (hraðari). Þessi hegðun sést einnig við önnur fasaskipti: til dæmis helst hitastig stöðugt á meðan fasaskipti eiga sér stað.



Mynd 10.29 Dæmigerður hitunarferill fyrir efni sýnir hitastigsbreytingar sem verða þegar efnið tekur til sín aukinn varma. Sléttir kaflar á ferlinum (svæði með stöðugu hitastigi) koma fram þegar efnið tekur fasaskiptum.

DÆMI 10.10

Heildarvarmi sem þarf til að breyta hitastigi og fasa efnis

Hversu mikinn varma þarf til að breyta 135 g af ís við −15 °C í vatnsgufu við 120 °C?

Lausn

Breytingin sem lýst er felur í sér eftirfarandi skref:

1. Hita ís frá −15 °C í 0 °C
2. Bræða ís
3. Hita vatn frá 0 °C í 100 °C
4. Sjóða vatn
5. Hita gufu frá 100 °C í 120 °C

Sá varmi sem þarf til að breyta hitastigi tiltekins efnis (án fasabreytingar) er: $q = m \times c \times \Delta T$ (sjá fyrri kafla um varmaefnafræði). Varminn sem þarf til að framkalla tiltekna fasabreytingu er gefinn með $q = n \times \Delta H$.

×

×

×

Ef þessar jöfnur eru notaðar með viðeigandi gildum fyrir eðlisvarma íss, vatns og gufu, ásamt bræðslu- og uppgufunarvermi, fæst:

$$q_{\text{total}} = (m \cdot c \cdot \Delta T)_{\text{ice}} + n \cdot \Delta H_{\text{fus}} + (m \cdot c \cdot \Delta T)_{\text{water}} + n \cdot \Delta H_{\text{vap}} + (m \cdot c \cdot \Delta T)_{\text{steam}}$$

$$\begin{aligned} &= (135\ \text{g} \cdot 2.09\ \text{J/g}\cdot^\circ\text{C} \cdot 15^\circ\text{C}) + \left(135\ \text{g} \cdot \frac{1\ \text{mol}}{18.02\ \text{g}} \cdot 6.01\ \text{kJ/mol}\right) \\ &+ (135\ \text{g} \cdot 4.18\ \text{J/g}\cdot^\circ\text{C} \cdot 100^\circ\text{C}) + \left(135\ \text{g} \cdot \frac{1\ \text{mol}}{18.02\ \text{g}} \cdot 40.67\ \text{kJ/mol}\right) \\ &+ (135\ \text{g} \cdot 1.86\ \text{J/g}\cdot^\circ\text{C} \cdot 20^\circ\text{C}) \\ &= 4230\ \text{J} + 45.0\ \text{kJ} + 56{,}500\ \text{J} + 305\ \text{kJ} + 5022\ \text{J} \end{aligned}$$

Með því að breyta stærðunum úr J í kJ er hægt að leggja þær saman, sem gefur heildarvarminn sem þarf:

$$= 4.23\,\text{kJ} + 45.0\ \text{kJ} + 56.5\ \text{kJ} + 305\ \text{kJ} + 5.02\ \text{kJ} = 416\ \text{kJ}$$

ATHUGIÐ: Gildið á ΔH_vap við suðumark vatns (40,67 kJ/mól) er notað hér í stað gildisins við staðalhitastig (44,01 kJ/mól).

Prófaðu þig

Hver er heildarvarminn sem losnar þegar 94,0 g af vatni við 80,0 °C kólnar og myndar ís við −30,0 °C?

SVAR:

68.7 kJ

10.4 Fasarit

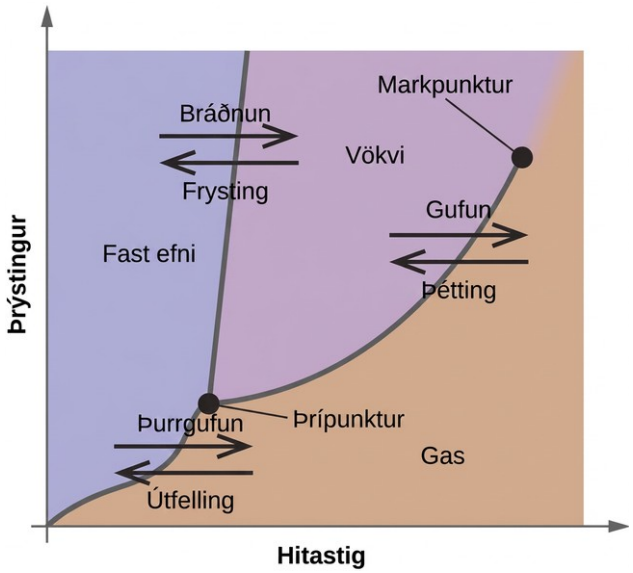
NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- útskýra uppbyggingu og notkun dæmigerðs fasarits
- nota fasarit til að bera kennsl á stöðuga fasa við tiltekið hitastig og þrýsting, og lýsa fasaskiptum sem verða vegna breytinga á þessum eiginleikum
- lýsa yfirkritískum vökva efnis

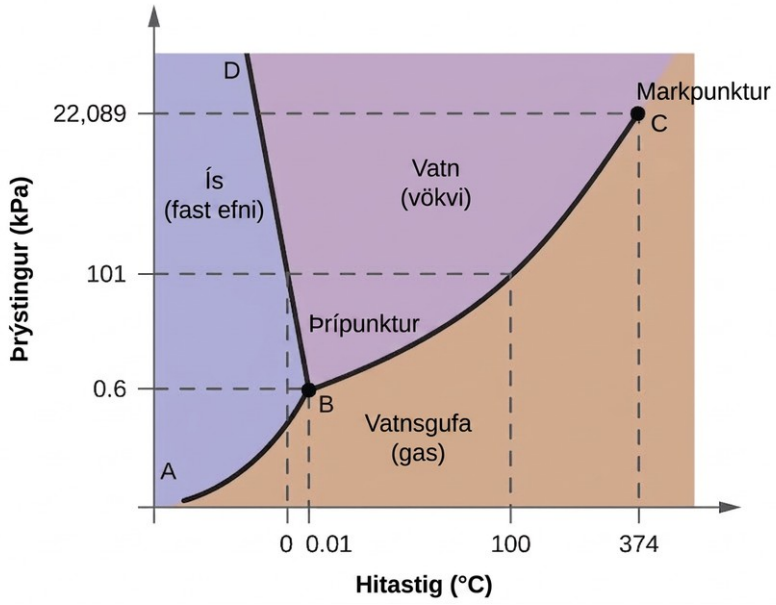
Í fyrri hluta kaflans var lýst hvernig jafnvægisgufuþrýstingur vökva breytist með hitastigi. Ef litið er til skilgreiningar á suðumarki sýna línurit af gufuþrýstingi sem fall af hitastigi hvernig suðumark vökvans breytist með þrýstingi. Einnig var fjallað um notkun hitunar- og kæliferla til að ákvarða bræðslumark, eða frostmark, efnis. Ef slíkar mælingar eru gerðar yfir mikið þrýstingsbil fást gögn sem hægt er að setja fram myndrænt sem fasarit. Fasarit sameinar línurit af þrýstingi sem fall af hitastigi fyrir jafnvægi fasaskipta milli vökva og gass, fasts efnis og vökva og fasts efnis og gass hjá tilteknu efni. Þessi rit sýna eðlisástand efnis við ákveðin skilyrði þrýstings og hitastigs. Þau sýna einnig hvernig hitastig fasaskipta, svo sem

bræðslumark, þurrgufunarmark og suðumark, er háð þrýstingi. Dæmigert fasarit fyrir hreint efni er sýnt á mynd 10.30.



Mynd 10.30 Eðlisástand efnis og hitastig fasaskipta þess eru sýnd myndrænt í fasariti.

Til að sýna fram á notagildi þessara línurita skulum við skoða fasarit vatns á mynd 10.31.



Mynd 10.31 Þrýstings- og hitastigsásarnir á þessu fasariti vatns eru ekki teiknaðir í föstum kvarða til þess að hægt sé að sýna nokkra mikilvæga eiginleika.

Við getum notað fasaritið til að ákvarða eðlisástand vatnssýnis við tiltekin skilyrði þrýstings og hitastigs. Til dæmis samsvara þrýstingurinn 50 kPa og hitastigið –10 °C því svæði ritsins sem er merkt „ís“. Við þessi skilyrði er vatn aðeins til sem fast efni, ís. Þrýstingurinn 50 kPa og hitastigið 50 °C samsvara svæðinu „vatn“; hér er vatn aðeins til sem vökvi. Við 25 kPa og 200 °C er vatn aðeins til í gasfasa. Athugið að á fasariti H_2O eru þrýstings- og hitastigsásarnir

ekki teiknaðir í föstum kvarða til þess að hægt sé að sýna nokkra mikilvæga eiginleika eins og hér er lýst.

Ferillinn BC á mynd 10.31 sýnir gufuþrýsting sem fall af hitastigi, eins og lýst var í fyrri hluta þessa kafla. Þessi vökva-gasferill aðskilur vökva- og gassvæði fasaritsins og gefur upp suðumark vatns við hvaða þrýsting sem er. Til dæmis er suðumarkið 100 °C við 1 atm. Takið eftir að vökva-gasferillinn endar við hitastigið 374 °C og þrýstinginn 218 atm, sem gefur til kynna að vatn getur ekki verið til sem vökvi ofan við þetta hitastig, óháð þrýstingi. Eðliseiginleikar vatns við þessi skilyrði eru mitt á milli eiginleika þess í vökva- og gasfasa. Þetta sérstaka ástand efnis kallast yfirkritískur vökvi, en um það verður fjallað í næsta hluta þessa kafla.

Ferill fasts efnis og gass, merktur AB á mynd 10.31, sýnir það hitastig og þann þrýsting þar sem ís og vatnsgufa eru í jafnvægi. Þessi pör hitastigs og þrýstings samsvara þurrgufunar- eða hélunarmörkum vatns. Ef við gætum þysjað inn á línu fasts efnis og gass á mynd 10.31 myndum við sjá að ís hefur gufuþrýstinginn um það bil 0,20 kPa við −10 °C. Því þurrgufar ís ef frosið sýni er sett í lofttæmi þar sem þrýstingur er minni en 0,20 kPa. Þetta er grundvöllur frostþurrkunar, sem er oft notuð til að geyma matvæli, eins og rjómaísinn sem sýndur er á mynd 10.32.



Mynd 10.32 Frostþurrkuð matvæli, eins og þessi rjómaís, eru þurrkuð með þurrgufun við þrýsting sem er undir þrípunkti vatns. (ljósmynd: „lwao“/Flickr)

Ferill fasts efnis og vökva, merktur BD, sýnir það hitastig og þann þrýsting þar sem ís og fljótandi vatn eru í jafnvægi, og táknar bræðslu- eða frostmark vatns. Takið eftir að þessi ferill hefur dálítinn neikvæðan halla, sem er mjög ýktur til skýringar, sem gefur til kynna að bræðslumark vatns lækkar lítillega þegar þrýstingur eykst. Vatn er óvenjulegt efni að þessu leyti, því bræðslumark flestra efna hækkar með auknum þrýstingi. Þessi hegðun á þátt í hreyfingu jökla, eins og þess sem sýndur er á mynd 10.33. Botn jökuls verður fyrir gríðarlegum þrýstingi vegna þunga hans, sem getur brætt hluta íssins og myndað lag af fljótandi vatni sem jökullinn getur runnið auðveldar á.



Mynd 10.33 Gríðarlegur þrýstingur undir jöklum veldur hlutabráðnun sem myndar vatnslag sem smyr undirlagið og auðveldar hreyfingu jökulsins. Þessi gervihnattamynd sýnir framskriðsjaðar Perito Moreno jökulsins í Argentínu. (ljósmynd: NASA)

Skurðpunktur allra þriggja ferlanna er merktur B á mynd 10.31. Við þann þrýsting og það hitastig sem þessi punktur sýnir eru þrír fasar vatns í jafnvægi. Þetta par hitastigs og þrýstings kallast þrípunktur. Við þrýsting undir þrípunkti getur vatn ekki verið til sem vökvi, óháð hitastigi.

DÆMI 10.11

Ákvörðun á ástandi vatns

Notaðu fasarit vatns á mynd 10.31 til að ákvarða ástand vatns við eftirfarandi hitastig og þrýsting:

(a) −10 °C og 50 kPa

(b) 25 °C og 90 kPa

(c) 50 °C og 40 kPa

(d) 80 °C og 5 kPa

(e) −10 °C og 0,3 kPa

(f) 50 °C og 0,3 kPa

Lausn

Út frá fasariti vatns má ákvarða að ástand vatns við hvert tilgreint hitastig og þrýsting er: (a) fast efni; (b) vökvi; (c) vökvi; (d) gas; (e) fast efni; (f) gas.

Prófaðu þig

Hvaða fasabreytingar getur vatn gengið í gegnum þegar hitastig breytist ef þrýstingnum er haldið við 0,3 kPa? En ef þrýstingnum er haldið við 50 kPa?

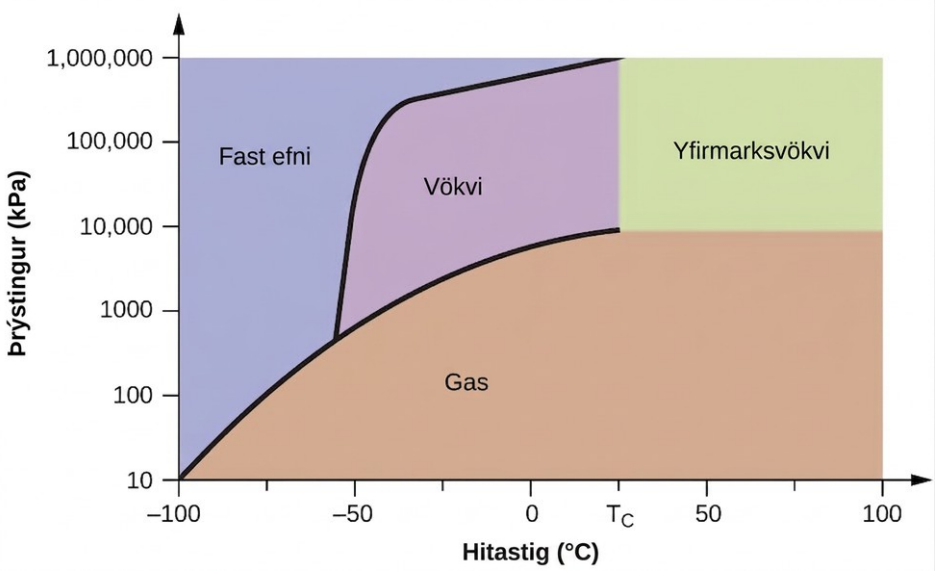
SVAR:

Við 0,3 kPa: fast efni ⟶ gas við −58 °C. Við 50 kPa: fast efni ⟶ vökvi við 0 °C, vökvi ⟶ gas við 78 °C.

$$s \rightarrow g$$

$$s \rightarrow l$$

Skoðum fasarit koldíoxíðs á mynd 10.34 sem annað dæmi. Ferillinn milli fasts efnis og vökva hefur jákvæðan halla, sem gefur til kynna að bræðslumark CO_2 hækkar með þrýstingi eins og hjá flestum efnum; vatn er þó áberandi undantekning, eins og áður hefur komið fram. Takið eftir að þrípunkturinn er vel yfir 1 atm, sem þýðir að koldíoxíð getur ekki verið til sem vökvi við venjulegan umhverfisþrýsting. Þess í stað veldur kæling á koldíoxíðgasi við 1 atm því að það breytist beint í fast efni. Á sama hátt bráðnar fast koldíoxíð ekki við 1 atm þrýsting heldur þurrgufar og myndar CO_2-gas. Að lokum má taka eftir því að krítískur punktur koldíoxíðs er við tiltölulega lágt hitastig og þrýsting í samanburði við vatn.



Mynd 10.34 Hér sést fasarit fyrir koldíoxíð. Þrýstingsásinn er teiknaður á lograkvarða til að rúma hið mikla svið gilda.

DÆMI 10.12

Ákvörðun á ástandi koldíoxíðs

Notaðu fasarit koldíoxíðs á mynd 10.34 til að ákvarða ástand CO_2 við eftirfarandi hitastig og þrýsting:

(a) −30 °C og 2000 kPa

(b) −90 °C og 1000 kPa

(c) −60 °C og 100 kPa

(d) −40 °C og 1500 kPa

(e) 0 °C og 100 kPa

(f) 20 °C og 100 kPa

Lausn

Út frá fasariti koldíoxíðs má ákvarða að ástand CO_2 við hvert uppgefið hitastig og þrýsting er: (a) vökvi; (b) fast efni; (c) gas; (d) vökvi; (e) gas; (f) gas.

Prófaðu þig

Tilgreindu þær fasabreytingar sem koldíoxíð verður fyrir þegar hitastig þess er hækkað frá −100 °C á meðan þrýstingi er haldið stöðugum við 1500 kPa. Við 50 kPa. Við hvaða hitastig eiga þessar fasabreytingar sér stað, um það bil?

SVAR:

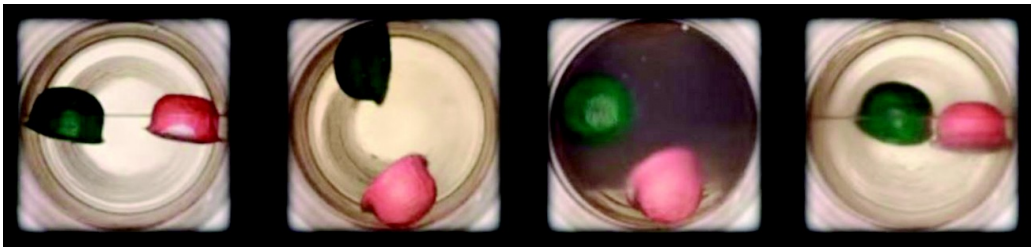
at 1500 kPa: s → l at −55 °C, l → g at −10 °C;

at 50 kPa: s → g at −60 °C

Yfirkritískir vökvar

Ef við setjum sýni af vatni í lokað ílát við 25 °C, fjarlægjum loftið og leyfum jafnvægi milli uppgufunar og þéttingar að komast á, verður eftir blanda af fljótandi vatni og vatnsgufu við þrýstinginn 0,03 atm. Skýr mörk sjást milli þéttari vökvans og gisnara gassins. Þegar hitastigið er hækkað eykst þrýstingur vatnsgufunnar, eins og lýst er með vökva-gasferlinum í fasariti vatns (mynd 10.31), og jafnvægi milli vökva- og gasfasa helst. Við hitastigið 374 °C hefur gufuþrýstingurinn hækkað í 218 atm. Frekari hækkun hitastigs veldur því að mörkin milli vökva- og gufufasa hverfa. Allt vatnið í ílátinu er þá í einum fasa þar sem eðliseiginleikar eru mitt á milli eiginleika gas- og vökvaástands. Þessi fasi efnis kallast yfirkritískur vökvi og þau gildi hitastigs og þrýstings sem afmarka tilvist hans kallast krítískur punktur (mynd 10.35). Ofan við krítískt hitastig er ekki hægt að þétta gas í vökva, sama hversu miklum þrýstingi er beitt. Sá þrýstingur sem þarf til að þétta gas í vökva við krítískt hitastig þess kallast krítískur þrýstingur. Krítískt hitastig og krítískur þrýstingur nokkurra algengra efna eru gefin upp í eftirfarandi töflu.

Efni	Krítískt hitastig (°C)	Krítískur þrýstingur (kPa)
vetni	−240.0	1300
köfnunarefni	−147.2	3400
súrefni	−118.9	5000
koldíoxíð	31.1	7400
ammoníak	132.4	11,300
brennisteinsdíoxíð	157.2	7800
vatn	374.0	22,000



Mynd 10.35 (a) Lokað ílát með fljótandi koldíoxíði rétt undir krítískum punkti er hitað, sem leiðir til (b) myndunar yfirkritísks vökva. Þegar yfirkritíski vökvinn er kældur lækka hitastig hans og þrýstingur niður fyrir krítíska punktinn, sem leiðir til þess að aðskildir vökva- og gasfasar myndast á ný (c og d). Lituð flotholt sýna mun á eðlismassa milli vökva-, gas- og yfirkritískra fasa. (heimild: breyting á verki eftir „mrmrobin“/YouTube)

TENGILL Á NÁMSEFNI

Fylgstu með umskiptum koldíoxíðs úr vökva í yfirkritískan vökva.

Líkt og gas þenst yfirkritískur vökvi út og fyllir ílát, en eðlismassi hans er mun meiri en dæmigerður eðlismassi gass og er venjulega nálægt eðlismassa vökva. Líkt og vökvar geta yfirkritískir vökvar leyst upp órokgjörn efni. Þeir hafa þó nánast enga yfirborðsspennu og mjög litla seigju og geta því smogið betur inn í mjög lítil op í fastri blöndu og fjarlægt leysanlega þætti. Þessir eiginleikar gera yfirkritíska vökva að afar gagnlegum leysum fyrir fjölbreytta notkun. Til dæmis hefur yfirkritískt koldíoxíð orðið mjög vinsæll leysir í matvælaiðnaði; það er notað til að fjarlægja koffín úr kaffi, fjarlægja fitu úr kartöfluflögum og draga bragð- og ilmefni úr sítrusolíum. Það er óeitrað, tiltölulega ódýrt og telst ekki mengunarvaldur. Eftir notkun er auðvelt að endurheimta CO_2 með því að minnka þrýstinginn og safna gasinu sem myndast.

DÆMI 10.13

Krítískt hitastig koldíoxíðs

Ef við hristum kolsýruslökkvitæki á svölum degi (18 °C) heyrum við fljótandi CO_2 skvettast inni í hylkinu. Á heitum sumardegi (35 °C) virðist sama hylki hins vegar ekki innihalda neinn vökva. Útskýrðu þessar athuganir.

Lausn

Á svala deginum er hitastig CO_2 undir krítísku hitastigi CO_2, 304 K eða 31 °C, þannig að fljótandi CO_2 er til staðar í hylkinu. Á heita deginum er hitastig CO_2 hærra en krítíska hitastigið. Ofan við þetta hitastig getur enginn þrýstingur þétt CO_2 í vökva og því er ekkert fljótandi CO_2 í slökkvitækinu.

Prófaðu þig

Hægt er að gera ammoníak fljótandi með þjöppun við stofuhita; ekki er hægt að gera súrefni fljótandi við þessar aðstæður. Hvers vegna sýna þessar tvær gastegundir mismunandi hegðun?

SVAR:

Krítískt hitastig ammoníaks er 405,5 K, sem er hærra en stofuhiti. Krítískt hitastig súrefnis er undir stofuhita og því er ekki hægt að pétta það í vökva við stofuhita.

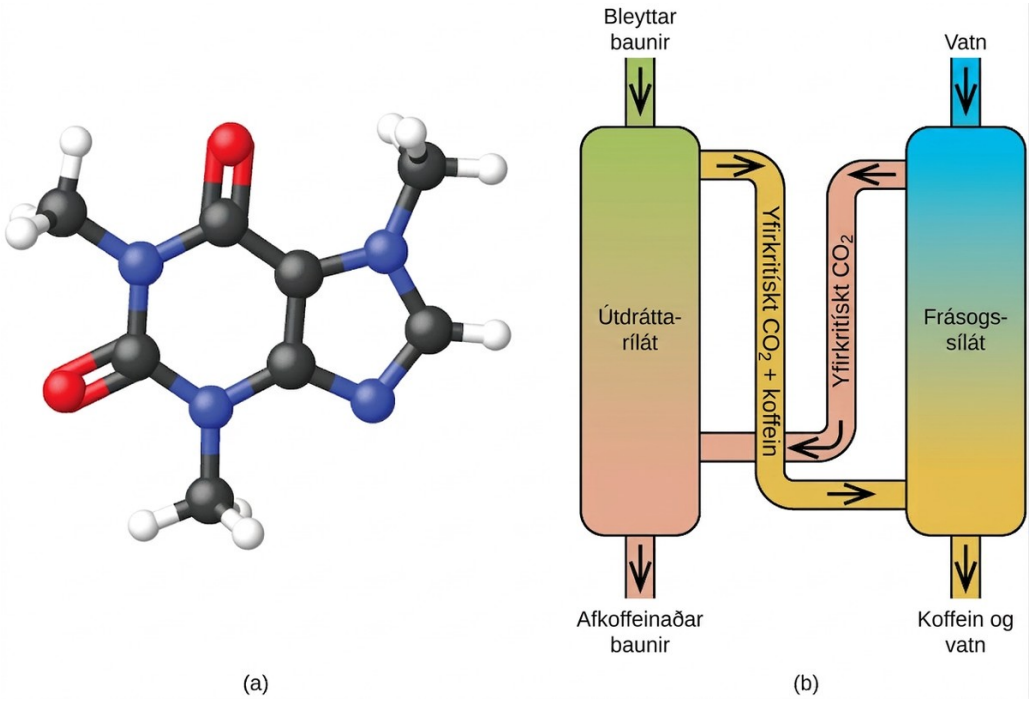
EFNAFRÆÐI Í DAGLEGU LÍFI

Afkoffeinun kaffis með yfirkritísku CO_2

Kaffi er næstmest verslaða hrávara heims, á eftir jarðolíu. Um allan heim nýtur fólk ilms og bragðs kaffis. Mörg okkar treysta einnig á eitt innihaldsefni þess, koffein, til að koma okkur af stað á morgnana eða halda okkur vakandi seinnipartinn. Seint um daginn geta örvandi áhrif kaffis hins vegar haldið vöku fyrir fólki og því velja margir að drekka afkoffeinað kaffi á kvöldin.

Frá upphafi 20. aldar hafa margar aðferðir verið notaðar til að afkoffeina kaffi. Allar hafa þær kosti og galla og allar byggja þær á eðlis- og efnafræðilegum eiginleikum koffeins. Þar sem koffein er nokkuð skautuð sameind leysist það vel upp í vatni, sem er skautaður vökvi. Hins vegar leysast einnig mörg af rúmlega 400 efnasamböndum sem stuðla að bragði og ilmi kaffisins upp í H_2O og því geta afkoffeinunaraðferðir með heitu vatni einnig fjarlægt sum þessara efnasambanda og haft neikvæð áhrif á lykt og bragð afkoffeinaða kaffisins. Díklórmetan (CH_2Cl_2) og etýlasetat ($CH_3CO_2C_2H_5$) hafa svipaða skautun og koffein og eru því mjög skilvirkir leysar til að draga koffein út, en báðir fjarlægja einnig nokkur bragð- og ilmefni og notkun þeirra krefst langra útdráttar- og hreinsunartíma. Þar sem báðir þessir leysar eru eitraðir hafa vaknað áhyggjur af áhrifum leysisleifa sem geta orðið eftir í afkoffeinaða kaffinu.

Útdráttur með yfirkritísku koldíoxíði er nú mikið nýttur sem skilvirkari og umhverfisvænni aðferð til afkoffeinunar (mynd 10.36). Við hitastig yfir 304,2 K og þrýsting yfir 7376 kPa er CO_2 yfirkritískur vökvi sem hefur eiginleika bæði gass og vökva. Líkt og gas smýgur það djúpt inn í kaffibaunirnar, en líkt og vökvi leysir það ákveðin efni upp á skilvirkan hátt. Útdráttur með yfirkritísku koldíoxíði úr gufumeðhöndluðum kaffibaunum fjarlægir 97–99% af koffeininu en skilur bragð- og ilmsameindir kaffisins eftir óskertar. Þar sem CO_2 er gas við staðalaðstæður er auðvelt að fjarlægja það úr baununum eftir útdráttinn og einnig að endurheimta koffeinið úr útdrættinum. Koffeinið sem endurheimt er úr kaffibaunum með þessu ferli er verðmæt afurð sem hægt er að nota síðar sem viðbót í önnur matvæli eða lyf.



Mynd 10.36 (a) Koffeinsameindir hafa bæði skautuð og óskautuð svæði, sem gerir þær leysanlegar í leysum með mismunandi skautun. (b) Skýringarmyndin sýnir dæmigert afkoffeinunarferli þar sem yfirkritískt koldíoxíð er notað.

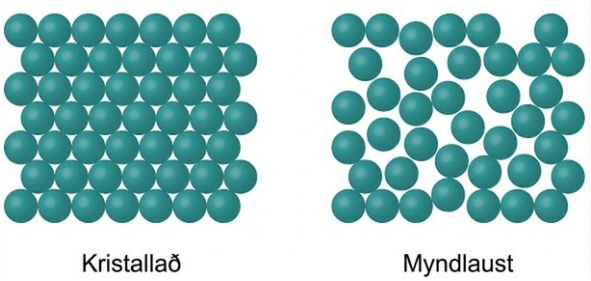
10.5 Fast ástand efnis

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

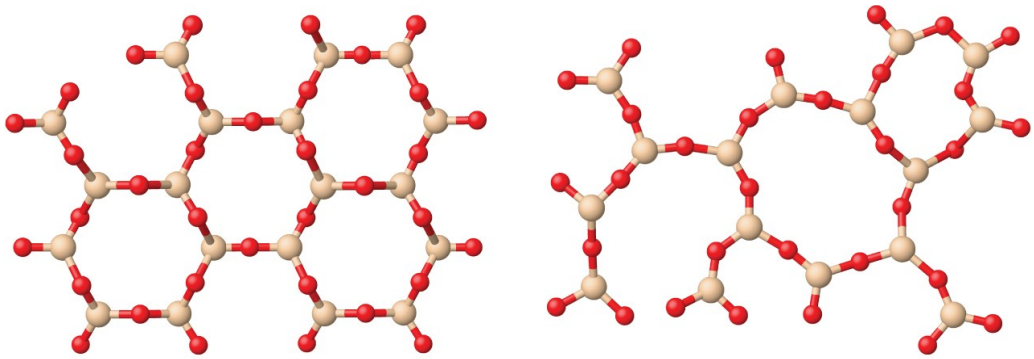
- skilgreina og lýsa tengjum og eiginleikum jónakristalla, sameindakristalla, málmkristalla og samgildra netkristalla
- lýsa helstu gerðum kristallaðra fastra efna: jónakristöllum, málmkristöllum, samgildum netkristöllum og sameindakristöllum
- útskýra hvernig kristallagallar geta myndast í föstu efni

Þegar flestir vökvar eru kældir frjósa þeir að lokum og mynda kristölluð föst efni, það er föst efni þar sem atómum, jónum eða sameindum er raðað í ákveðið, endurtekið mynstur. Einnig er mögulegt að vökvi frjósi áður en sameindir hans ná að raða sér í reglubundið mynstur. Efnin sem þá myndast kallast myndlaus föst efni eða ókristölluð föst efni, stundum einnig gler. Agnir slíkra fastra efna hafa enga reglubundna innri byggingu og raðast af handahófi (mynd 10.37).



Mynd 10.37 Eindum í föstum fasa getur verið raðað í reglubundið, endurtekið mynstur (kristölluð föst efni) eða af handahófi (myndlaus föst efni).

Málmar og jónasambönd mynda venjulega skipuleg, kristölluð föst efni. Efni sem eru úr stórum sameindum, eða úr blöndu sameinda þar sem hreyfing sameindanna er takmarkaðri, mynda oft myndlaus föst efni. Til dæmis er kertavax myndlaust fast efni úr stórum kolvetnissameindum. Sum efni, eins og kísildíoxíð (mynd 10.38), geta myndað annaðhvort kristölluð eða myndlaus föst efni eftir því við hvaða aðstæður þau myndast. Myndlaus föst efni geta einnig breyst í kristallað ástand við viðeigandi aðstæður.



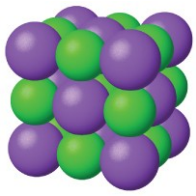
(a) Kísildíoxíð, SiO_2, er algengt í náttúrunni sem eitt af nokkrum kristölluðum formum steindarinnar kvars. (b) Hröð kæling á bráðnu SiO_2 myndar myndlaust fast efni sem kallast brætt kvars.

Kristölluð föst efni flokkast almennt eftir eðli kraftanna sem halda ögnum þeirra saman. Þessir kraftar ráða mestu um þá eðliseiginleika sem föstu efnin sýna í heild. Hér á eftir er fjallað um helstu tegundir kristallaðra fastra efna: jónakristalla, málmkristalla, samgilda netkristalla og sameindakristalla.

Jónaföst efni

Jónakristallar, eins og natríumklóríð og nikkeloxíð, eru gerðir úr jákvæðum og neikvæðum jónum sem rafstöðuaðdráttarkraftar halda saman. Þessir kraftar geta verið nokkuð sterkir (mynd 10.39). Margir jónakristallar hafa einnig hátt bræðslumark. Þetta stafar af mjög sterkum aðdráttarkröftum milli jónanna; í jónaefnum eru aðdráttarkraftar milli heilla hleðslna mun meiri en milli hluthleðslna í skautuðum sameindasamböndum. Þetta verður skoðað nánar síðar í umfjöllun um grindarorku. Þótt jónakristallar séu harðir hafa þeir einnig tilhneigingu til að vera stökkir og brotna frekar en að bogna. Jónakristallar leiða ekki

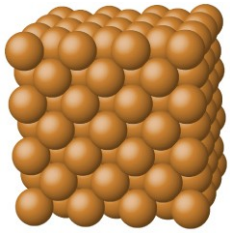
rafmagn sem föst efni; þeir leiða þó rafmagn þegar þeir eru bráðnir eða uppleystir, því þá geta jónir þeirra hreyfst frjálslega. Mörg einföld efnasambönd sem myndast við hvarf málms við málmleysingja eru jónaefni.



Mynd 10.39 Natríumklóríð er jónakristall.

Málmföst efni

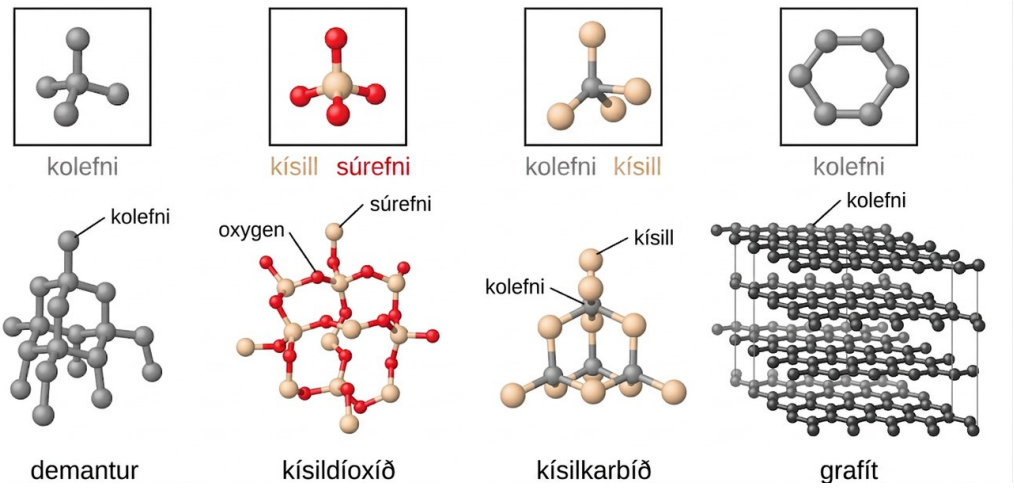
Málmkristallar, eins og kristallar úr kopar, áli og járni, eru gerðir úr málmatómum (mynd 10.40). Byggingu málmkristalla er oft lýst sem jafnri dreifingu atómskjarna innan um „haf“ af afstaðbundnum rafeindum. Atómunum í slíkum málmkristalli er haldið saman af sérstökum krafti sem kallast málmtengi og gefur efnunum marga gagnlega og fjölbreytta heildareiginleika. Þau sýna öll mikla varma- og rafleiðni, málmgljáa og mótanleika. Mörg eru mjög hörð og nokkuð sterk. Vegna mótanleika þeirra, það er hæfileikans til að aflagast undir þrýstingi eða hamarshöggum, brotna þau ekki og eru því gagnleg byggingarefni. Bræðslumark málma eru mjög breytileg. Kvikasilfur er vökvi við stofuhita og alkalímálmarnir bráðna undir 200 °C. Nokkrir málmar eftir hliðarmálmana hafa einnig lágt bræðslumark, en hliðarmálmarnir sjálfir bráðna við hitastig yfir 1000 °C. Þessi munur endurspeglar mismunandi styrk málmtengja milli málmanna.



Mynd 10.40 Kopar er málmkristall.

Samgilt netfast efni

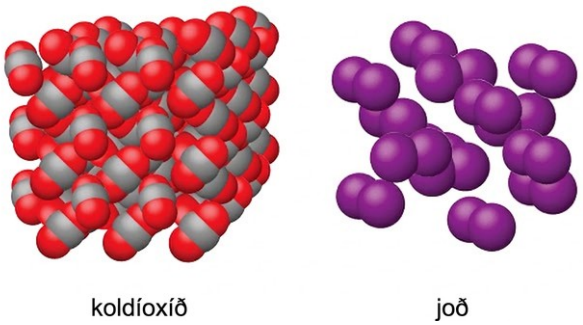
Til samgildra netkristalla teljast kristallar demants, kísils, nokkurra annarra málmleysingja og sumra samgiltra efnasambanda á borð við kísildíoxíð (sand) og kísilkarbíð (karborundum, svarfefnið á sandpappír). Mörg steinefni hafa net samgiltra tengja. Net samgiltra tengja heldur atómunum í þessum föstu efnum saman, eins og sýnt er á mynd 10.41. Til að brjóta eða bræða samgildan netkristall þarf að rjúfa samgild tengi. Þar sem samgild tengi eru tiltölulega sterk einkennast samgildir netkristallar yfirleitt af hörku, styrk og háu bræðslumarki. Til dæmis er demantur eitt harðasta efni sem þekkist og bráðnar við meira en 3500 °C.



Mynd 10.41 Samgildur netkristall inniheldur þrívítt net samgiltra tengja, eins og bygging demants, kísildíoxíðs, kísilkarbíðs og grafíts sýnir. Grafít er sérstakt dæmi, því það samanstendur af flötum lögum samgildra kristalla sem ósamgildir kraftar halda saman. Ólíkt dæmigerðum samgildum netkristöllum er grafít mjög mjúkt og leiðir rafmagn.

Sameindafast efni

Sameindakristallar, svo sem ís, súkrósi (borðsykur) og joð, eins og sýnt er á mynd 10.42, eru úr hlutlausum sameindum. Styrkur aðdráttarkrafta milli einingana í mismunandi kristöllum er mjög breytilegur, eins og bræðslumark kristallanna gefa til kynna. Litlar samhverfar sameindir, það er óskautaðar sameindir, eins og H_2, N_2, O_2 og F_2, hafa veika aðdráttarkrafta og mynda sameindakristalla með mjög lágu bræðslumarki, undir −200 °C. Efni sem eru úr stærri, óskautuðum sameindum hafa meiri aðdráttarkrafta og bráðna við hærra hitastig. Sameindakristallar úr sameindum með varanlegt tvískautsvægi, það er skautuðum sameindum, bráðna við enn hærra hitastig. Dæmi eru ís (bræðslumark 0 °C) og borðsykur (bræðslumark 185 °C).



Koldíoxíð (CO_2) samanstendur af litlum, óskautuðum sameindum og myndar sameindakristall með bræðslumarkið −78 °C. Joð (I_2) samanstendur af stærri, óskautuðum sameindum og myndar sameindakristall sem bráðnar við 114 °C.

Eiginleikar fastra efna

Kristallað fast efni, eins og efnin sem talin eru upp í töflu 10.4, hefur nákvæmt bræðslumark vegna þess að hverju atómi eða hverri sameind af sömu gerð er haldið á sínum stað með

sömu kröftum eða orku. Þannig hafa aðdráttarkraftarnir milli einingana sem mynda kristallinn allir sama styrk og þurfa allir sömu orku til að rofna. Hægfara mýking myndlauss efnis er mjög frábrugðin skýrri bráðnun kristallaðs fasts efnis. Þetta stafar af því að sameindirnar í myndlausa fasta efninu eru ekki byggingarlega jafngildar. Sumir kraftar eru veikari en aðrir og þegar myndlaust efni er hitað rofna veikustu millisameindakraftarnir fyrst. Þegar hitastigið er hækkað enn frekar rofna sterkari aðdráttarkraftarnir. Þannig mýkjast myndlaus efni yfir ákveðið hitastigsbil.
Tegundir kristallaðra fastra efna og eiginleikar þeirra

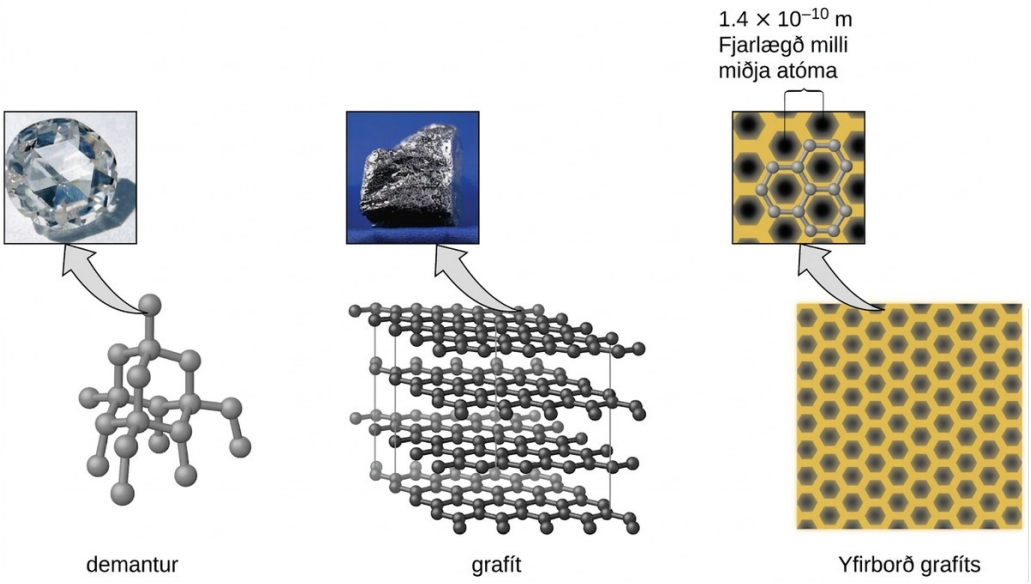
Tafla 10.4

Tegund fasts efnis	Tegund einda	Tegund aðdráttarkrafta	Eiginleikar	Dæmi
jónakristallar	jónir	jónatengi	hart, stökkt, leiðir rafmagn sem vökvi en ekki sem fast efni, hátt til mjög hátt bræðslumark	NaCl, Al_2O_3
málmkristallar	atóm rafjákvæðra frumefna	málmtengi	gljáandi, hamranlegt, þjált, leiðir varma og rafmagn vel, breytileg harka og bræðsluhitastig	Cu, Fe, Ti, Pb, U
samgildir netkristallar	atóm rafneikvæðra frumefna	samgild tengi	mjög hart, leiðir ekki rafmagn, mjög hátt bræðslumark	C (diamond), SiO_2, SiC
sameindakristallar	sameindir (eða atóm)	IMFs	breytileg harka, breytileg stökkleiki, leiðir ekki rafmagn, lágt bræðslumark	H_2O, CO_2, I_2, $C_{12}H_{22}O_{11}$

HVERNIG VÍSINDAGREINAR TENGJAST

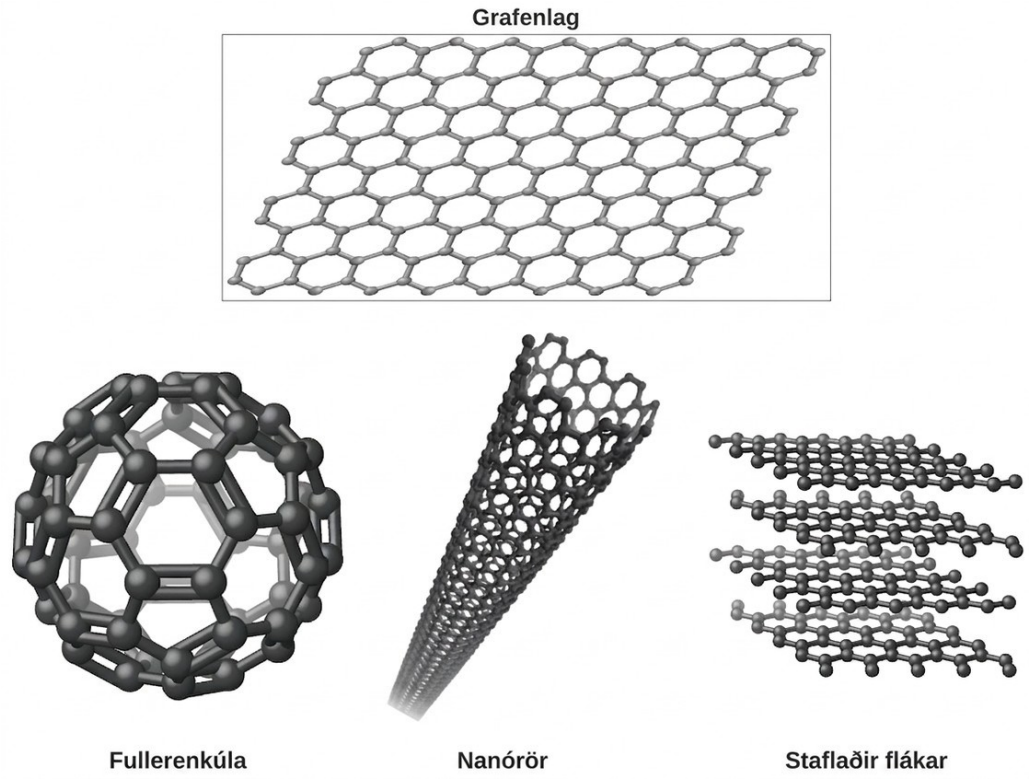
Grafen: Efni framtíðarinnar

Kolefni er lífsnauðsynlegt frumefni í heimi okkar. Einstakir eiginleikar kolefnisatóma gera tilvist kolefnisbyggðra lífsforma, eins og okkar sjálfra, mögulega. Kolefni myndar gríðarlegan fjölda efna sem við notum daglega, þar á meðal þau sem sýnd eru á mynd 10.43. Þú þekkir líklega demant og grafít, tvö algengustu afbrigði kolefnis. Afbrigði eru mismunandi byggingarform sama frumefnis. Demantur er eitt harðasta efni sem þekkist en grafít er nógu mjúkt til að vera notað sem blý í blýanta. Þessir mjög ólíku eiginleikar stafa af mismunandi uppröðun kolefnisatóma í þessum ólíku afbrigðum.



Mynd 10.43 Demantur er afar harður vegna sterkra efnatengja milli kolefnisatóma í allar áttir. Grafít, í blýöntum, nuddast af á pappír vegna veikra aðdráttarkrafta milli kolefnislaganna. Mynd af yfirborði grafíts sýnir fjarlægðina milli miðja samliggjandi kolefnisatóma. (ljósmynd til vinstri: byggt á verki eftir Steve Jurvetson; ljósmynd í miðju: byggt á verki eftir United States Geological Survey)

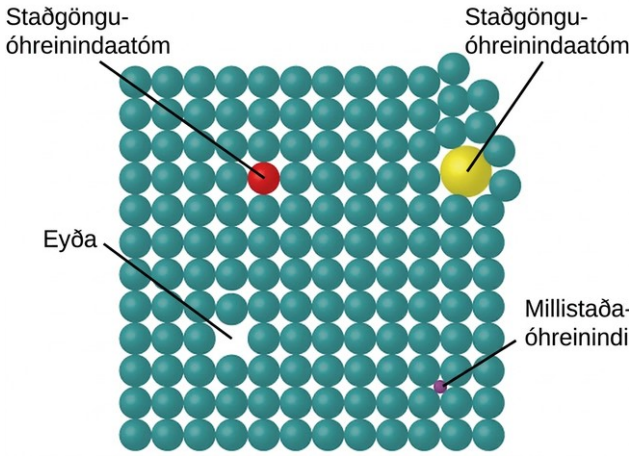
Þú kannast kannski síður við nýlega uppgötvað form kolefnis: grafen. Grafen var fyrst einangrað árið 2004 með því að nota límband til að fletta æ þynnri lögum af grafíti. Það er í raun eitt lag af grafíti, eitt atóm á þykkt. Grafen, sem sýnt er á mynd 10.44, er ekki aðeins sterkt og létt heldur einnig frábær leiðari rafmagns og varma. Þessir eiginleikar gætu reynst mjög gagnlegir á fjölmörgum sviðum, svo sem í mun betri tölvukubbum og rafrásum, betri rafhlöðum og sólarsellum og sterkari og léttari byggingarefnum. Nóbelsverðlaunin í eðlisfræði árið 2010 voru veitt Andre Geim og Konstantin Novoselov fyrir brautryðjendastarf þeirra með grafen.



Mynd 10.44 Hægt er að móta grafenlög í fullerenkúlur, nanórör og staflaða fláka.

Kristallagallar

Í kristölluðu föstu efni er atómum, jónum eða sameindum raðað í ákveðið, endurtekið mynstur, en stundum geta gallar komið fram í mynstrinu. Nokkrar tegundir galla eru þekktar, eins og sýnt er á mynd 10.45. Eyður eru gallar sem myndast þegar stöður sem ættu að innihalda atóm eða jónir eru auðar. Sjaldgæfara er að sum atóm eða jónir í kristal taki sér stöður sem kallast millistöður og eru staðsettar milli venjulegra atómstaða. Aðrar bjaganir finnast í óhreinum kristöllum, til dæmis þegar katjónir, anjónir eða sameindir óhreinindanna eru of stórar til að passa í venjulegar stöður án þess að bjaga bygginguna. Snefilmagni af óhreinindum er stundum bætt við kristal, ferli sem kallast íblöndun, til að búa til galla í byggingunni sem valda æskilegum breytingum á eiginleikum hans. Til dæmis eru kísilkristallar íblandaðir með mismunandi magni af ýmsum frumefnum til að fá fram hentuga rafeiginleika vegna notkunar þeirra í framleiðslu á hálfleiðurum og tölvukubbum.



Mynd 10.45 Tegundir kristallagalla eru meðal annars eyður, millistaðaatóm og staðgönguóhreinindi.

10.6 Grindarbyggingar í kristölluðum föstum efnum

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- lýsa uppröðun atóma og jóna í kristalbyggingum
- reikna jónaradíusa út frá stærðum einingarsellu
- útskýra hvernig mælingar á röntgengeislabeygju eru notaðar til að ákvarða kristalbyggingar

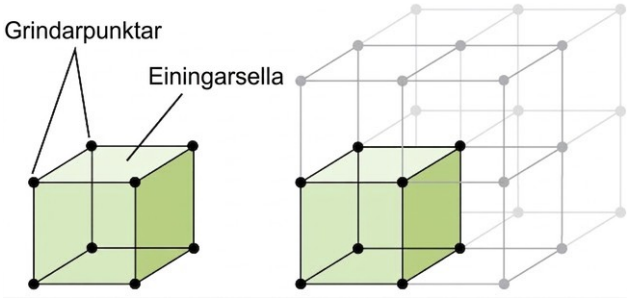
Meira en 90% af náttúrulegum og manngerðum föstum efnum eru kristölluð. Flest föst efni myndast með reglulegri uppröðun agna sinna, því heildaraðdráttarkraftar milli agna hámarkast og heildarorka milli sameinda lágmarkast þegar agnirnar pakkast á sem hagkvæmastan hátt. Þessi reglulega uppröðun á atómstigi endurspeglast oft á stórsæjum mælikvarða. Í þessum kafla skoðum við nánar byggingu málmkristalla og jónakristalla og lærum hvernig þessar byggingar eru ákvarðaðar með tilraunum.

Bygging málma

Við munum hefja umfjöllun okkar um kristölluð föst efni á því að skoða hrein málmfrumefni. Þau eru tiltölulega einföld vegna þess að hvert þeirra inniheldur aðeins eina tegund atóma. Hreinn málmur er kristallað fast efni þar sem málmatómum er pakkað þétt saman í endurteknu mynstri. Sumir eiginleikar málma almennt, svo sem mótanleiki þeirra og seigja, stafa að miklu leyti af því að eins atómum er raðað í reglubundið mynstur. Mismunandi eiginleikar eins málms miðað við annan byggjast að hluta til á stærð atóma þeirra og sérkennum í rýmisröðun þeirra. Við munum kanna líkindi og mun á fjórum algengustu kristalgerðum málma í köflunum sem á eftir koma.

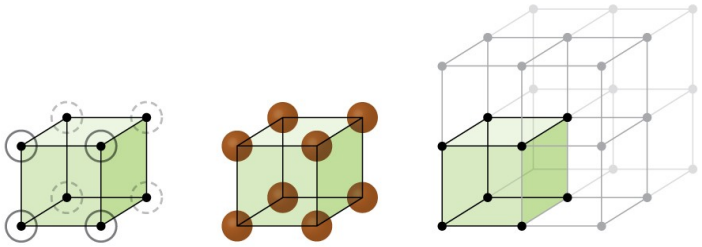
Einingarsellur málma

Byggingu kristallaðs fasts efnis, hvort sem það er málmur eða ekki, er best lýst með því að skoða einföldustu endurteknu einingu þess, sem kallast einingarsella. Einingarsellan samanstendur af grindarpunktum sem tákna staðsetningar atóma eða jóna. Öll byggingin samanstendur síðan af þessari einingarsellu sem endurtekur sig í þrívídd, eins og sýnt er á mynd 10.46.



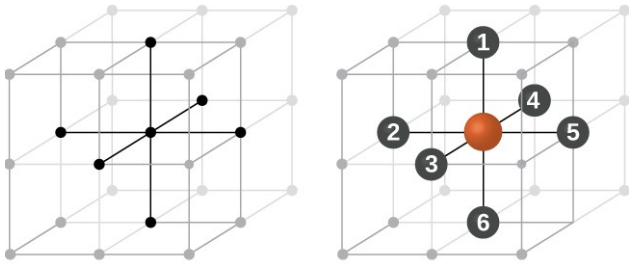
Mynd 10.46 Einingarsella sýnir staðsetningar grindarpunkta sem endurtaka sig í allar áttir.

Hefjum rannsókn okkar á byggingu kristalgrinda og einingarsellna á einföldustu byggingunni og grunnstæðustu einingarsellunni. Til að sjá þetta fyrir sér má ímynda sér mikinn fjölda eins kúlna, til dæmis tennisbolta, sem raðað er reglulega í ílát. Einfaldasta leiðin væri að búa til lög þar sem kúlurnar í einu lagi eru beint fyrir ofan kúlurnar í laginu fyrir neðan, eins og sýnt er á mynd 10.47. Þessi röðun kallast einföld teningsbygging og einingarsellan kallast einföld teningssella eða frumstæð teningssella.



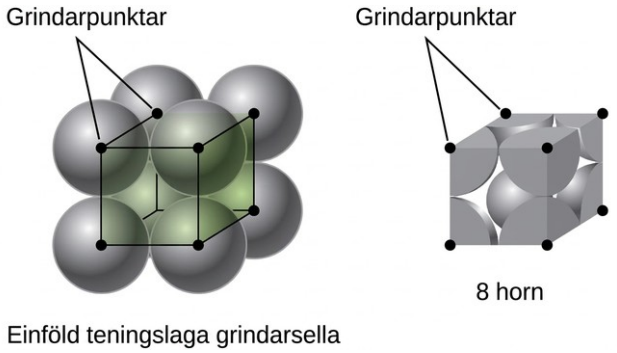
Mynd 10.47 Þegar málmatómum er raðað þannig að kúlur í einu lagi eru beint fyrir ofan eða neðan kúlur í öðru lagi, kallast grindarbyggingin einfaldur teningur. Athugið að kúlurnar snertast.

Í einfaldri teningsbyggingu er kúlunum ekki pakkað eins þétt og hægt væri og þær fylla aðeins um 52% af rúmmáli ílátsins. Þetta er tiltölulega óskilvirk röðun og aðeins einn málmur (pólón, Po) kristallast í einfaldri teningsbyggingu. Eins og sýnt er á mynd 10.48 samanstendur fast efni með þessa röðun af plönum (eða lögum) þar sem hvert atóm snertir aðeins fjóra næstu granna í sínu lagi, eitt atóm beint fyrir ofan sig í laginu fyrir ofan og eitt atóm beint fyrir neðan sig í laginu fyrir neðan. Fjöldi annarra agna sem hver ögn í kristölluðu föstu efni snertir kallast samhæfingartala hennar. Fyrir pólónatóm í einfaldri teningsröðun er samhæfingartalan því sex.



Mynd 10.48 Atóm í einfaldri teningsgrindarbyggingu snertir sex önnur atóm og hefur því samhæfingartöluna sex.

Í einfaldri teningsgrind er einingarsellan sem endurtekur sig í allar áttir teningur sem afmarkast af miðjum átta atóma, eins og sýnt er á mynd 10.49. Atóm í aðliggjandi hornum þessarar einingarsellu snertast, þannig að kantlengd sellunnar er jöfn tveimur atómgeislum, eða einu atómþvermáli. Teningslaga einingarsella inniheldur aðeins þá hluta þessara atóma sem eru innan hennar. Þar sem atóm í horni einfaldrar teningssellu tilheyrir alls átta einingarsellum er aðeins einn áttundi hluti atómsins innan tiltekinnar einingarsellu. Og þar sem hver einföld teningssella hefur eitt atóm í hverju af átta hornum sínum, er $8 \times 1/8 = 1$ atóm innan einnar einfaldrar teningssellu.$8 \times \frac{1}{8} = 1$



Mynd 10.49 Einföld teningslaga einingarsella inniheldur einn áttunda hluta atóms í hverju af átta hornum sínum, þannig að hún inniheldur eitt atóm í heildina.

DÆMI 10.14

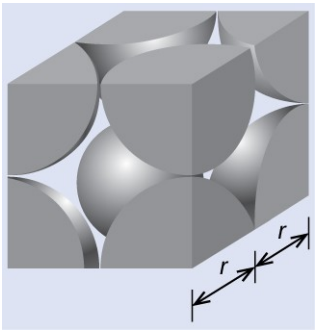
Útreikningur á atómradíus og eðlismassa málma, hluti 1

Kantlengd einingarsellu alfa-pólóníums er 336 pm.

(a) Ákvarðaðu radíus pólóníumatóms.

(b) Ákvarðaðu eðlismassa alfa-pólóníums.

Lausn



Alfa-pólóníum kristallast í einfaldri teningslaga einingarsellu:

(a) Tvö samliggjandi Po-atóm snertast, þannig að kantlengd sellunnar er jöfn tveimur atómradíusum Po: l = 2r. Þess vegna er radíus Po r = l/2 = 336 pm/2 = 168 pm.

$$r = \frac{l}{2} = \frac{336\text{ pm}}{2} = 168\text{ pm}.$$

(b) Eðlismassi er gefinn með eðlismassi = massi/rúmmál. Finna má eðlismassa pólóníums með því að ákvarða eðlismassa einingarsellu þess, það er massann innan einingarsellunnar deilt með rúmmáli hennar. Þar sem Po-einingarsella inniheldur einn áttunda úr Po-atómi í hverju af átta hornum sínum, inniheldur einingarsellan eitt Po-atóm. $\text{density} = \frac{\text{mass}}{\text{volume}}$.

Massa Po-einingarsellu má finna með því að:

$$1\text{ Po unit cell} \times \frac{1\text{ Po atom}}{1\text{ Po unit cell}} \times \frac{1\text{ mol Po}}{6.022 \times 10^{23}\text{ Po atoms}} \times \frac{208.998\text{ g}}{1\text{ mol Po}} = 3.47 \times 10^{-22}\text{ g}$$

Rúmmál Po-einingarsellu má finna á eftirfarandi hátt:

$$V = l^3 = \left(336 \times 10^{-10}\text{ cm}\right)^3 = 3.79 \times 10^{-23}\text{ cm}^3$$

(Athugið að kantlengdinni var breytt úr pm í cm til að fá hefðbundnar rúmmálseiningar fyrir eðlismassa.)

Því er eðlismassi

$$\text{Po} = \frac{3.471 \times 10^{-22}\text{ g}}{3.79 \times 10^{-23}\text{ cm}^3} = 9.16\text{ g/cm}^3$$

Prófaðu þig

Kantlengd einingarsellu nikkels er 0,3524 nm. Eðlismassi Ni er 8,90 g/cm³. Kristallast nikkel í einfaldri teningsbyggingu? Útskýrðu.

SVAR:

Nei. Ef Ni hefði einfalda teningsbyggingu væri eðlismassi þess gefinn með: 1 Ni-atóm × (1 mól Ni / 6,022 × 10²³ Ni-atóm) × (58,693 g / 1 mól Ni) = 9,746 × 10⁻²³ g; V = l³ = (3,524 × 10⁻⁸ cm)³ = 4,376 × 10⁻²³ cm³. Þá væri eðlismassi Ni = 9,746 × 10⁻²³ g / 4,376 × 10⁻²³ cm³ = 2,23 g/cm³. Þar sem raunverulegur eðlismassi Ni er ekki nálægt þessu myndar Ni ekki einfalda

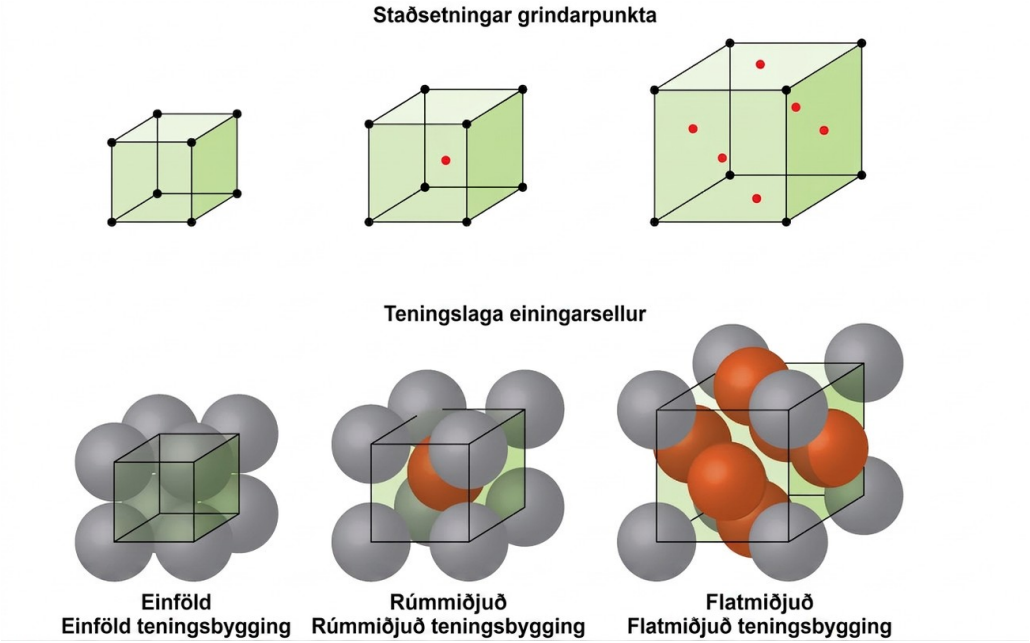
teningsbyggingu.

$$1\ \text{Ni atom} \times \frac{1\ \text{mol Ni}}{6.022 \times 10^{23}\ \text{Ni atoms}} \times \frac{58.693\ \text{g}}{1\ \text{mol Ni}} = 9.746 \times 10^{-23}\ \text{g}$$

$$V = l^3 = \left(3.524 \times 10^{-8}\ \text{cm}\right)^3 = 4.376 \times 10^{-23}\ \text{cm}^3$$

$$= \frac{9.746 \times 10^{-23}\ \text{g}}{4.376 \times 10^{-23}\ \text{cm}^3} = 2.23\ \text{g/cm}^3$$

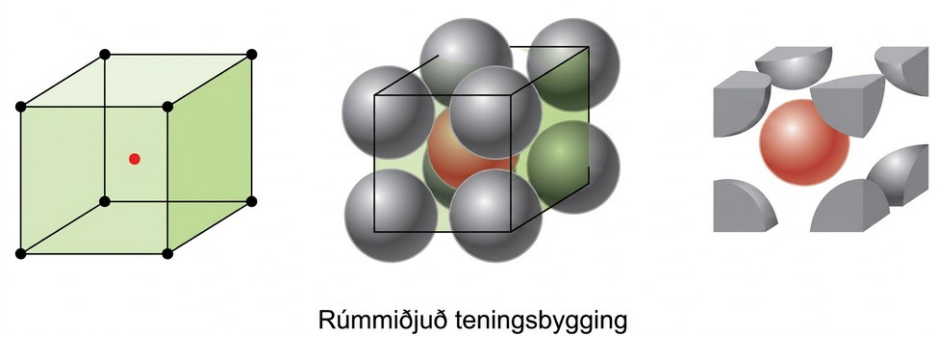
Flestir málmkristallar tilheyra einni af fjórum helstu gerðum einingarsella. Að sinni munum við einbeita okkur að þremur teningslaga einingarsellum: einfaldri teningssellu (sem við höfum þegar séð), rúmmiðjaðri teningssellu og flatmiðjaðri teningssellu — sem allar eru sýndar á mynd 10.50. (Athugið að í raun eru til sjö mismunandi grindarkerfi, og sum þeirra hafa fleiri en eina gerð af grind, sem gerir samtals 14 mismunandi gerðir einingarsella. Við geymum flóknari rúmfræði þar til síðar í þessum kafla.)



Mynd 10.50 Teningslaga einingarsellur málma sýna (á efri myndunum) staðsetningu grindarpunkta og (á neðri myndunum) málmatóm sem eru staðsett í einingarsellunni.

Sumir málmar kristallast í uppröðun sem hefur teningslaga einingarsellu með atómum í öllum hornum og einu atómi í miðjunni, eins og sýnt er á mynd 10.51. Þetta kallast rúmmiðjað teningslaga (BCC) fast efni. Atómin í hornum BCC-einingarsellu snertast ekki innbyrðis heldur snerta þau atómið í miðjunni. Ein BCC-einingarsella inniheldur tvö atóm: einn áttunda hluta atóms í hverju af hornunum átta (8 × 1/8 = 1 atóm frá hornunum) að viðbættu einu atómi frá miðjunni. Hvert atóm í þessari byggingu snertir fjögur atóm í laginu

fyrir ofan sig og fjögur atóm í laginu fyrir neðan sig. Þannig hefur atóm í BCC-byggingu samhæfingartöluna átta.$\left(8 \times \frac{1}{8} = 1\right.$



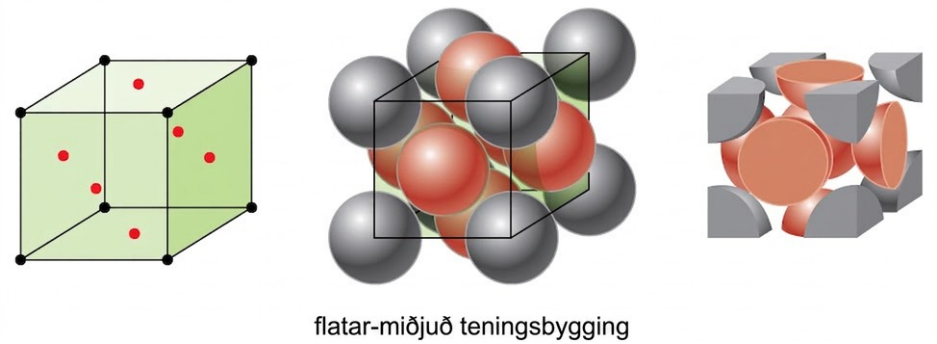
Mynd 10.51 Í rúmmiðjaðri teningsbyggingu snertast atóm í sama lagi ekki. Hvert atóm snertir fjögur atóm í laginu fyrir ofan og fjögur í laginu fyrir neðan.

Atómum í BCC-röðun er pakkað mun betur saman en í einfaldri teningsbyggingu og fylla þau um 68% af heildarrúmmálinu. Meðal jafnmynda málma með BCC-byggingu við stofuhita eru K, Ba, Cr, Mo, W og Fe. (Frumefni eða efnasambönd sem kristallast í sömu byggingu kallast jafnmynda.)

Margir aðrir málmar, svo sem ál, kopar og blý, kristallast í röðun þar sem teningslaga einingarsellan hefur atóm í öllum hornum og í miðju hverrar hliðar, eins og mynd 10.52 sýnir. Þessi röðun kallast flatmiðjað teningslaga (FCC) fast efni. FCC-einingarsella inniheldur fjögur atóm: einn áttunda hluta atóms í hverju af hornunum átta (8 × 1/8 = 1 atóm úr hornunum) og hálft atóm á hverri af hliðunum sex (6 × 1/2 = 3 atóm úr hliðunum). Atómin í hornunum snerta atómin í miðju aðliggjandi hliða eftir hornalínum hliðanna á teningnum. Þar sem atómin eru á eins grindarpunktum er umhverfi þeirra nákvæmlega eins.

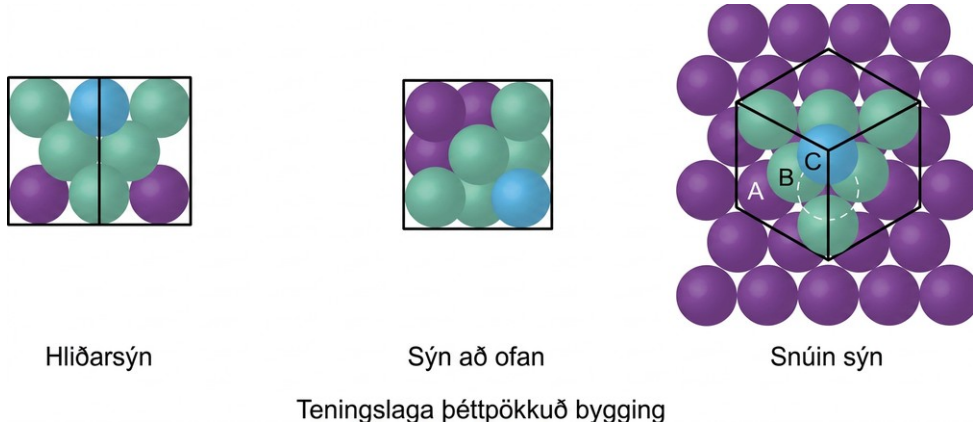
$$\left(8 \times \frac{1}{8} = 1\right.$$

$$\left(6 \times \frac{1}{2} = 3\right.$$



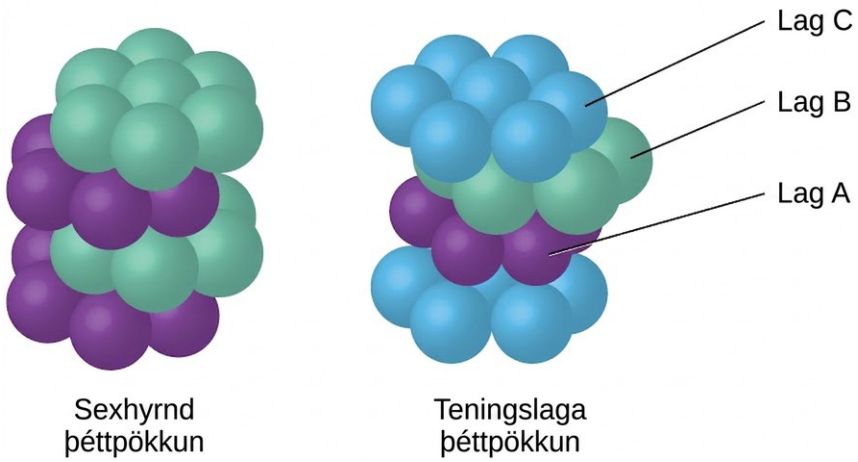
Mynd 10.52 Flatmiðjað teningslaga fast efni hefur atóm í hornunum og, eins og nafnið gefur til kynna, í miðju hliðanna á einingarsellum sínum.

Atómum í FCC-röðun er pakkað eins þétt saman og mögulegt er og fylla þau 74% af rúmmálinu. Þessi bygging kallast einnig teningslaga þéttpökkun (CCP). Í CCP eru þrjú endurtekin lög af sexhyrningsröðuðum atómum. Hvert atóm snertir sex atóm í sínu eigin lagi, þrjú í laginu fyrir ofan og þrjú í laginu fyrir neðan. Í þessari röðun snertir hvert atóm 12 nálæga granna og hefur því samhæfingartöluna 12. Það er kannski ekki augljóst við fyrstu sýn að FCC- og CCP-raðanir séu jafngildar, en ástæðan fyrir því að þær eru í raun sama byggingin er sýnd á mynd 10.53.



Mynd 10.53 CCP-röðun samanstendur af þremur endurteknum lögum (ABCABC…) af sexhyrningsröðuðum atómum. Atóm í CCP-byggingu hafa samhæfingartöluna 12 vegna þess að þau snerta sex atóm í sínu lagi, auk þriggja atóma í laginu fyrir ofan og þriggja atóma í laginu fyrir neðan. Með því að snúa sjónarhorninu getum við séð að CCP-bygging hefur einingarsellu þar sem ein hliðin inniheldur atóm úr lagi A í einu horni, atóm úr lagi B þvert yfir hornalínu (í tveimur hornum og í miðju hliðarinnar) og atóm úr lagi C í því horni sem eftir er. Þetta er það sama og flatmiðjuð teningsröðun.

Þar sem þéttari pökkun hámarkar heildaraðdráttarkrafta milli atóma og lágmarkar heildarorku kerfisins pakka atóm í flestum málmum sér á þennan hátt. Við finnum tvær tegundir af þéttpökkun í einföldum málmkristalbyggingum: CCP, sem við höfum þegar kynnst, og sexhyrnda þéttpökkun (HCP) sem sýnd er á mynd 10.54. Báðar samanstanda af endurteknum lögum af sexhyrningsröðuðum atómum. Í báðum tegundum er öðru lagi (B) komið fyrir á fyrsta laginu (A) þannig að hvert atóm í öðru laginu snertir þrjú atóm í fyrsta laginu. Þriðja laginu er komið fyrir á annan tveggja vegu. Í HCP eru atóm í þriðja laginu beint fyrir ofan atóm í fyrsta laginu (þ.e. þriðja lagið er einnig af gerð A) og stöflunin samanstendur af tilskiptum þéttpökkuðum lögum af gerð A og gerð B (þ.e. ABABAB⋯). Í CCP eru atóm í þriðja laginu ekki beint yfir atómum í neinu af fyrstu tveimur lögunum (þ.e. þriðja lagið er af gerð C) og stöflunin samanstendur af tilskiptum þéttpökkuðum lögum af gerð A, gerð B og gerð C (þ.e. ABCABCABC⋯). Um tveir þriðju hlutar allra málma kristallast í þéttpökkuðum röðunum með samhæfingartöluna 12. Málmar sem kristallast í HCP-byggingu eru meðal annars Cd, Co, Li, Mg, Na og Zn, og málmar sem kristallast í CCP-byggingu eru meðal annars Ag, Al, Ca, Cu, Ni, Pb og Pt.



Mynd 10.54 Í báðum tegundum þéttpökkunar er atómum pakkað eins þétt og mögulegt er. Sexhyrnd þéttpökkun samanstendur af tveimur tilskiptum lögum (ABABAB...). Teningslaga þéttpökkun samanstendur af þremur tilskiptum lögum (ABCABCABC...).

DÆMI 10.15

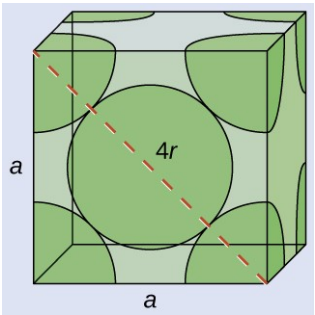
Útreikningur á atómradíus og eðlismassa málma, hluti 2

Kalsíum kristallast í flatmiðjaðri teningsgrind. Kantlengd einingarsellu þess er 558,8 pm.

(a) Hver er atómradíus Ca í þessari byggingu?

(b) Reiknaðu eðlismassa Ca.

Lausn



(a) Í flatmiðjaðri teningsgrind (FCC) snertast Ca-atóm eftir hornalínu hliðarinnar. Lengd hornalínunnar er því jöfn fjórum atómradíusum Ca (d = 4r). Tveir samliggjandi kantar og hornalína hliðarinnar mynda rétthyrndan þríhyrning, þar sem lengd hvorrar skammhliðar er 558,8 pm og lengd langhliðarinnar er jöfn fjórum atómradíusum Ca:

$$a^2 + a^2 = d^2 \rightarrow (558.8\ \text{pm})^2 + (558.8\ \text{pm})^2 = (4r)^2$$

Solving this gives

$$r = \sqrt{\frac{(558.8\ \text{pm})^2 + (558.8\ \text{pm})^2}{16}} = 197.6\ \text{pm for a Ca radius.}$$

(b) Eðlismassi er gefinn með eðlismassi = massi/rúmmál. Finna má eðlismassa kalsíums með því að ákvarða eðlismassa einingarsellu þess, til dæmis massann í einni einingarsellu deilt með rúmmáli hennar. Flatmiðjuð Ca-einingarsella hefur einn áttunda úr atómi í hverju af hornunum átta ($8 \times 1/8 = 1$ atóm) og hálft atóm á hverri af hliðunum sex ($6 \times 1/2 = 3$ atóm), eða samtals fjögur atóm í einingarsellunni.

$$\text{density} = \frac{\text{mass}}{\text{volume}}.$$

$$\left(8 \times \frac{1}{8} = 1\right.$$

$$6 \times \frac{1}{2} = 3$$

Massa einingarsellunnar má finna með því að:

$$1\ \text{Ca unit cell} \times \frac{4\ \text{Ca atoms}}{1\ \text{Ca unit cell}} \times \frac{1\ \text{mol Ca}}{6.022 \times 10^{23}\ \text{Ca atoms}} \times \frac{40.078\ \text{g}}{1\ \text{mol Ca}} = 2.662 \times 10^{-22}\ \text{g}$$

Rúmmál Ca-einingarsellu má finna með því að:

$$V = a^3 = \left(558.8 \times 10^{-10}\ \text{cm}\right)^3 = 1.745 \times 10^{-22}\ \text{cm}^3$$

(Athugið að kantlengdinni var breytt úr pm í cm til að fá hefðbundnar rúmmálseiningar fyrir eðlismassa.)

Þá er eðlismassi

$$\text{Ca} = \frac{2.662 \times 10^{-22}\ \text{g}}{1.745 \times 10^{-22}\ \text{cm}^3} = 1.53\ \text{g/cm}^3$$

Prófaðu þig

Silfur kristallast í FCC-byggingu. Kantlengd einingarsellu þess er 409 pm.

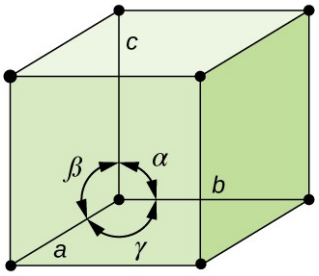
(a) Hver er atómgeisli Ag í þessari byggingu?

(b) Reiknaðu eðlismassa Ag.

SVAR:

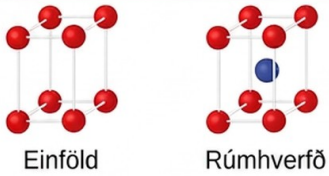
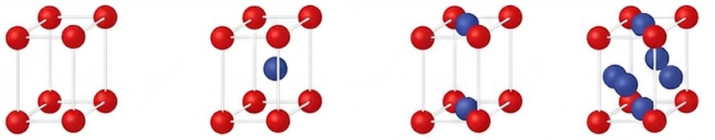
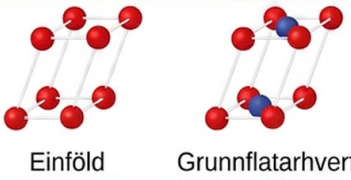
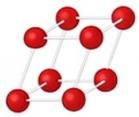
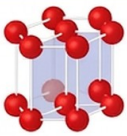
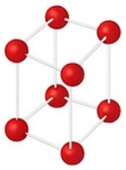
(a) 144 pm; (b) 10.5 g/cm³

Almennt skilgreinist einingarsella út frá lengd þriggja ása (a, b og c) og hornunum (α, β og γ) á milli þeirra, eins og sýnt er á mynd 10.55. Ásarnir eru skilgreindir sem lengdirnar milli punkta í rýmisgrindinni. Þar af leiðandi tengja ásar einingarsellu saman punkta með eins umhverfi.



Mynd 10.55 Einingarsella skilgreinist út frá lengd þriggja ása sinna (a, b og c) og hornunum (α, β og γ) á milli ásanna.

Til eru sjö mismunandi grindarkerfi, og sum þeirra hafa fleiri en eina tegund grindar. Samtals eru því til fjórtán mismunandi einingarsellur, sem hafa þau form sem sýnd eru á mynd 10.56.

Kerfi/ásar/horn	Einingarsellur
Teninglaga $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	
Ferstrend $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	
Rétthyrnd $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	
Einhalla $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90°; \beta \neq 90°$	
Þríhalla $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$	
Sexstrend $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90°; \gamma = 120°$	
Tígulflatar $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$	

Mynd 10.56 Til eru sjö mismunandi grindarkerfi og 14 mismunandi einingarsellur.

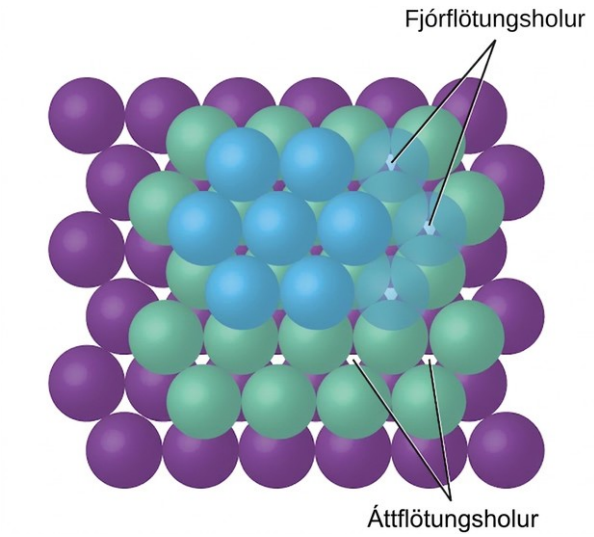
Bygging jónakristalla

Jónakristallar samanstanda af tveimur eða fleiri mismunandi tegundum jóna sem eru venjulega af mismunandi stærð. Pökkun þessara jóna í kristalbyggingu er flóknari en pökkun málmatóma sem eru af sömu stærð.

Flestar einatóma jónir hegða sér eins og hlaðnar kúlur og aðdráttarafl þeirra gagnvart jónum með gagnstæða hleðslu er jafnt í allar áttir. Þar af leiðandi myndast stöðugar byggingar fyrir jónaefni (1) þegar jónir með eina hleðslu eru umkringdar eins mörgum jónum og mögulegt er með gagnstæða hleðslu og (2) þegar katjónir og anjónir snertast. Byggingar

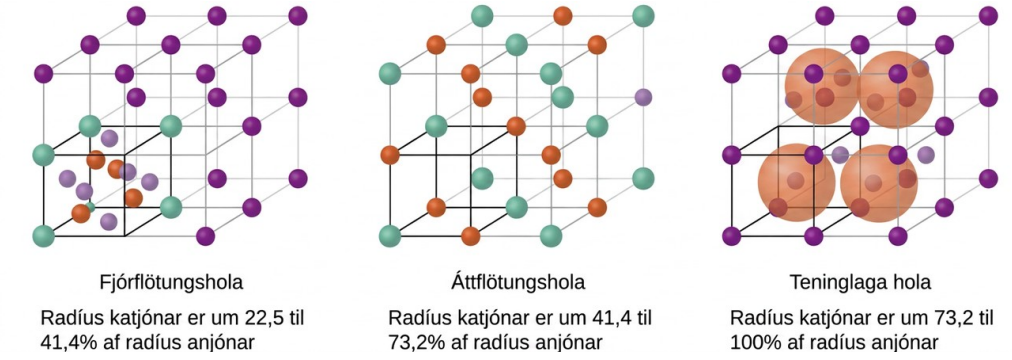
ákvarðast af tveimur meginþáttum: hlutfallslegri stærð jónanna og hlutfalli fjölda jákvæðra og neikvæðra jóna í efnasambandinu.

Í einföldum jónabyggingum finnum við venjulega anjónirnar, sem eru að jafnaði stærri en katjónirnar, raðaðar í þéttpakkaða fylkingu. (Eins og áður hefur komið fram gera viðbótarrafeindir sem dragast að sama kjarna anjónir stærri og færri rafeindir sem dragast að sama kjarna gera katjónir minni miðað við atómin sem þær myndast úr.) Minni katjónirnar fylla oftast aðra af tveimur gerðum hola (eða millirýma) sem verða eftir á milli anjónanna. Minni holurnar finnast á milli þriggja anjóna í einum fleti og einnar anjónar í aðliggjandi fleti. Anjónirnar fjórar sem umlykja þessa holu raðast á horn fjórflötungs, þannig að holan kallast fjórflötungshola. Stærri gerð hola finnst í miðju sex anjóna (þriggja í einu lagi og þriggja í aðliggjandi lagi) sem staðsettar eru á hornum áttflötungs; þetta kallast áttflötungshola. Mynd 10.57 sýnir báðar þessar gerðir hola.



Mynd 10.57 Katjónir geta fyllt tvær gerðir hola á milli anjóna: áttflötungsholur eða fjórflötungsholur.

Eftir því hver hlutfallsleg stærð katjóna og anjóna er, geta katjónir jónaefnis fyllt fjórflötungs- eða áttflötungsholur, eins og sýnt er á mynd 10.58. Tiltölulega litlar katjónir fylla fjórflötungsholur og stærri katjónir fylla áttflötungsholur. Ef katjónirnar eru of stórar til að passa í áttflötungsholurnar geta anjónirnar tekið upp opnari byggingu, eins og einfalda teningsfylkingu. Stærri katjónirnar geta þá fyllt stærri teningsholurnar sem opnara millibilið gerir mögulegar.



Mynd 10.58 Stærð katjónar og lögun holunnar sem efnasambandið fyllir tengjast beint.

Það eru tvær fjórflötungsholur fyrir hverja anjón í annaðhvort HCP- eða CCP-fylkingu anjóna. Efnasamband sem kristallast í þéttpakkaðri fylkingu anjóna með katjónir í fjórflötungsholunum getur haft hámarkshlutfall katjóna og anjóna sem nemur 2:1; allar fjórflötungsholurnar eru fylltar við þetta hlutfall. Dæmi um þetta eru Li_2O, Na_2O, Li_2S og Na_2S. Efnasambönd með hlutfall sem er minna en 2:1 geta einnig kristallast í þéttpakkaðri fylkingu anjóna með katjónir í fjórflötungsholunum, ef stærðir jónanna passa. Í þessum efnasamböndum standa sumar fjórflötungsholurnar þó auðar.

DÆMI 10.16

Fylling fjórflötungshola

Sinksúlfíð er mikilvæg uppspretta sinks í iðnaði og nýtist einnig sem hvítt litarefni í málningu. Sinksúlfíð kristallast þannig að sinkjónir fylla helming fjórflötungshola í þéttpakkaðri grind súlfíðjóna. Hver er formúla sinksúlfíðs?

Lausn

Þar sem tvær fjórflötungsholur eru fyrir hverja anjón (súlfíðjón) og sinkjónir fylla helming þessara hola, hlýtur að vera $1/2 \times 2 = 1$ sinkjón fyrir hverja súlfíðjón. Því er formúlan ZnS.

$$\frac{1}{2} \times 2,$$

Prófaðu þig

Lýsa má litíumseleníði sem þéttpakkaðri grind seleníðjóna þar sem litíumjónir fylla allar fjórflötungsholurnar. Hver er formúla litíumseleníðs?

SVAR:

Li_2Se

Hlutfall áttflötungshola og anjóna í annaðhvort HCP- eða CCP-byggingu er 1:1. Því geta efnasambönd með katjónir í áttflötungsholum í þéttpakkaðri grind anjóna haft hámarkshlutfallið 1:1 milli katjóna og anjóna. Í til dæmis NiO, MnS, NaCl og KH eru allar

áttflötungsholurnar fylltar. Hlutfall sem er lægra en 1:1 sést þegar sumar áttflötungsholurnar eru tómar.

DÆMI 10.17

Hlutfallafræði jónasambanda

Safír er áloxíð. Áloxíð kristallast þannig að áljónir eru í tveimur þriðju hlutum áttflötungsholanna í þéttpakkaðri grind oxíðjóna. Hver er formúla áloxíðs?

Lausn

Þar sem það er ein áttflötungshola fyrir hverja anjón (oxíðjón) og aðeins tveir þriðju hlutar þessara hola eru fylltir, hlýtur hlutfall áls og súrefnis að vera 2/3:1, sem gæfi $Al_{2/3}O$. Einfaldasta heiltöluhlutfallið er 2:3, þannig að formúlan er Al_2O_3.

$$\frac{2}{3}$$

$$Al_{2/3}O.$$

Prófaðu þig

Hvíta litarefnið títanoxíð kristallast þannig að títanjónir eru í helmingi áttflötungsholanna í þéttpakkaðri grind oxíðjóna. Hver er formúla títanoxíðs?

SVAR:

TiO_2

Í einfaldri teningslaga grind anjóna er ein teningshola sem katjón getur setið í fyrir hverja anjón í grindinni. Í CsCl, og í öðrum efnasamböndum með sömu byggingu, eru allar teningsholurnar fylltar. Helmingur teningsholanna er fylltur í SrH_2, UO_2, $SrCl_2$ og CaF_2.

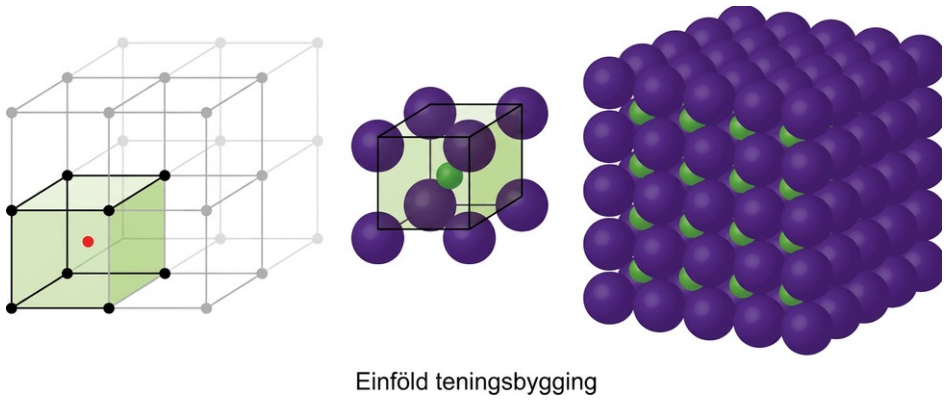
Mismunandi gerðir jónaefna kristallast oft í sömu byggingu þegar hlutfallslegar stærðir jóna þeirra og efnamagnshlutföll (þeir tveir meginþættir sem ákvarða byggingu) eru svipuð.

Einingarsellur jónaefna

Mörg jónaefni kristallast í teningslaga einingarsellum og við munum nota þessi efni til að lýsa almennum einkennum jónabygginga.

Þegar jónaefni samanstendur af katjónum og anjónum af svipaðri stærð í hlutfallinu 1:1 myndar það venjulega einfalda teningsbyggingu. Sesíumklóríð, CsCl (sýnt á mynd 10.59), er dæmi um þetta, þar sem Cs^+ og Cl^- hafa geislana 174 pm og 181 pm, í þessari röð. Við getum hugsað okkur þetta þannig að klóríðjónir mynda einfalda teningslaga einingarsellu með sesíumjón í miðjunni, eða að sesíumjónir mynda einingarsellu með klóríðjón í miðjunni, eða sem einfaldar teningslaga einingarsellur myndaðar af Cs^+-jónum sem skarast við einingarsellur myndaðar af Cl^--jónum. Sesíumjónir og klóríðjónir snertast eftir rýmishornalínum einingarsellnanna. Ein sesíumjón og ein klóríðjón eru í hverri einingarsellu, sem gefur efnamagnshlutfallið 1:1 sem formúlan fyrir sesíumklóríð krefst.

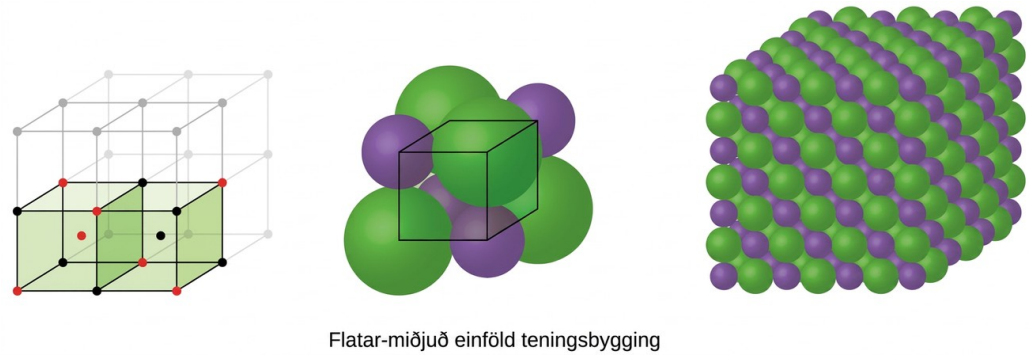
Athugið að enginn grindarpunktur er í miðju sellunnar og CsCl er ekki BCC-bygging vegna þess að sesíumjón er ekki eins og klóríðjón.



Mynd 10.59 Jónaefni með katjónir og anjónir af svipaðri stærð, eins og CsCl, mynda venjulega einfalda teningsbyggingu. Hægt er að lýsa þeim með einingarsellum sem hafa annaðhvort katjónir eða anjónir í hornunum.

Við höfum nefnt að staðsetning grindarpunkta er að vissu marki valkvæð. Þetta sést á annarri lýsingu á byggingu CsCl þar sem grindarpunktarnir eru staðsettir í miðju sesíumjónanna. Í þessari lýsingu eru sesíumjónirnar staðsettar á grindarpunktunum í hornum sellunnar og klóríðjónin er staðsett í miðju sellunnar. Einingarsellurnar tvær eru ólíkar en þær lýsa nákvæmlega sömu byggingu.

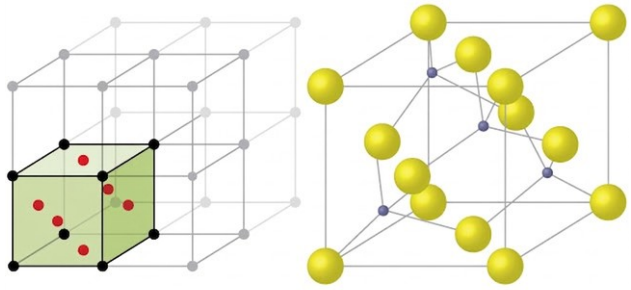
Þegar jónaefni samanstendur af katjónum og anjónum í hlutfallinu 1:1 sem eru mjög ólíkar að stærð, kristallast það venjulega í FCC-einingarsellu, líkt og sýnt er á mynd 10.60. Natríumklóríð, NaCl, er dæmi um þetta, þar sem Na^+ og Cl^- hafa geislana 102 pm og 181 pm, í þessari röð. Við getum hugsað okkur þetta þannig að klóríðjónir mynda FCC-sellu, þar sem natríumjónir eru staðsettar í áttflötungsholunum á miðjum brúnum sellunnar og í miðju hennar. Natríum- og klóríðjónirnar snertast eftir brúnum sellunnar. Einingarsellan inniheldur fjórar natríumjónir og fjórar klóríðjónir, sem gefur efnamagnshlutfallið 1:1 sem formúlan NaCl krefst.



Mynd 10.60 Jónaefni með anjónir sem eru mun stærri en katjónirnar, eins og NaCl, mynda venjulega FCC-byggingu. Hægt er að lýsa þeim með FCC-einingarsellum þar sem katjónir eru í áttflötungsholunum.

Teningslaga form sinksúlfíðs, sinkblendis, kristallast einnig í FCC-einingarsellu, eins og sýnt er á mynd 10.61. Þessi bygging inniheldur súlfíðjónir á grindarpunktum FCC-grindar. (Röðun súlfíðjóna er nákvæmlega eins og röðun klóríðjóna í natríumklóríði.) Geisli sinkjónar er

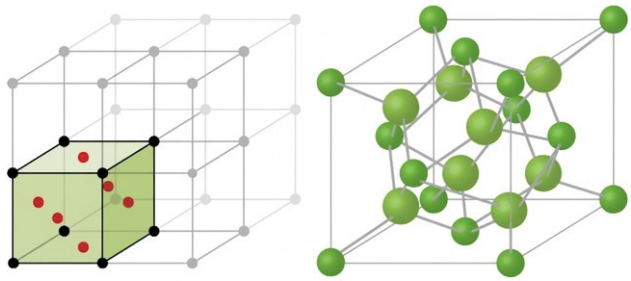
aðeins um 40% af geisla súlfíðjónar, þannig að þessar litlu Zn^{2+}-jónir eru í fjórflötungsholum á víxl, það er í helmingi fjórflötungsholanna. Í einingarsellunni eru fjórar sinkjónir og fjórar súlfíðjónir, sem gefur reynsluformúluna ZnS.



ZnS flatarsett einingarsella

Mynd 10.61 ZnS, sinksúlfíð (eða sinkblendi) myndar FCC-einingarsellu með súlfíðjónum á grindarpunktunum og mun minni sinkjónum sem fylla helming fjórflötungsholanna í byggingunni.

Einingarsella kalsíumflúoríðs, líkt og sú sem sýnd er á mynd 10.62, er einnig FCC-einingarsella, en í þessu tilviki eru katjónirnar á grindarpunktunum; jafngildar kalsíumjónir eru á grindarpunktum FCC-grindar. Flúoríðjónir fylla allar fjórflötungsholurnar í FCC-fylki kalsíumjóna. Í einingarsellunni eru fjórar kalsíumjónir og átta flúoríðjónir, sem gefur hlutfallið 1:2 milli kalsíums og flúors, eins og efnaformúlan CaF_2 krefst. Nákvæm skoðun á mynd 10.62 sýnir einfalt teningslaga fylki flúoríðjóna þar sem kalsíumjónir eru í helmingi teningshola. Ekki er hægt að lýsa byggingunni út frá rúmgrind punkta á flúoríðjónunum, því umhverfi flúoríðjónanna er ekki alltaf eins. Afstaða kalsíumjónanna fjögurra gagnvart flúoríðjónunum er breytileg.



CaF_2 flatar-miðjuð einingarsella

Kalsíumflúoríð, CaF_2, myndar FCC-einingarsellu þar sem kalsíumjónir (grænar) eru á grindarpunktunum og flúoríðjónir (rauðar) fylla öll fjórflötungsholurnar á milli þeirra.

Útreikningur á jónageislum

Ef við þekkjum kantlengd einingarsellu í jónaefni og staðsetningu jónanna í sellunni getum við reiknað út jónageisla fyrir jónirnar í efnasambandinu, að því gefnu að við gefum okkur forsendur um lögun og snertingu einstakra jóna.

DÆMI 10.18

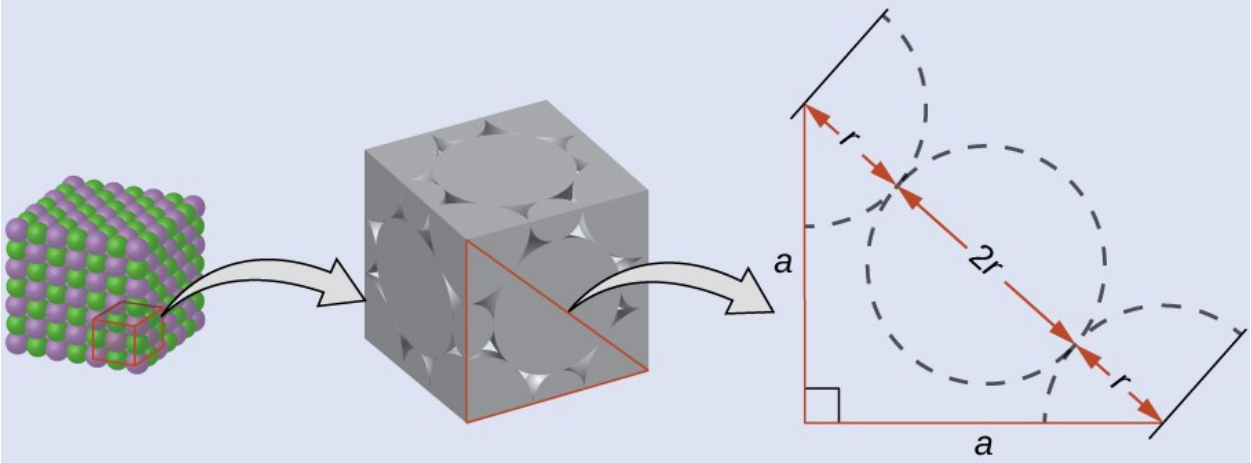
Útreikningur á jónageislum

Kantlengd einingarsellu LiCl (bygging lík NaCl, FCC) er 0,514 nm eða 5,14 Å. Ef gert er ráð fyrir að litíumjónin sé nógu lítil til að klóríðjónirnar snertist, eins og á mynd 10.60, skal reikna jónageisla klóríðjónarinnar.

Athugið: Lengdareiningin ångström, Å, er oft notuð til að tákna stærðir á atómkvarða og jafngildir 10^{-10} m.

Lausn

Á hlið LiCl-einingarsellu snertast klóríðjónir þvert yfir hornalínu hennar:



Ef við teiknum rétthyrndan þríhyrning á hlið einingarsellunnar sjáum við að lengd hornalínunnar er jöfn fjórum klóríðgeislum (einn geisli frá hverri klóríðjón í hornunum og eitt þvermál, sem jafngildir tveimur geislum, frá klóríðjóninni í miðju hliðarinnar), þannig að d = 4r. Samkvæmt reglu Pýþagórasar fáum við:

$$a^2 + a^2 = d^2$$

sem gefur:

$$(0.514\,\text{nm})^2 + (0.514\,\text{nm})^2 = (4r)^2 = 16r^2$$

Ef leyst er úr þessu fæst:

$$r = \sqrt{\frac{(0.514\,\text{nm})^2 + (0.514\,\text{nm})^2}{16}} = 0.182\ \text{nm}\,(1.82\ \text{Å})\ \text{for a Cl}^-\ \text{radius}.$$

Prófaðu þig

Kantlengd einingarsellu KCl (NaCl-lík bygging, FCC) er 6,28 Å. Gerum ráð fyrir snertingu anjónar og katjónar eftir sellukantinum og reiknaðu út geisla kalíumjónarinnar. Geisli klóríðjónarinnar er 1,82 Å.

SVAR:

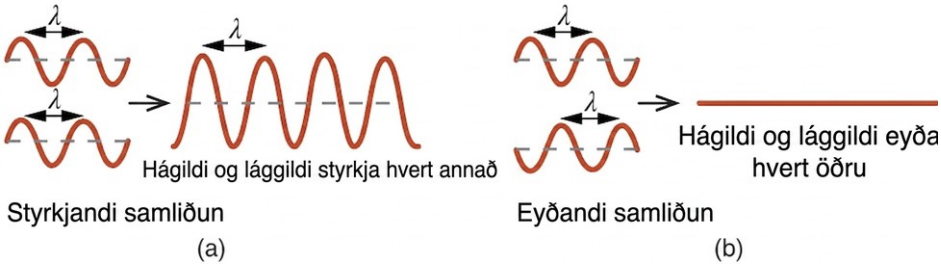
Geisli kalíumjónarinnar er 1,33 Å.

Mikilvægt er að átta sig á því að gildi fyrir jónageisla, sem reiknuð eru út frá kantlengdum einingarsella, byggjast á fjölmörgum forsendum, svo sem fullkominni kúlulögun jóna, sem eru í besta falli nálganir. Þess vegna eru slík reiknuð gildi sjálf nálganir og ekki er hægt að ganga of langt í samanburði. Engu að síður hefur þessi aðferð reynst gagnleg til að reikna út jónageisla út frá tilraunamælingum, til dæmis ákvörðunum með röntgenkristallafræði.

Röntgenkristallafræði

Stærð einingarsellunnar og uppröðun atóma í kristal má ákvarða með mælingum á beygju röntgengeisla í kristalnum, sem kallast röntgenkristallafræði. Beygja er sú breyting á ferðastefnu sem rafsegulbylgja verður fyrir þegar hún mætir efnislegri hindrun sem hefur stærðir sem eru sambærilegar við bylgjulengd ljóssins. Röntgengeislar eru rafsegulgeislun með bylgjulengdir sem eru um það bil jafn langar og fjarlægðin milli nálægra atóma í kristöllum (af stærðargráðunni nokkur Å).

Þegar geisli af einlitum röntgengeislum skellur á kristal dreifast geislarnir í allar áttir af völdum atómanna innan kristalsins. Þegar dreifðar bylgjur sem ferðast í sömu átt mætast verður samliðun, ferli þar sem bylgjurnar sameinast og leiða annaðhvort til aukningar eða minnkunar á útslagi (styrk), eftir því hversu langt er á milli hágilda bylgjanna sem sameinast (sjá mynd 10.63).

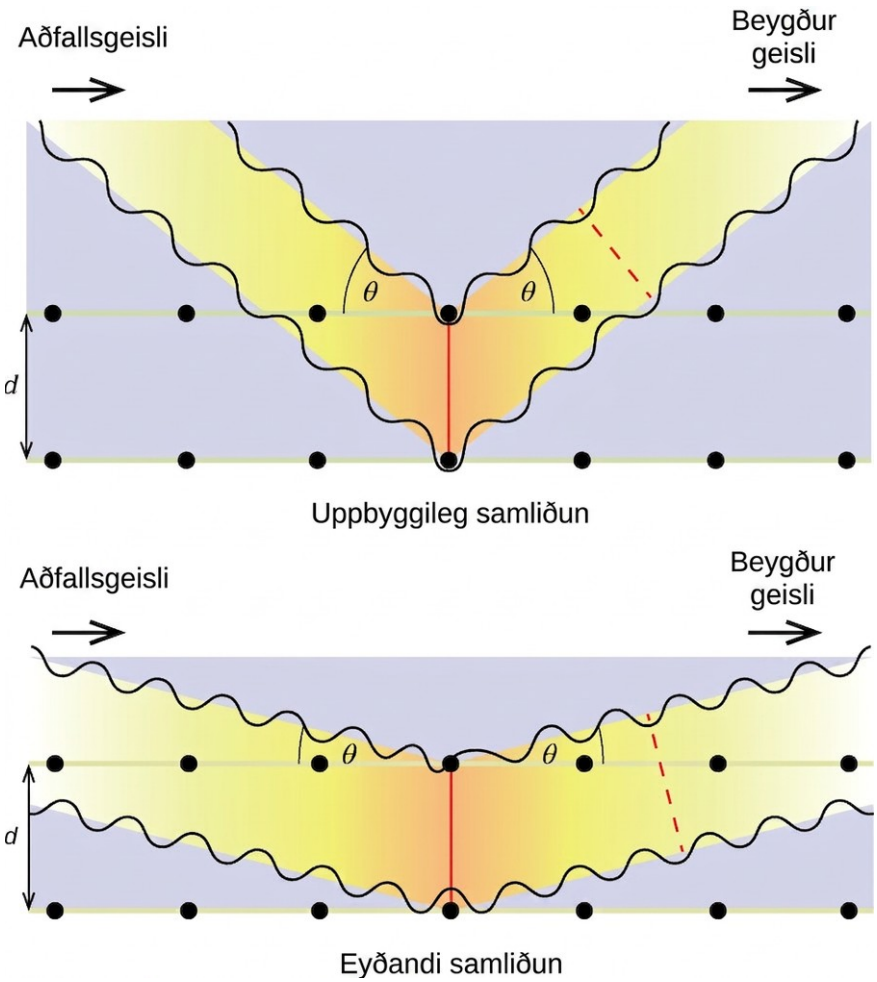


Mynd 10.63 Ljósbylgjur sem taka sama rými verða fyrir samliðun og sameinast þannig að þær mynda bylgjur með meiri (a) eða minni (b) styrk, allt eftir því hversu langt er á milli hágilda þeirra og lággilda.

Þegar röntgengeislum með ákveðna bylgjulengd, λ, er dreift af atómum í aðliggjandi kristalflötum sem eru aðskildir með fjarlægðinni d, geta þeir orðið fyrir uppbyggilegri samliðun ef munurinn á vegalengdinni sem bylgjurnar tvær ferðast áður en þær sameinast er heiltölumargfeldi, n, af bylgjulengdinni. Þessu skilyrði er fullnægt þegar horn beygða geislans, θ, tengist bylgjulengdinni og fjarlægðinni milli atómanna samkvæmt jöfnunni:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Þetta samband kallast Bragg-jafnan til heiðurs W. H. Bragg, enska eðlisfræðingnum sem útskýrði þetta fyrirbæri fyrstur manna. Mynd 10.64 sýnir tvö dæmi um beygðar bylgjur frá sömu tveimur kristalflötunum. Efri myndin sýnir bylgjur sem beygjast við Bragg-hornið og valda uppbyggilegri samliðun, en sú neðri sýnir beygju við annað horn sem uppfyllir ekki Bragg-skilyrðið og veldur eyðandi samliðun.

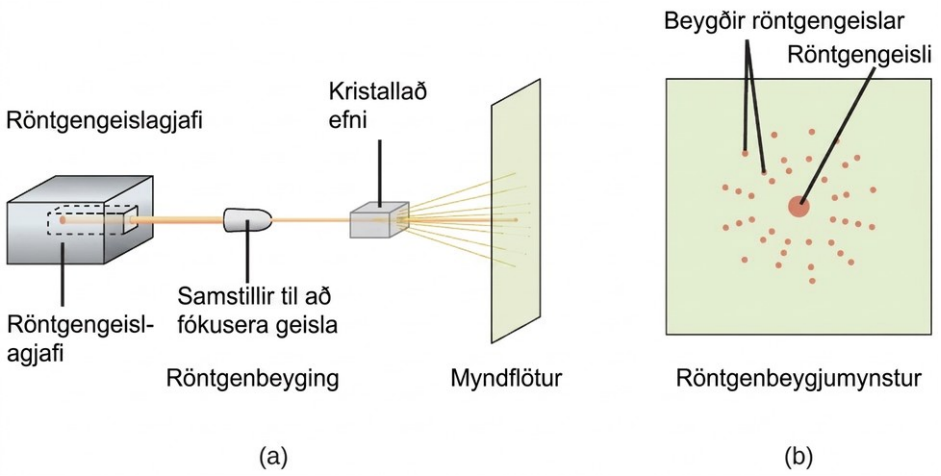


Mynd 10.64 Beygja röntgengeisla sem dreifast af atómum í kristal gerir kleift að ákvarða fjarlægðina milli atómanna. Efri myndin sýnir uppbyggilega samliðun tveggja dreifðra bylgna og beygða bylgju með miklum styrk sem af því hlýst. Neðri myndin sýnir eyðandi samliðun og beygða bylgju með litlum styrk.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Heimsæktu þessa vefsíðu til að fá frekari upplýsingar um Bragg-jöfnuna og hermi sem gerir þér kleift að kanna áhrif hverrar breytu á styrk beygðu bylgjunnar.

Nota má röntgengeislabeygjumæli, eins og þann sem sýndur er á mynd 10.65, til að mæla hornin sem röntgengeislar beygjast við þegar þeir víxlverka við kristal, eins og lýst var áðan. Út frá slíkum mælingum má nota Bragg-jöfnuna til að reikna út fjarlægðir milli atóma, eins og sýnt er í eftirfarandi sýnidæmi.



Mynd 10.65 (a) Í beygjumæli skellur röntgengeisli á kristölluðu efni og myndar (b) röntgenbeygjumynstur sem hægt er að greina til að ákvarða kristalbygginguna.

DÆMI 10.19

Notkun Bragg-jöfnunnar

Í beygjumæli voru röntgengeislar með bylgjulengdina 0,1315 nm notaðir til að framkalla beygjumynstur fyrir kopar. Fyrsta stigs beygja (n = 1) átti sér stað við hornið θ = 25,25°. Ákvarðaðu bilið milli beygjuplananna í kopar.

Lausn

Fjarlægðin milli plananna er fundin með því að leysa Bragg-jöfnuna, nλ = 2d sin θ, fyrir d.

This gives:

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} = \frac{1(0.1315\,\text{nm})}{2\sin(25.25°)} = 0.154\ \text{nm}$$

Prófaðu þig

Kristall með bil milli plana sem er jafnt og 0,394 nm beygir röntgengeisla með bylgjulengdina 0,147 nm. Hvert er hornið fyrir fyrsta stigs beygju?

SVAR:

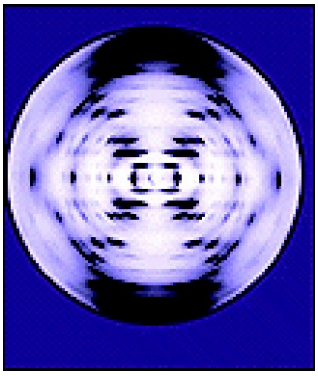
10.8°

SVIPMYND AF EFNAFRÆÐINGI

Röntgenkristallafræðingurinn Rosalind Franklin

Uppgötvun Francis Crick og James Watson á byggingu DNA árið 1953 er eitt af stóru afrekum vísindasögunnar. Þeir hlutu Nóbelsverðlaunin í lífeðlisfræði eða læknisfræði árið 1962 ásamt Maurice Wilkins, sem útvegaði tilraunastaðfestingu á byggingu DNA. Breski

efnafræðingurinn Rosalind Franklin lagði ómetanlegt af mörkum til þessa afreks með mælingum sínum á röntgengeislabeygjumyndum af DNA. Snemma á starfsferli sínum reyndust rannsóknir Franklin á byggingu kola gagnlegar fyrir stríðsrekstur Breta. Eftir að Franklin færði áherslur sínar yfir á líffræðileg kerfi í byrjun sjötta áratugarins uppgötvuðu hún og Raymond Gosling, doktorsnemi hennar, að DNA er til í tvennu formi: löngum, mjóum þræði sem myndast við raka („B“-gerð) og stuttum, breiðum þræði sem myndast við þurrkun („A“-gerð). Röntgengeislabeygjumyndir hennar af DNA (mynd 10.66) veittu lykilupplýsingar sem gerðu Watson og Crick kleift að staðfesta að DNA myndar tvöfaldan gorm og að ákvarða nánari atriði um stærð þess og byggingu. Franklin stundaði einnig brautryðjandarannsóknir á veirum og RNA-erfðaefninu sem þær geyma og leiddi þannig fram nýja vitneskju sem umbylti þekkingu á þessu sviði. Eftir að Franklin greindist með krabbamein í eggjastokkum hélt hún áfram störfum sínum þar til hún lést árið 1958, þá 37 ára. Meðal margra heiðursviðurkenninga eftir andlát hennar má nefna að árið 2004 breytti Chicago Medical School of Finch University of Health Sciences nafni sínu í Rosalind Franklin University of Medicine and Science og tók upp eina af frægu röntgengeislabeygjumyndum hennar af DNA sem opinbert kennimerki háskólans.



Mynd 10.66 Þessi mynd sýnir röntgenbeygjumynd svipaða þeirri sem Franklin fékk í rannsóknum sínum. (mynd: National Institutes of Health)

Lykilhugtök

viðloðunarkraftur
aðdráttarkraftur milli sameinda mismunandi efna

myndlaust fast efni
(einnig ókristallað fast efni) fast efni þar sem agnirnar hafa ekki skipulagða innri byggingu

rúmmiðjað teningslaga (BCC) fast efni
kristalbygging með teningslaga einingarsellu sem hefur grindarpunkta í hornunum og í miðju sellunnar

rúmmiðjuð teningssella
einfaldasta endurtekna eining rúmmiðjaðs teningskristals; teningur með grindarpunkt í hverju horni og í miðju teningsins

suðumark
hitastig þar sem gufuþrýstingur vökva er jafn þrýstingi gassins yfir honum

Bragg-jafnan
jafna sem lýsir tengslum milli horna sem röntgengeislar beygjast við af völdum atóma í kristal

hárpípukraftur
flæði vökva um gljúpt efni eða mjóa pípu vegna aðdráttar milli vökvasameinda og yfirborðs efnisins og milli vökvasameindanna sjálfra

Clausius-Clapeyron-jafnan
stærðfræðilegt samband milli hitastigs, gufuþrýstings og uppgufunarvermis efnis

samloðunarkraftur
aðdráttarkraftur milli sams konar sameinda

þétting
breyting úr gasformi í vökvaform

samhæfingartala
fjöldi atóma sem eru næst tilteknu atómi í kristal eða miðjumálmatómi í flóka

samgildur netkristall
fast efni þar sem agnirnar haldast saman með samgildum tengjum í samfelldu neti

krítískur punktur
hitastig og þrýstingur ofan við þau mörk þar sem ekki er hægt að þétta gas í vökva

kristallað fast efni
fast efni þar sem agnirnar raðast í ákveðið, endurtekið mynstur

teningslaga þéttpökkun (CCP)
kristalbygging þar sem lögum af þéttpökkuðum atómum eða jónum er staflað sem röð þriggja laga með mismunandi afstöðu sem skiptast á (ABC)

fastmyndun úr gasi
fasaskipti þar sem efni fer beint úr gasformi í fast form án þess að verða fyrst að vökva

bylgjubeygja
stefnubreyting rafsegulgeislunar sem verður þegar hún mætir efnislegri hindrun af viðeigandi stærð

tvískauts-tvískautskraftur
millisameindakraftur milli tveggja varanlegra tvískauta

dreifikraftur
(einnig London-dreifikraftur) aðdráttarkraftur milli tveggja skammvinnra tvískauta sem sveiflast hratt; skiptir aðeins máli þegar agnir eru mjög nálægt hver annarri

kvikt jafnvægi
ástand kerfis þar sem gagnstæð ferli eiga sér stað á sama hraða

flatmiðjað teningslaga (FCC) fast efni
kristalbygging með teningslaga einingarsellu sem hefur grindarpunkta í hornunum og í miðju hverrar hliðar

flatmiðjuð teningssella
einfaldasta endurtekna eining flatmiðjaðs teningskristals; teningur með grindarpunkt í hverju horni og í miðju hverrar hliðar

storknun
breyting úr vökvaformi í fast form

frostmark
hitastig þar sem fastur fasi og vökvafasi efnis eru í jafnvægi; sjá einnig bræðslumark

sexhyrnd þéttpökkun (HCP)
kristalbygging þar sem þéttpökkuðum lögum atóma eða jóna er staflað sem röð tveggja laga með mismunandi afstöðu sem skiptast á (AB)

hola
(einnig millirými) rými milli atóma í kristal

vetnistengi
sérstaklega sterkur tvískauts-tvískautskraftur sem verður þegar vetni er tengt einu af þremur rafneikvæðustu frumefnunum: F, O eða N

spanað tvískaut
tímabundið tvískaut sem myndast þegar rafeindir atóms eða sameindar aflagast vegna augnablikstvískauts í nálægu atómi eða nálægri sameind

augnablikstvískaut
tímabundið tvískaut sem myndast í stutta stund þegar rafeindir atóms eða sameindar dreifast ósamhverft

millisameindakraftur
ósamgildur aðdráttarkraftur milli atóma, sameinda og/eða jóna

millistaðir
rými milli reglulegra staðsetninga agna í röðun atóma eða jóna

jónakristall
fast efni sem samanstendur af jákvæðum og neikvæðum jónum sem haldast saman með sterkum rafstöðukröftum

jafnmyndað
sem hefur sömu kristalbyggingu

bráðnun
breyting úr föstu formi í fljótandi form

bræðslumark
hitastig þar sem fastur fasi og vökvafasi efnis eru í jafnvægi; sjá einnig frostmark

málmkristall
fast efni sem samanstendur af málmatómum

sameindakristall
fast efni sem samanstendur af hlutlausum sameindum sem haldast saman með aðdráttarkröftum milli sameinda

staðalsuðumark
hitastig þar sem gufuþrýstingur vökva er jafn 1 atm (760 torr)

áttflötungshola
opið rými í kristal í miðju sex agna sem eru staðsettar á hornum áttflötungs

fasarit
þrýsti- og hitastigsrit sem tekur saman þau skilyrði þar sem fasar efnis geta verið til

skautunarhæfni
mælikvarði á getu hleðslu til að afmynda hleðsludreifingu sameindar (rafeindaskýið)

einföld teningsbygging
kristalbygging með teningslaga einingarsellu þar sem grindarpunktar eru aðeins í hornunum

einföld teningssella
(einnig frumstæð teningssella) einingarsella í einfaldri teningsbyggingu

rúmgrind
allir punktar í kristal sem hafa nákvæmlega eins umhverfi

þurrgufun
breyting úr föstu formi beint í gasform

yfirkritískur vökvi
efni við hitastig og þrýsting yfir krítískum punkti þess; sýnir eiginleika sem eru á milli eiginleika gasforms og vökvaforms

yfirborðsspenna
orka sem þarf til að auka flatarmál eða lengd vökvayfirborðs um tiltekið magn

fjórflötungshola
fjórflötungsrými sem myndast af fjórum atómum eða jónum í kristal

þrípunktur
hitastig og þrýstingur þar sem þrír fasar efnis eru í jafnvægi

einingarsella
minnsti hluti rúmgrindar sem endurtekur sig í þrívídd til að mynda alla grindina

eyða
galli sem kemur fram þegar staður sem ætti að innihalda atóm eða jón er tómur

van der Waals-kraftur
aðdráttar- eða hrindikraftur milli sameinda, þar á meðal tvískauts-tvískautskraftar, kraftar milli tvískauts og spanaðs tvískauts og London-dreifikraftar; nær ekki yfir krafta vegna samgildra tengja eða jónatengja, né aðdráttarafl milli jóna og sameinda

gufuþrýstingur
(einnig jafnvægisgufuþrýstingur) þrýstingur sem stafar af gufu í jafnvægi við fast efni eða vökva við tiltekið hitastig

uppgufun
breyting úr vökvaformi í gasform

seigja
mælikvarði á mótstöðu vökva gegn flæði

röntgenkristallafræði
tilraunaaðferð til að ákvarða fjarlægðir milli atóma í kristal með því að mæla hornin sem röntgengeislar beygjast við þegar þeir fara í gegnum kristalinn

Lykiljöfnur

$$h = \frac{2\,T\cos\theta}{r\,\rho\,g}$$

$$P = A\,e^{-\Delta H_{\text{vap}}/RT}$$

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT} + \ln A$$

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$n\,\lambda = 2\,d\sin\theta$$

Samantekt

10.1 Millisameindakraftar

Hægt er að skýra eðliseiginleika þéttra efna (vökva og fastra efna) með kvikfræði sameinda. Í vökva halda aðdráttarkraftar milli sameinda sameindunum í snertingu hver við aðra, þótt þær hafi enn nægilega hreyfiorku til að hreyfast fram hjá hver annarri.

Aðdráttarkraftar milli sameinda, sem kallast einu nafni van der Waals-kraftar, ráða hegðun vökva og fastra efna og eru rafstöðulegir að eðlisfari. Tvískauts-tvískautskraftar stafa af rafstöðuaðdráttarafli milli hluthlaðins neikvæðs enda einnar skautaðrar sameindar og hluthlaðins jákvæðs enda annarrar. Tímabundið tvískaut, sem myndast vegna hreyfingar rafeinda í atómi, getur spanað tvískaut í nálægu atómi og valdið London-dreifikrafti. London-kraftar aukast með stærð sameinda. Vetnistengi eru sérstök tegund tvískauts-tvískautskrafta sem myndast þegar vetni tengist einu af þremur rafneikvæðustu frumefnunum: F, O eða N.

10.2 Eiginleikar vökva

Millisameindakraftar í vökva eru breytilegir eftir efnakenni sameindanna og valda samsvarandi breytileika í ýmsum eðliseiginleikum. Samloðunarkraftar milli sams konar sameinda ráða seigju vökva (mótstöðu gegn flæði) og yfirborðsspennu (teygjanleika vökvayfirborðs). Viðloðunarkraftar milli sameinda vökva og annarra sameinda í yfirborði sem snertir vökvann valda fyrirbærum á borð við bleytingu yfirborðs og hárpípukraft.

10.3 Fasaskipti

Fasaskipti eru ferli sem breyta efni úr einu ástandi í annað. Til eru sex fasaskipti milli þriggja fasa efnis. Bráðnun, uppgufun og þurrgufun eru öll innvermin ferli sem krefjast varma til að yfirvinna aðdráttarkrafta milli sameinda. Andhverfu ferlin, það er storknun, þétting og bein breyting úr gasi í fast efni, eru öll útvermin ferli þar sem varmi losnar þegar aðdráttarkraftar milli sameinda myndast eða styrkjast. Hitastigið þar sem fasaskipti eiga sér stað ræðst af hlutfallslegum styrk aðdráttarkrafta milli sameinda og er því háð efnakenni efnisins.

10.4 Fasarit

Hitastigs- og þrýstingsskilyrði þar sem efni er til í föstu formi, vökvaformi og gasformi eru tekin saman í fasariti fyrir viðkomandi efni. Fasarit eru samsett línurit af jafnvægisferlum þrýstings og hitastigs sem sýna sambandið milli hitastigs og þrýstings við fasaskipti. Skurðpunktur þriggja ferla í fasariti táknar þrípunkt efnisins, það hitastig og þann þrýsting þar sem þrír mismunandi fasar eru í jafnvægi. Við þrýsting undir þrípunkti fasts efnis, vökva og gass getur efni ekki verið til í vökvaformi, óháð hitastigi þess. Endapunktur vökva-

gasferilsins táknar krítískan punkt efnisins, þann þrýsting og það hitastig sem vökvafasi getur ekki verið til ofan við.

10.5 Fast ástand efnis

Sum efni mynda kristölluð föst efni þar sem agnirnar raðast í mjög skipulagða byggingu. Önnur mynda myndlaus (ókristölluð) föst efni þar sem innri byggingin er óregluleg. Helstu gerðir kristallaðra fastra efna eru jónakristallar, málmkristallar, samgildir netkristallar og sameindakristallar. Eiginleikar mismunandi gerða kristallaðra fastra efna ráðast af því hvaða agnir mynda þau, hvernig agnirnar raðast og hversu sterk aðdráttaröflin milli þeirra eru. Þar sem agnirnar verða fyrir nákvæmlega sömu aðdráttaröflum hafa kristölluð föst efni ákveðin bræðslumörk. Agnir í myndlausum föstum efnum verða hins vegar fyrir margvíslegum víxlverkunum, þannig að efnin mýkjast smám saman og bráðna á ákveðnu hitastigsbili. Sum kristölluð föst efni hafa galla í reglubundnu mynstri agnanna. Þessir gallar, þar á meðal eyður, atóm eða jónir sem eru ekki á sínum rétta stað, og óhreinindi, breyta eðliseiginleikum á borð við rafleiðni. Þetta er nýtt í kísilkristöllum sem notaðir eru til að framleiða örflögur.

10.6 Grindarbyggingar í kristölluðum föstum efnum

Hægt er að lýsa byggingu kristallaðra málma og einfaldra jónasambanda út frá pökkun kúla. Málmatóm geta raðast í sexhyrndar þéttpakkaðar byggingar, teningslaga þéttpakkaðar byggingar, rúmmiðjaðar byggingar og einfaldar teningsbyggingar. Anjónir í einföldum jónabyggingum taka oftast á sig eina af þessum byggingum og katjónirnar fylla rýmin sem verða eftir á milli anjónanna. Litlar katjónir fylla venjulega fjórflötungsholur í þéttpakkaðri grind anjóna. Stærri katjónir fylla venjulega áttflötungsholur. Enn stærri katjónir geta fyllt teningsholur í einfaldri teningsgrind anjóna. Hægt er að lýsa byggingu fasts efnis með því að tilgreina stærð og lögun einingarsellu ásamt innihaldi hennar. Gerð byggingar og mál einingarsellunnar er hægt að ákvarða með röntgengeislabeygjumælingum.

Æfingar

10.1 Millisameindakraftar

1. Hvernig eru vökvar og föst efni ólík hvað varðar stórsæja eiginleika þeirra? Hvernig eru þau lík?
2. Á hvaða hátt eru vökvar líkir föstum efnum út frá kvikfræði sameinda? Á hvaða hátt eru vökvar ólíkir föstum efnum?
3. Á hvaða hátt eru vökvar líkir lofttegundum út frá kvikfræði sameinda? Á hvaða hátt eru vökvar ólíkir lofttegundum?

4. Útskýrðu hvers vegna vökvar taka á sig lögun þess íláts sem þeim er hellt í, en föst efni eru stíf og halda lögun sinni.

5. Hvaða vísbendingar eru um að öll hlutlaus atóm og allar hlutlausar sameindir beiti aðdráttarkröftum hvert á annað?

6. Opnaðu hermilíkanið PhET Hamir efnis til að svara eftirfarandi spurningum:

(a) Veldu flipann Fast efni, Vökvi, gas. Kannaðu líkanið með því að velja mismunandi efni, hita og kæla kerfin og breyta um ham. Hvaða líkindi tekur þú eftir milli efnanna fjögurra fyrir hvern fasa (fast efni, vökvi, gas)? Hvaða mun tekur þú eftir?

(b) Veldu hvern ham fyrir hvert efni og skráðu niður uppgefið hitastig. Hvernig tengist uppgefið hitastig fyrir hvern ham styrk aðdráttarkrafta milli sameinda þeirra? Útskýrðu.

(c) Veldu flipann Víxlverkunarmætti (Interaction Potential) og notaðu sjálfgefnu neonatómin. Færðu Ne-atómið til hægri og taktu eftir því hvernig stöðuorkan breytist. Veldu hnappinn Heildarkraftur (Total Force) og færðu Ne-atómið eins og áður. Hvenær er heildarkrafturinn á hvert atóm aðdráttarkraftur og nógu mikill til að skipta máli? Veldu síðan hnappinn Þáttakraftar (Component Forces) og færðu Ne-atómið. Hvenær ná aðdráttarkraftar (van der Waals) og hrindikraftar (skörun rafeinda) jafnvægi? Hvernig tengist þetta línuritinu af stöðuorku sem falli af fjarlægð milli atóma? Útskýrðu.

7. Skilgreindu eftirfarandi og nefndu dæmi um hvert:

(a) dreifikraftur
(b) tvískauts-tvískauts-tvískautskraftur
(c) vetnistengi

8. Tegundir millisameindakrafta í efni eru þær sömu hvort sem það er fast efni, vökvi eða gas. Hvers vegna skiptir efni þá um fasa úr gasi í vökva eða fast efni?

9. Hvers vegna hækka suðumörk eðalgasanna í röðinni He < Ne < Ar < Kr < Xe?

10. Neon og HF hafa um það bil sama sameindamassa.

(a) Útskýrðu hvers vegna suðumark neons og HF er mismunandi.

(b) Berðu saman breytinguna á suðumörkum Ne, Ar, Kr og Xe við breytinguna á suðumörkum HF, HCl, HBr og HI, og útskýrðu muninn á breytingunum með vaxandi atóm- eða sameindamassa.

11. Raðaðu eftirfarandi hópum efnasambanda í röð eftir hækkandi suðumarki:

(a) HCl, H_2O, SiH_4
(b) F_2, Cl_2, Br_2
(c) CH_4, C_2H_6, C_3H_8
(d) O_2, NO, N_2

12. Sameindamassi bútanóls, C_4H_9OH, er 74,14 en sameindamassi etýlenglýkóls, $CH_2(OH)CH_2OH$, er 62,08. Þrátt fyrir það eru suðumörk þeirra 117,2 °C og 174 °C, í sömu röð. Útskýrðu ástæðuna fyrir þessum mun.

13. Útskýrðu muninn á suðumörkum n-bútans (−1 °C) og klóretans (12 °C), sem hafa svipaðan mólmassa, á grundvelli millisameindakrafta.

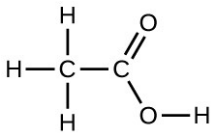
14. Útskýrðu á eigindlegan hátt muninn á suðumörkum asetóns (56,2 °C) og 1-própanóls (97,4 °C), sem hafa svipaðan mólmassa, á grundvelli tvískautavægis og/eða vetnistengja.

15. Bræðslumark $H_2O(s)$ er 0 °C. Myndir þú búast við að bræðslumark $H_2S(s)$ væri −85 °C, 0 °C eða 185 °C? Rökstuddu svarið.

16. Sílan (SiH_4), fosfín (PH_3) og brennisteinsvetni (H_2S) bráðna við −185 °C, −133 °C og −85 °C, í sömu röð. Hvað gefur þetta til kynna um skautun og millisameindakrafta þessara þriggja efnasambanda?

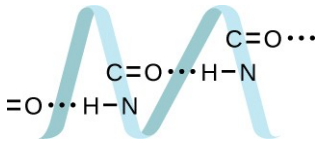
17. Útskýrðu hvers vegna vetnistengi milli tveggja vatnssameinda er veikara en vetnistengi milli tveggja vetnisflúoríðsameinda.

18. Við ákveðnar aðstæður mynda sameindir ediksýru, CH_3COOH, „tvenndir“, það er pör ediksýrusameinda sem haldast saman með sterkum millisameindakröftum:



Teiknaðu tvennd ediksýru og sýndu hvernig tvær CH_3COOH-sameindir haldast saman. Tilgreindu hvaða tegund millisameindakrafta á þar hlut að máli.

19. Prótein eru amínósýrukeðjur sem geta myndað margvísleg form, þar á meðal gorm. Hvers konar millisameindakraftar (IMF) halda próteinþræðinum í þessu formi? Sýndu á myndinni af próteininu hvar þeir millisameindakraftar eru staðsettir sem halda próteininu saman:



20. Eðlismassi fljótandi NH_3 er 0,64 g/mL; eðlismassi NH_3 á gasformi við staðalaðstæður (STP) er 0,0007 g/mL. Útskýrðu muninn á eðlismassa þessara tveggja fasa.

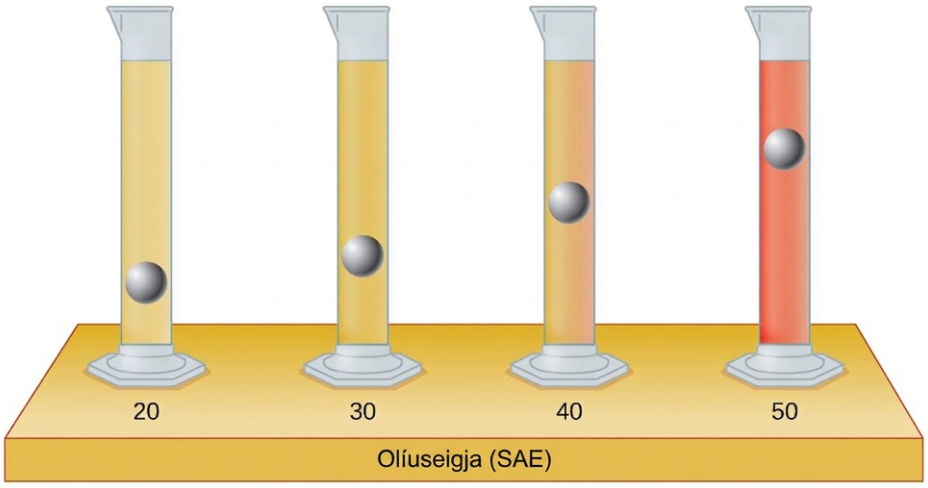
21. Tilgreindu hvaða millisameindakraftar eru til staðar í eftirfarandi föstum efnum:

(a) CH_3CH_2OH
(b) $CH_3CH_2CH_3$
(c) CH_3CH_2Cl

10.2 Eiginleikar vökva

22. Tilraunaglösin sem hér sjást innihalda jafnt magn af tilgreindum mótorolíum. Sams konar málmkúlum var sleppt samtímis í hvert glas. Stuttu síðar höfðu kúlurnar fallið niður í þá hæð sem sýnd er á myndinni.

Raðaðu mótorolíunum í röð eftir vaxandi seigju og rökstuddu svarið:

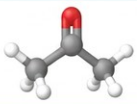
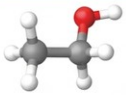
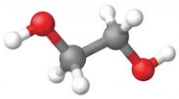


23. Stálnál getur flotið á vatni vegna yfirborðsspennu. Hvað gerist ef nokkrum dropum af þvottaefni er bætt í vatnið? Útskýrðu svarið.



Mynd 10.67 (mynd: Cory Zanker)

24. Hér eru sýnd gildi fyrir yfirborðsspennu og seigju díetýleters, asetóns, etanóls og etýlenglýkóls.

Efnasamband	Sameind	Yfirborðsspenna (mN/m)	Seigja (mPa s)
díetýleter $C_2H_5OC_2H_5$		17	0.22
asetón CH_3COCH_3		23	0.31
etanól C_2H_5OH		22	1.07
etýlenglýkól $CH_2(OH)CH_2(OH)$		48	16.1

(a) Útskýrðu muninn á seigju þeirra út frá stærð og lögun sameindanna og millisameindakrafta þeirra.

(b) Útskýrðu muninn á yfirborðsspennu þeirra út frá stærð og lögun sameindanna og millisameindakrafta þeirra:

25. Líklega hefur þú heyrt einhvern nota orðatiltækið „hægara en síróp á veturna“ til að lýsa ferli sem gerist hægt. Útskýrðu hvers vegna þetta er viðeigandi orðatiltæki með því að nota hugtök um stærð og lögun sameinda, víxlverkun sameinda og áhrif hitastigsbreytinga.

26. Oft er mælt með því að láta bílvélina ganga í lausagangi til að hitna áður en ekið er af stað, sérstaklega á köldum vetrardögum. Þótt ávinningur af langvarandi lausagangi sé vafasamur, er það vissulega rétt að heit vél nýtir eldsneyti betur en köld. Útskýrðu ástæðuna fyrir þessu.

27. Yfirborðsspenna og seigja vatns við nokkur mismunandi hitastig koma fram í þessari töflu.

Vatn	Yfirborðsspenna (mN/m)	Seigja (mPa s)
0 °C	75.6	1.79
20 °C	72.8	1.00
60 °C	66.2	0.47
100 °C	58.9	0.28

(a) Hvað gerist við yfirborðsspennu vatns þegar hitastig hækkar? Útskýrðu hvers vegna þetta gerist með tilliti til víxlverkunar sameinda og áhrifa hitastigsbreytinga.

(b) Hvað gerist við seigju vatns þegar hitastig hækkar? Útskýrðu hvers vegna þetta gerist með tilliti til víxlverkunar sameinda og áhrifa hitastigsbreytinga.

28. Hversu hátt mun vatn stíga í hárpípu úr gleri með innra þvermáli 0,63 mm við 25 °C? Sjá dæmi 10.4 fyrir nauðsynlegar upplýsingar.

29. Vatn stígur upp í hárpípu úr gleri í 17 cm hæð. Hvert er þvermál hárpípunnar?

10.3 Fasaskipti

30. Varma er bætt við sjóðandi vatn. Útskýrðu hvers vegna hitastig sjóðandi vatnsins breytist ekki. Hvað er það sem breytist?

31. Varma er bætt við ís við 0 °C. Útskýrðu hvers vegna hitastig íssins breytist ekki. Hvað er það sem breytist?

32. Hvaða eiginleiki einkennir kvikt jafnvægi milli vökva og gufu hans í lokuðu íláti?

33. Tilgreindu tvær algengar athuganir sem sýna að sumir vökvar hafa nægilegan gufuþrýsting til að gufa upp svo eftir því sé tekið.

34. Tilgreindu tvær algengar athuganir sem sýna að sum föst efni, eins og þurrís og mölkúlur, hafa nægilegan gufuþrýsting til að þurrgufa.

35. Hvert er sambandið milli millisameindakrafta í vökva og gufuþrýstings hans?

36. Hvert er sambandið milli millisameindakrafta í föstu efni og bræðslumarks þess?

37. Hvers vegna gufar niðurhellt bensín hraðar upp á heitum degi en köldum?

38. Koltetraklóríð, CCl_4, var eitt sinn notað sem leysir í efnalaugum en er ekki lengur notað þar sem það er krabbameinsvaldandi. Við 57,8 °C er gufuþrýstingur CCl_4 jafn 54,0 kPa og uppgufunarvermi þess er 33,05 kJ/mól. Notaðu þessar upplýsingar til að áætla staðalsuðumark CCl_4.

39. Hvenær er suðumark vökva jafnt eðlilegu suðumarki hans?

40. Hvernig er suða vökva frábrugðin uppgufun hans?

41. Notaðu upplýsingarnar á mynd 10.24 til að áætla suðumark vatns í Denver þegar loftþrýstingurinn er 83,3 kPa.

42. Sprauta við hitastigið 20 °C er fyllt með fljótandi eter þannig að ekkert rými er fyrir gufu. Ef hitastiginu er haldið stöðugu og stimpillinn dreginn til baka til að mynda rými fyrir gufu, hver yrði þá áætlaður þrýstingur gufunnar sem myndast?

43. Útskýrðu eftirfarandi athuganir:

(a) Það tekur lengri tíma að sjóða egg í Ft. Davis í Texas (hæð yfir sjávarmáli er 5000 fet) en í Boston (við sjávarmál).

(b) Að svitna er leið til að kæla líkamann.

44. Uppgufunarvarmi vatns er meiri en bræðsluvermi þess. Útskýrðu hvers vegna.

45. Útskýrðu hvers vegna móluppgufunarvermi eftirfarandi efna eykst í röðinni $CH_4 < C_2H_6 < C_3H_8$, þrátt fyrir að gerð millisameindakrafta (dreifikraftar) sé sú sama.

46. Útskýrðu hvers vegna uppgufunarvermi eftirfarandi efna eykst í röðinni $CH_4 < NH_3 < H_2O$, þrátt fyrir að öll þrjú efnin hafi um það bil sama mólmassa.

47. Uppgufunarvarmi CO_2 (l) er 9,8 kJ/mól. Myndir þú búast við að uppgufunarvermi CS_2 (l) væri 28 kJ/mól, 9,8 kJ/mól eða −8,4 kJ/mól? Ræddu hversu sennilegt hvert þessara svara er.

48. Vetnisflúoríðsameindin, HF, er skautaðri en vatnssameind, H_2O (til dæmis, hefur stærra tvískautavægi), en samt er móluppgufunarvermi fljótandi vetnisflúoríðs minni en vatns. Útskýrðu.

49. Etýlklóríð (suðumark, 13 °C) er notað sem staðdeyfing. Þegar vökvanum er úðað á húðina kælist hún nægilega mikið til að frjósa og dofna. Útskýrðu kæliáhrif fljótandi etýlklóríðs.

50. Hver eftirfarandi liða sýnir efnasamböndin í réttri röð eftir hækkandi suðumörkum?

(a) $N_2 < CS_2 < H_2O < KCl$
(b) $H_2O < N_2 < CS_2 < KCl$
(c) $N_2 < KCl < CS_2 < H_2O$
(d) $CS_2 < N_2 < KCl < H_2O$
(e) $KCl < H_2O < CS_2 < N_2$

51. Hversu mikinn varma þarf til að breyta 422 g af fljótandi H_2O við 23,5 °C í gufu við 150 °C?

52. Þegar maður svitnar gufar vatn upp af húðinni. Hversu mikinn varma þarf til að gufa upp 1,00 L af vatni við líkamshita (37 °C)? Hversu margar 20 únsu flöskur af vatni þarf að drekka til að bæta upp þetta vatnstap?

53. Títantetraklóríð, $TiCl_4$, er vökvi við stofuhita og hefur bræðsluvermi ΔH_{fus} = 9,37 kJ/mól og uppgufunarvermi ΔH_{vap} = 33,5 kJ/mól. Hvað má ályktun um styrk millisameindakraftanna í vökvanum?

Er meiri orka notuð til að bræða fast $TiCl_4$ eða til að gufa upp fljótandi $TiCl_4$? Útskýrðu út frá gildum ΔH_{fus} og ΔH_{vap}.

(b) Fyrir $TiCl_4$, hvort mun líklega hafa stærra gildi: Δ H bráðnunar eða ΔH_{vap}? Rökstuddu svarið.

10.4 Fasarit

54. Út frá fasariti vatns (mynd 10.31), ákvarðaðu ástand vatns við:

(a) 35 °C og 85 kPa
(b) −15 °C og 40 kPa
(c) −15 °C og 0,1 kPa
(d) 75 °C og 3 kPa
(e) 40 °C og 0,1 kPa
(f) 60 °C og 50 kPa

55. Hvaða fasabreytingar verða þegar vatn verður fyrir breytilegum þrýstingi við stöðugt hitastig sem er 0,005 °C? Við 40 °C? Við −40 °C?

56. Hraðsuðupottar gera það að verkum að matur sýður hraðar vegna þess að hærri þrýstingur inni í pottinum hækkar suðumark vatns. Tiltekinn hraðsuðupottur er með öryggisventil sem er stilltur á að hleypa út gufu ef þrýstingurinn fer yfir 3,4 atm. Hvert er áætlað hámarkshitastig sem hægt er að ná inni í þessum hraðsuðupotti? Rökstuddu svarið.

57. Út frá fasariti fyrir koldíoxíð á mynd 10.34, ákvarðaðu ástand CO_2 við:

(a) 20 °C og 1000 kPa
(b) 10 °C og 2000 kPa
(c) 10 °C og 100 kPa
(d) −40 °C og 500 kPa
(e) −80 °C og 1500 kPa
(f) −80 °C og 10 kPa

58. Ákvarðaðu þær fasabreytingar sem koldíoxíð verður fyrir þegar þrýstingur er aukinn við fast hitastig (a) −50 °C og (b) 50 °C. Hvað ef hitastiginu er haldið við −40 °C? En við 20 °C? (Sjá fasarit á mynd 10.34.)

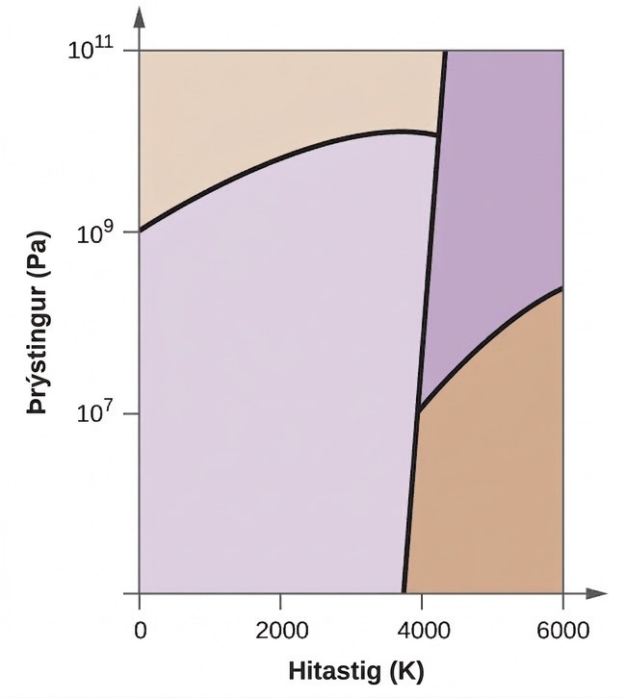
59. Hugsaðu þér strokk sem inniheldur blöndu af fljótandi koldíoxíði í jafnvægi við koldíoxíðgas við upphafsþrýstinginn 65 atm og hitastigið 20 °C. Teiknaðu línurit sem sýnir breytingu á þrýstingi í strokknum með tíma þegar koldíoxíðgasi er hleypt út við fast hitastig.

60. Þurrís, CO_2 (s), bráðnar ekki við loftþrýsting. Hann þurrgufar við hitastigið −78 °C. Hver er lægsti þrýstingur þar sem CO_2 (s) bráðnar og myndar CO_2 (l)? Við hvaða hitastig gerist þetta um það bil? (Sjá fasarit á mynd 10.34.)

61. Ef mikið óveður veldur rafmagnsleysi gæti þurft að nota þvottasnúru til að þurrka þvott. Í mörgum landshlutum um miðjan vetur frjósa fötin fljótt þegar þau eru hengd á snúruna. Ef það snjóar ekki, munu þau samt þorna? Rökstuddu svarið.

62. Er hægt að þétta köfnunarefni í vökva við stofuhita (um 25 °C)? Er hægt að þétta brennisteinsdíoxíð í vökva við stofuhita? Rökstuddu svörin.

63. Hreint kolefni hefur einn gasfasa, einn vökvafasa og tvo mismunandi fasta fasa, eins og sýnt er á fasaritinu:



(a) Merktu inn gas- og vökvasvæðin á fasaritinu.

(b) Grafít er stöðugasti fasi kolefnis við venjulegar aðstæður. Merktu inn grafítfasann á fasaritinu.

(c) Ef grafít við venjulegar aðstæður er hitað upp í 2500 K á meðan þrýstingur er aukinn í 10^{10} Pa, breytist það í demant. Merktu inn demantsfasann.

(d) Dragðu hring um hvern þrípunkt á fasaritinu.

(e) Í hvaða fasa er kolefni við 5000 K og 10^{8} Pa?

(f) Ef hitastig kolefnissýnis hækkar úr 3000 K í 5000 K við fastan þrýsting sem er 10^{6} Pa, hvaða fasabreyting á sér stað, ef einhver?

10.5 Fast ástand efnis

64. Hvaða tegundir vökva mynda venjulega myndlaus föst efni?

65. Við mjög lágt hitastig frýs súrefni, O_2, og myndar kristallað fast efni. Hvað af eftirfarandi lýsir þessum kristöllum best?

(a) jónakristallar
(b) samgilt net
(c) málmkristallar
(d) myndlausir
(e) sameindakristallar

66. Þegar ólífuolía kólnar storknar hún hægt og myndar fast efni yfir hitastigsbil. Hvað af eftirfarandi lýsir þessu fasta efni best?

(a) jónakristallar
(b) samgilt net

(c) málmkristallar
(d) myndlausir
(e) sameindakristallar

67. Útskýrðu hvers vegna ís, sem er kristallað fast efni, hefur bræðslumark við 0 °C, en smjör, sem er myndlaust fast efni, mýkist yfir hitastigsbil.

68. Tilgreindu hvaða tegund kristallaðs fasts efnis (málm-, samgilt net-, jóna- eða sameinda-) hvert eftirfarandi efni myndar:

(a) SiO_2
(b) KCl
(c) Cu
(d) CO_2
(e) C (demantur)
(f) $BaSO_4$
(g) NH_3
(h) NH_4F
(i) C_2H_5OH

69. Tilgreindu hvaða tegund kristallaðs fasts efnis (málm-, samgilt net-, jóna- eða sameinda-) hvert eftirfarandi efni myndar:

(a) $CaCl_2$
(b) SiC
(c) N_2
(d) Fe
(e) C (grafít)
(f) $CH_3CH_2CH_2CH_3$
(g) HCl
(h) NH_4NO_3
(i) K_3PO_4

70. Flokkaðu hvert efni sem málmkristall, jónakristall, sameindakristall eða samgildan netkristall:

Efni	Útlit	Bræðslumark	Rafleiðni	Leysni í vatni
X	gljáandi, mótanlegt	1500 °C	hátt	óleysanlegt
Y	mjúkt, gult	113 °C	none	óleysanlegt
Z	hart, hvítt	800 °C	aðeins ef bráðið/uppleyst	leysanlegt

71. Flokkaðu hvert efni sem málmkristall, jónakristall, sameindakristall eða samgildan netkristall:

Efni	Útlit	Bræðslumark	Rafleiðni	Leysni í vatni
X	stökkt, hvítt	800 °C	aðeins ef bráðið/uppleyst	leysanlegt
Y	gljáandi, mótanlegt	1100 °C	hátt	óleysanlegt
Z	hart, litlaust	3550 °C	none	óleysanlegt

72. Flokkaðu hvert efni sem málmkristall, jónakristall, sameindakristall eða samgildan netkristall:

Efni A er mótanlegt, teygjanlegt, leiðir rafmagn vel og hefur bræðslumarkið 1135 °C. Efni B er stökkt, leiðir ekki rafmagn á föstu formi en gerir það í bráðnu ástandi og hefur bræðslumarkið 2072 °C. Efni C er mjög hart, leiðir ekki rafmagn og hefur bræðslumarkið 3440 °C. Efni D er mjúkt, leiðir ekki rafmagn og hefur bræðslumarkið 185 °C.

73. Efni A er gljáandi, leiðir rafmagn vel og bráðnar við 975 °C. Efni A er líklega:

(a) jóníska fast efni
(b) málmkennt fast efni
(c) sameindafast efni
(d) samgildur netkristall

74. Efni B er hart, leiðir ekki rafmagn og bráðnar við 1200 °C. Efni B er líklega:

(a) jóníska fast efni
(b) málmkennt fast efni
(c) sameindafast efni
(d) samgildur netkristall

10.6 Grindarbyggingar í kristölluðum föstum efnum

75. Lýstu kristalbyggingu járns, sem kristallast með tveimur jafngildum málmatómum í teningslaga einingarsellu.

76. Lýstu kristalbyggingu Pt, sem kristallast með fjórum jafngildum málmatómum í teningslaga einingarsellu.

77. Hver er samhæfingartala krómatóms í rúmmiðjaðri teningsbyggingu króms?

78. Hver er samhæfingartala álsatóms í flatmiðjaðri teningsbyggingu áls?

79. Kóbaltmálmur kristallast í sexhyrndri þéttpakkaðri byggingu. Hver er samhæfingartala kóbaltatóms?

80. Nikkelmálmur kristallast í teningslaga þéttpakkaðri byggingu. Hver er samhæfingartala nikkelatóms?

81. Volfram kristallast í rúmmiðjaðri teningslaga einingarsellu með kantlengd 3,165 Å.

(a) Hver er atómradíus volframs í þessari byggingu?

(b) Reiknaðu eðlismassa volframs.

82. Platína (atómradíus = 1,38 Å) kristallast í teningslaga þéttpakkaðri byggingu. Reiknaðu kantlengd flatmiðjuðu teningssellunnar og eðlismassa platínu.

83. Baríum kristallast í rúmmiðjaðri teningslaga einingarsellu með kantlengd 5,025 Å.

(a) Hver er atómradíus baríums í þessari byggingu?
(b) Reiknaðu eðlismassa baríums.

84. Ál (atómradíus = 1,43 Å) kristallast í teningslaga þéttpakkaðri byggingu. Reiknaðu kantlengd flatmiðjuðu teningssellunnar og eðlismassa áls.

85. Eðlismassi áls er 2,7 g/cm³ en eðlismassi kísils er 2,3 g/cm³. Útskýrðu hvers vegna Si hefur lægri eðlismassa þrátt fyrir að hafa þyngri atóm.

86. Finna má laust rými í málmi með því að draga rúmmál atómanna í einingarsellu frá rúmmáli sellunnar. Reiknaðu prósentuhlutfall lauss rýmis í hverri af teningsgrindunum þremur ef öll atómin í hverri þeirra eru jafnstór og snerta næstu granna sína. Hver þessara bygginga er með skilvirkustu pökkunina, það er, hver þeirra pakkar með minnstu ónýttu rými?

87. Kadmíumsúlfíð, sem listamenn nota stundum sem gult litarefni, kristallast þannig að kadmíum fyllir helming fjórflötungsholanna í þéttpakkaðri grind súlfíðjóna. Hver er formúla kadmíumsúlfíðs? Rökstuddu svarið.

88. Efnasamband kadmíums, tins og fosfórs er notað við framleiðslu sumra hálfleiðara. Það kristallast þannig að kadmíum fyllir fjórðung fjórflötungsholanna og tin fyllir fjórðung fjórflötungsholanna í þéttpakkaðri grind fosfíðjóna. Hver er formúla efnasambandsins? Rökstuddu svarið.

89. Hver er formúla segulmagnaðs oxíðs kóbalts, sem notað er í segulbönd og kristallast þannig að kóbaltjónir fylla einn áttunda af fjórflötungsholunum og helming áttflötungsholanna í þéttpakkaðri grind oxíðjóna?

90. Efnasamband sem inniheldur sink, ál og brennistein kristallast með þéttpakkaðri grind súlfíðjóna. Sinkjónir finnast í einum áttunda af fjórflötungsholunum og áljónir í helmingi áttflötungsholanna. Hver er reynsluformúla efnasambandsins?

91. Efnasamband þallíums og joðs kristallast í einfaldri teningsgrind joðíðjóna þar sem þallíumjónir eru í öllum teningsholunum. Hver er formúla þessa joðíðs? Rökstuddu svarið.

92. Hvert eftirfarandi frumefna hvarfast við brennistein og myndar fast efni þar sem brennisteinsatóm mynda þéttpakkaða grind þar sem öll áttflötungsholin eru fyllt: Li, Na, Be, Ca eða Al?

93. Hver er massaprósenta títans í rútíli, steind sem inniheldur títan og súrefni, ef lýsa má byggingunni sem þéttpakkaðri grind oxíðjóna þar sem títanjónir eru í helmingi áttflötungsholanna? Hver er oxunartala títans?

94. Útskýrðu hvers vegna efnafræðilega líku alkalímálmklóríðin NaCl og CsCl hafa mismunandi byggingu, en hin efnafræðilega ólíku NaCl og MnS hafa sömu byggingu.

95. Þegar steindir mynduðust úr bráðinni kviku fylltu mismunandi jónir sömu stæði í kristöllunum. Litíum finnst oft ásamt magnesíumi í steindum þrátt fyrir mismunandi hleðslu jóna þeirra. Stingdu upp á skýringu.

96. Rúbidíumjoðíð kristallast með teningslaga einingarsellu sem inniheldur joðíðjónir í hornunum og rúbidíumjón í miðjunni. Hver er formúla efnasambandsins?

97. Eitt af hinum ýmsu manganoxíðum kristallast með teningslaga einingarsellu sem inniheldur manganjónir í hornunum og í miðjunni. Oxíðjónir eru staðsettar á miðri hverri brún einingarsellunnar. Hver er formúla efnasambandsins?

98. NaH kristallast með sömu kristalbyggingu og NaCl. Kantlengd teningslaga einingarsellu NaH er 4,880 Å.

(a) Reiknaðu jónaradíus H^-. (Jónaradíus Li^+ er 0,95 Å.)
(b) Reiknaðu eðlismassa NaH.

99. Við hitastig yfir ~175 °C kristallast þallíum(I)joðíð með sömu byggingu og CsCl. Kantlengd einingarsellu TlI er 4,20 Å. Gerðu ráð fyrir snertingu milli rýmismiðjuðu Tl^+-jónarinnar og I^--jónanna í hornum teningsins í einingarsellunni og reiknaðu jónaradíus Tl^+. (Jónaradíus I^- er 2,16 Å.)

100. Teningslaga einingarsella inniheldur manganjónir í hornunum og flúoríðjónir í miðju hvers kants.

(a) Hver er reynsluformúla þessa efnasambands? Rökstuddu svarið.
(b) Hver er samhæfingartala Mn^{3+}-jónarinnar?
(c) Reiknaðu kantlengd einingarsellunnar ef radíus Mn^{3+}-jónar er 0,65 Å.
(d) Reiknaðu eðlismassa efnasambandsins.

101. Hvert er bilið milli kristalflata sem beygja röntgengeisla með bylgjulengdina 1,541 Å við hornið $\theta = 15{,}55°$ (fyrsta stigs beygja)?

102. Röntgenbeygjumælir sem notar röntgengeisla með bylgjulengdina 0,2287 nm sýndi fyrsta stigs beygjutopp við kristalhornið $\theta = 16{,}21°$. Ákvarðaðu bilið milli beygjuflatanna í þessum kristal.

103. Málmur með bil milli flata sem nemur 0,4164 nm beygir röntgengeisla með bylgjulengdina 0,2879 nm. Hvert er beygjuhornið fyrir fyrsta stigs beygjutopp?

104. Gull kristallast í flatmiðjaðri teningslaga einingarsellu. Annars stigs endurkast ($n = 2$) röntgengeisla frá flötunum sem mynda topp og botn einingarsellanna er við $\theta = 22{,}20°$. Bylgjulengd röntgengeislanna er 1,54 Å. Hver er eðlismassi gullmálmsins?

105. Þegar rafeind í örvuðu mólýbdenatómi fellur úr L-hvolfi niður á K-hvolf losnar röntgengeisli. Þessir röntgengeislar beygjast um hornið 7,75° frá flötum þar sem bilið á milli er 2,64 Å. Hver er orkumunurinn á milli K-hvolfs og L-hvolfs í mólýbdeni ef gert er ráð fyrir fyrsta stigs beygju?

11. KAFLI

Lausnir og kvoður



Mynd 11.1 Kóralrif, eins og þetta í Palmyra Atoll National Wildlife Refuge, eru lífsnauðsynleg fyrir vistkerfi heimshafanna. Heilsa kóralrifja og alls sjávarlífs byggist á tiltekinni efnasamsetningu þeirrar flóknu blöndu sem sjór er. (heimild: breytt verk eftir „USFWS – Pacific Region"/Wikimedia Commons)

Yfirlit kaflans

- 11.1 Upplausnarferlið
- 11.2 Raflausnir
- 11.3 Leysni
- 11.4 Samræmdir eiginleikar
- 11.5 Kvoður

Inngangur

Kóralrif eru heimkynni um 25% allra sjávartegunda. Þeim stafar ógn af loftslagsbreytingum, súrnun sjávar og vatnsmengun, sem allt breytir samsetningu sjóvatnslausnarinnar. Uppleyst súrefni í sjó er lífsnauðsynlegt sjávarlífverum, en eftir því sem höfin hlýna verður súrefni torleystara. Þegar styrkur koldíoxíðs í andrúmsloftinu eykst, eykst styrkur koldíoxíðs einnig í höfunum og stuðlar þannig að súrnun sjávar. Kóralrif eru sérstaklega viðkvæm fyrir slíkri

súrnun, þar sem ytri stoðgrind kóraldýra leysist upp í súrum lausnum. Athafnir manna breyta samsetningu sjávar með afrennsli frá landbúnaði og annarri mengun sem berst í höfin.

Lausnir eru afar mikilvægar fyrir ferlin sem viðhalda lífi og fyrir mörg önnur ferli sem fela í sér efnahvörf. Í þessum kafla er fjallað um eðli lausna og skoðaðir þeir þættir sem ráða því hvort lausn myndast og hvaða eiginleika hún kann að hafa. Einnig er fjallað um eiginleika kvoðulausna, þ.e. blanda sem innihalda dreifðar agnir sem eru stærri en sameindir og jónir í dæmigerðum lausnum.

11.1 Leysingarferlið

NÁMSMARKMIÐ

Að þessum hluta loknum munt þú geta:

- lýst grunneiginleikum lausna og hvernig þær myndast
- spáð fyrir um hvort tiltekin blanda muni mynda lausn, byggt á sameindaeiginleikum efna hennar
- útskýrt hvers vegna sumar lausnir ýmist gefa frá sér eða taka til sín varma þegar þær myndast

Í fyrri kafla þessarar bókar var fjallað um lausnir, sem eru skilgreindar sem einsleitar blöndur tveggja eða fleiri efna. Oft er einn hluti lausnar til staðar í mun meiri styrk og kallast hann þá leysir. Hin efnin í lausninni, sem eru í minni styrk, kallast leyst efni. Sykur er samgilt fast efni sem er gert úr súkrósasameindum, $C_{12}H_{22}O_{11}$. Þegar þetta efnasamband leysist upp í vatni dreifast sameindir þess jafnt á milli vatnssameindanna:

$$C_{12}H_{22}O_{11}(s) \rightarrow C_{12}H_{22}O_{11}(aq)$$

Lágvísirinn „aq“ í jöfnunni táknar að súkrósasameindirnar eru leyst efni og dreifast því hver og ein um vatnslausnina (vatnið er leysirinn). Þótt súkrósasameindir séu þyngri en vatnssameindir haldast þær dreifðar um lausnina; þyngdaraflið veldur því ekki að þær „setjist til botns“ með tímanum.

Kalíumdíkrómat, $K_2Cr_2O_7$, er jónasamband sem samanstendur af litlausum kalíumjónum, K^+, og appelsínugulum díkrómatjónum, $Cr_2O_7^{2-}$. Þegar litlu magni af föstu kalíumdíkrómati er bætt út í vatn leysist efnið upp og sundrast þannig að kalíumjónir og díkrómatjónir dreifast jafnt um blönduna (mynd 11.2), eins og þessi jafna sýnir: $Cr_2O_7^{2-}$.

$$K_2Cr_2O_7(s) \rightarrow 2K^+(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq)$$

Líkt og blandan af sykri og vatni er þessi blanda einnig vatnslausn. Leystu efnin, kalíum- og díkrómatjónirnar, haldast stakar og dreifðar á milli sameinda leysisins (vatnsins).



Mynd 11.2 Þegar kalíumdíkrómat (K2Cr2O7) er blandað við vatn myndast einsleit appelsínugul lausn. (mynd: breytt verk eftir Mark Ott)

TENGILL Á NÁMSEFNI

Heimsæktu þessa sýndarrannsóknarstofu til að skoða hermun á því hvernig algeng samgild efni og jónaefni (sykur og salt) leysast upp í vatni.

Vatn er svo oft notað sem leysir að orðið lausn merkir í hugum margra vatnslausn. Hins vegar getur nánast hvaða gas, vökvi eða fasta efni sem er gegnt hlutverki leysis. Margar málmblöndur eru fastar lausnir þar sem einn málmur er leystur upp í öðrum. Til dæmis innihalda bandarískar fimm senta myntir nikkel sem er leyst upp í kopari. Loft er gaslausn, einsleit blanda af köfnunarefni, súrefni og nokkrum öðrum lofttegundum. Súrefni (gas), alkóhól (vökvi) og sykur (fast efni) leysast öll upp í vatni (vökva) og mynda fljótandi lausnir. Tafla 11.1 sýnir dæmi um nokkrar mismunandi lausnir og fasa leystu efnanna og leysanna.

Mismunandi tegundir lausna

Lausn	Leyst efni	Leysir
loft	$O_2(g)$	$N_2(g)$
gosdrykkir[1]	$CO_2(g)$	$H_2O(l)$
vetni í palladíni	$H_2(g)$	$Pd(s)$
nuddspíritus	$H_2O(l)$	$C_3H_8O(l)$ (2-propanol)
saltvatn	$NaCl(s)$	$H_2O(l)$
messing	$Zn(s)$	$Cu(s)$

1
Ef gasbólur sjást í vökvanum er blandan ekki einsleit og því ekki lausn.

töflu 11.1

Lausnir hafa eftirfarandi einkenni:

- Þær eru einsleitar; eftir að lausn hefur verið blönduð er samsetning hennar sú sama alls staðar (samsetningin er jöfn).
- Fasi lausnar — fast efni, vökvi eða gas — er venjulega sá sami og fasi leysisins, eins og sýnt er með dæmunum í töflu 11.1.
- Innihaldsefni lausnar dreifast á sameindavísu. Þau samanstanda af blöndu aðskilinna agna leysta efnisins (sameinda, atóma og/eða jóna) sem hver um sig er umkringd eindum leysisins.

- Leysta efnið í lausn sest hvorki til botns né skilur sig frá leysinum.
- Samsetningu lausnar, eða styrk innihaldsefna hennar, er hægt að breyta samfellt (innan marka sem ákvarðast af leysni efnanna, sem rædd er nánar síðar í þessum kafla).

Myndun lausna

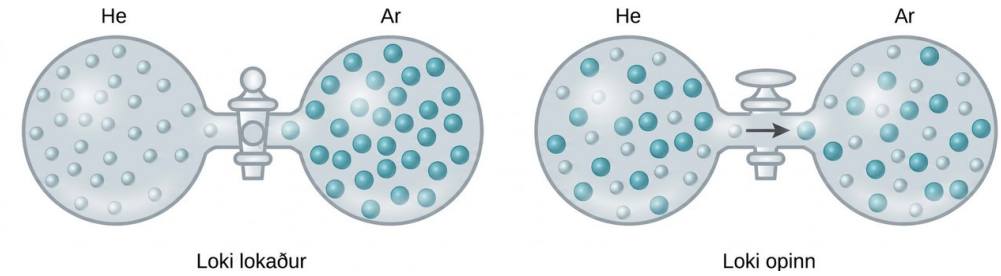
Myndun lausnar er dæmi um sjálfkrafa ferli, það er ferli sem á sér stað við tiltekin skilyrði án þess að orka þurfi að berast frá ytri gjafa. Stundum er hrært í blöndu til að flýta fyrir leysingu, en það er ekki nauðsynlegt; einsleit lausn myndast að lokum. Sjálfkrafa ferli eru afar mikilvæg í efnavarmafræði og er fjallað nánar um þau í síðari kafla þessarar bókar. Fyrir umfjöllun þessa kafla nægir að líta á tvö viðmið sem stuðla að, en tryggja þó ekki, sjálfkrafa myndun lausnar:

1. minnkun á innri orku kerfisins (útvermin breyting, eins og fjallað var um í fyrri kafla um varmaefnafræði)
2. aukin dreifing efnis í kerfinu (sem gefur til kynna aukningu á óreiðu kerfisins, eins og þú munt læra um í síðari kafla um varmafræði)

Í leysingarferlinu verður oft, en þó ekki alltaf, breyting á innri orku þegar varmi er tekinn upp eða losaður. Dreifing efnis eykst alltaf þegar lausn myndast við jafna dreifingu sameinda leysta efnisins um leysinn.

Þegar styrkur aðdráttarkrafta milli agna leysta efnisins og leysisins í lausn er sá sami og í aðskildum efnum, myndast lausnin án þess að orkubreyting fylgi. Slík lausn kallast kjörlausn. Blanda kjörgastegunda, eða lofttegunda eins og helíums og argons sem nálgast mjög kjörgashegðun, er dæmi um kjörlausn, þar sem eindirnar í þessum lofttegundum verða ekki fyrir verulegum millisameindakröftum.

Þegar ílát með helíumi og argoni eru tengd saman blandast lofttegundirnar sjálfkrafa vegna sveims og mynda lausn (mynd 11.3). Myndun þessarar lausnar felur greinilega í sér aukna dreifingu efnis, þar sem helíum- og argonatómin taka nú tvöfalt stærra rúmmál en hvort gas um sig tók fyrir blöndun.

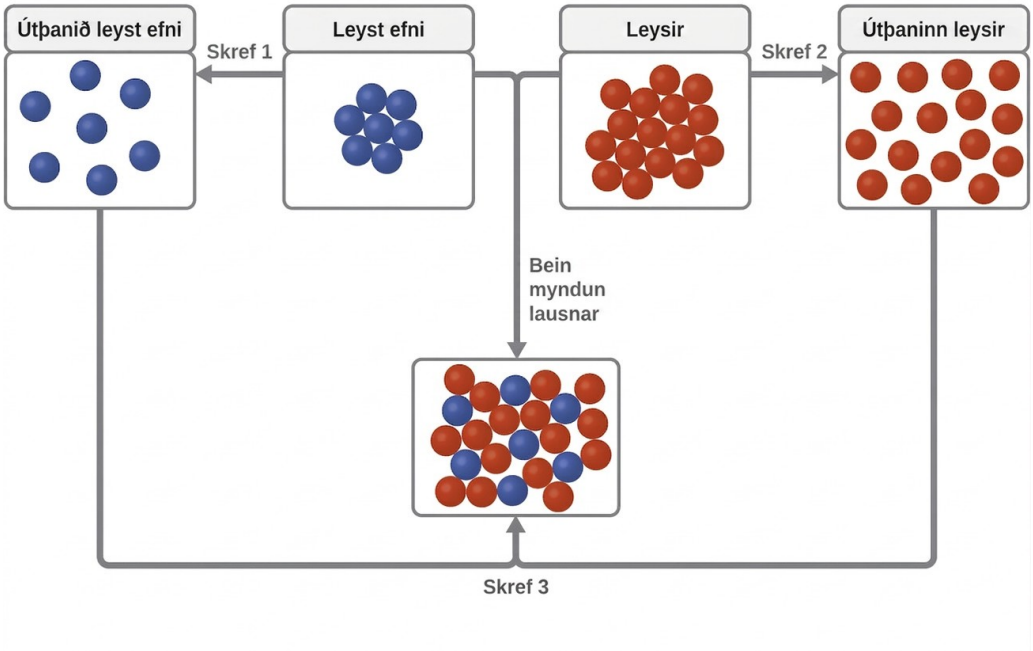


Mynd 11.3 Sýni af helíumi og argoni blandast sjálfkrafa og mynda lausn.

Kjörlausnir geta einnig myndast þegar vökvum með svipaða byggingu er blandað saman. Til dæmis mynda blöndur af alkóhólunum metanóli (CH_3OH) og etanóli (C_2H_5OH) kjörlausnir, rétt eins og blöndur af kolvetnunum pentani, C_5H_{12}, og hexani, C_6H_{14}. Ef metanól og etanól, eða pentan og hexan, eru sett í kúlurnar sem sýndar eru á mynd 11.3, leiðir það til sama sveims og sömu blöndunar þessara vökva og sést hjá He- og Ar-gösunum, þótt það gerist mun hægar. Þá myndast lausnir án verulegrar orkubreytingar. Ólíkt gasblöndum verða efnisþættir

þessara vökva-vökvalausna þó fyrir millisameindakröftum. Þar sem sameindir efnanna tveggja sem blandað er saman eru mjög svipaðar að byggingu eru millisameindakraftarnir milli líkra og ólíkra sameinda nánast þeir sömu. Leysingarferlið hefur því ekki í för með sér neina teljandi aukningu eða minnkun á orku. Þessi dæmi sýna hvernig aukin dreifing efnis getur ein og sér verið sá drifkraftur sem þarf til að lausn myndist sjálfkrafa. Í sumum tilfellum getur þó hlutfallslegur styrkur aðdráttarkrafta milli leysta efnisins og leysisins komið í veg fyrir leysingu.

Þrjár gerðir millisameindakrafta skipta máli í leysingarferlinu: kraftar milli agna leysta efnisins, kraftar milli agna leysisins og kraftar milli leysta efnisins og leysisins. Eins og sýnt er á mynd 11.4 má líta á myndun lausnar sem þrepaskipt ferli þar sem orka fer í að yfirvinna aðdráttarkrafta milli agna leysta efnisins og milli agna leysisins (innvermin ferli). Orka losnar síðan þegar aðdráttarkraftar myndast milli leysta efnisins og leysisins (útvermið ferli sem kallast leysihjúpun). Hlutfallsleg stærð orkubreytinganna sem fylgja þessum þrepaskiptu ferlum ræður því hvort leysingarferlið í heild losar eða tekur upp orku. Í sumum tilfellum myndast lausnir ekki vegna þess að orkan sem þarf til að aðskilja leysta efnið og leysinn er mun meiri en orkan sem losnar við leysihjúpun.



Mynd 11.4 Þessi skýringarmynd sýnir beina myndun lausnar sem ímyndað þrepaskipt ferli. Skref 1 og 2 fela í sér aðskilnað og útþenslu á sameindum leysta efnisins og leysisins. Bæði skrefin krefjast orku til að yfirvinna millisameindakrafta og eru því innvermin. Skref 3 felur í sér myndun millisameindakrafta milli sameinda leysta efnisins og leysisins (leysihjúpun) og er því útvermið.

Skoðum dæmi um jónasamband sem leysist upp í vatni. Til að lausnin myndist þarf að yfirvinna rafstöðukraftana milli katjóna og anjóna efnasambandsins (milli agna leysta efnisins) að fullu um leið og aðdráttarkraftar myndast milli þessara jóna og vatnssameinda (milli leysta efnisins og leysisins). Einnig þarf að rjúfa vetnistengi milli tiltölulega lítils hluta vatnssameindanna til að rýma fyrir leysta efninu. Ef rafstöðukraftar leysta efnisins eru talsvert sterkari en leysihjúpunarkraftarnir, er leysingarferlið verulega innvermið og

efnasambandið leysist ef til vill ekki upp að neinu ráði. Kalsíumkarbónat, sem er uppistaðan í kóralrifjum, er dæmi um slíkt „óleysanlegt“ jónasamband (sjá mynd 11.1). Ef leysihjúpunarkraftarnir eru hins vegar mun sterkari en rafstöðukraftar efnasambandsins, er leysingin verulega útvermin og efnasambandið getur verið mjög leysanlegt. Algengt dæmi um slíkt jónasamband er natríumhýdroxíð, sem oftast er kallað vítissódi.

Eins og fram kom í upphafi þessa hluta, stuðla útvermin leysingarferli að sjálfkrafa myndun lausnar, þótt þau tryggi hana ekki. Þó að mörg leysanleg efnasambönd leysist vissulega upp með varmalosun, leysast sum upp á innverminn hátt. Ammóníumnítrat (NH_4NO_3) er dæmi um slíkt og er notað í einnota kælipoka, líkt og þann sem sést á mynd 11.5 og er notaður til að meðhöndla meiðsli. Þunnveggjaður plastpoki með vatni er innsiglaður inni í stærri poka með föstu NH_4NO_3. Þegar minni pokinn er brotinn myndast NH_4NO_3-lausn sem dregur í sig varma frá umhverfinu, þ.e. meidda svæðinu sem pokinn er lagður á, og virkar sem kæliumbúðir sem draga úr bólgu. Innvermin leysingarferli sem þessi krefjast meiri orku til að aðskilja agnir leysta efnisins en fæst til baka þegar þær leysihjúpast. Þau eru engu að síður sjálfkrafa vegna aukinnar óreiðu sem fylgir myndun lausnarinnar.



Mynd 11.5 Einnota kælipoki kólnar þegar ákveðin sölt, eins og ammóníumnítrat, leysast upp í vatni — sem er innvermið ferli.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Horfðu á þetta stutta myndband sem sýnir innvermin og útvermin leysingarferli.

11.2 Raflausnir

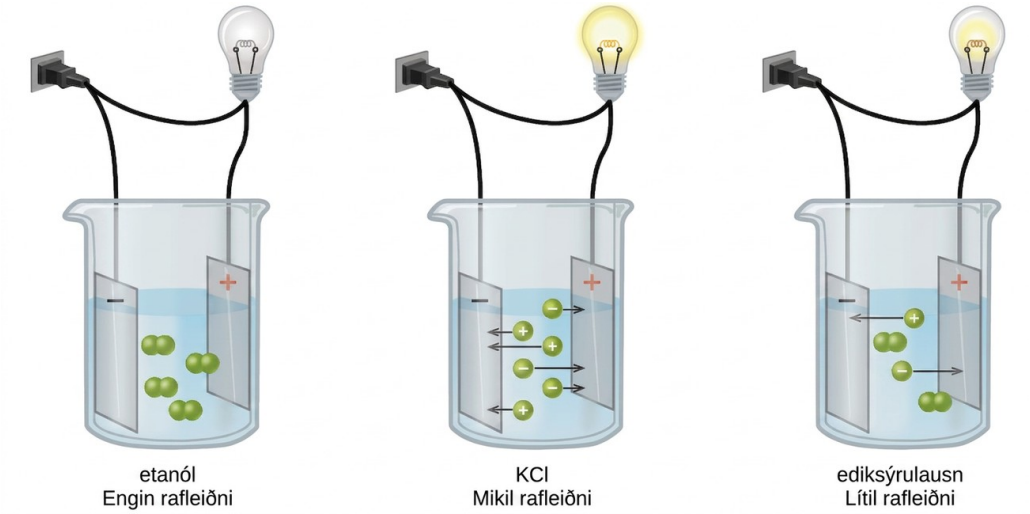
NÁMSMARKMIÐ

Að þessum hluta loknum munt þú geta:

- skilgreina og taka dæmi um rafvaka
- greina á milli eðlis- og efnabreytinga sem fylgja leysingu jóna- og samgildra rafvaka
- tengja styrk rafvaka við aðdráttarkrafta milli leysts efnis og leysis

Þegar sum efni eru leyst upp í vatni gangast þau undir annaðhvort eðlis- eða efnabreytingu sem myndar jónir í lausninni. Þessi efni mynda mikilvægan flokk efnasambanda sem kallast rafvakar. Efni sem mynda ekki jónir þegar þau leysast upp kallast órafvakar. Ef eðlis- eða efnaferlið sem myndar jónirnar er nánast 100% skilvirkt, þannig að allt uppleysta efnasambandið myndar jónir, telst efnið sterkur rafvaki. Ef aðeins tiltölulega lítill hluti uppleysta efnisins gengst undir jónamyndandi ferlið kallast það veikur rafvaki.

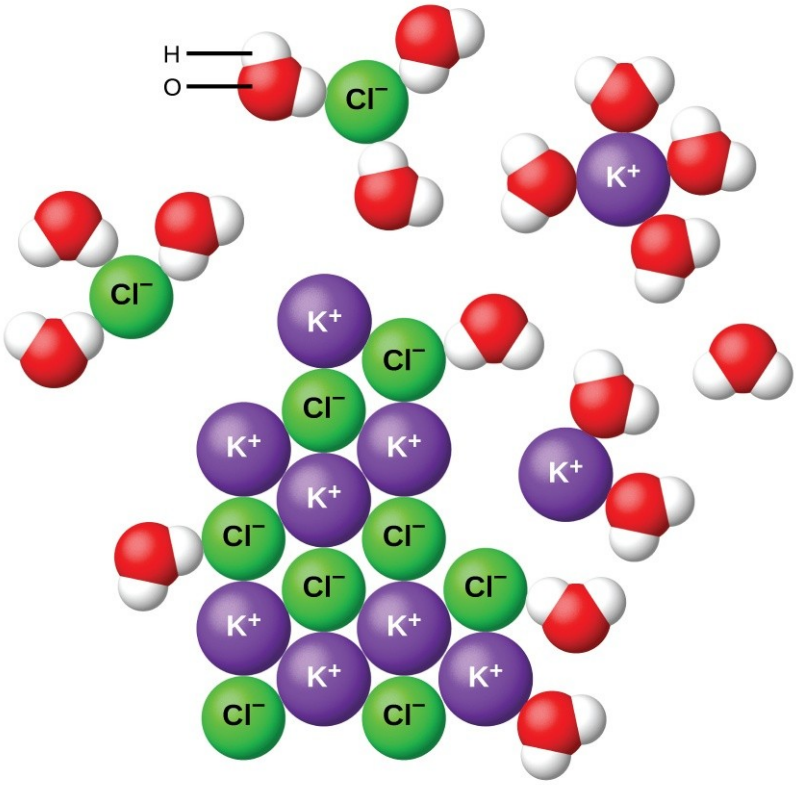
Greina má efni sem sterka rafvaka, veika rafvaka eða órafvaka með því að mæla rafleiðni vatnslausnar sem inniheldur efnið. Til að leiða rafmagn verður efni að innihalda frjálsar, hreyfanlegar og hlaðnar agnir. Algengust er rafleiðni um málmvíra, en þá eru hreyfanlegu, hlöðnu agnirnar rafeindir. Lausnir geta einnig leitt rafmagn ef þær innihalda uppleystar jónir og leiðnin eykst eftir því sem jónastyrkurinn eykst. Með því að setja spennu á rafskaut sem sökkt er í lausn má meta hlutfallslegan styrk uppleystra jóna, annaðhvort megindlega með því að mæla rafstrauminn eða eigindlega með því að fylgjast með birtustigi ljósaperu sem tengd er í rafrásina (mynd 11.6).



Mynd 11.6 Lausnir órafvaka á borð við etanól innihalda engar uppleystar jónir og geta því ekki leitt rafmagn. Lausnir rafvaka innihalda jónir sem gera rafstraumi kleift að flæða. Rafleiðni rafvakalausnar er háð styrk rafvakans.

Jónarafvakar

Vatn og aðrar skautaðar sameindir dragast að jónum, eins og sýnt er á mynd 11.7. Rafstöðukrafturinn milli jónar og sameindar með tvískaut kallast jóna-tvískautskraftur. Þessir kraftar gegna mikilvægu hlutverki þegar jónasambönd leysast upp í vatni.



Þegar kalíumklóríð (KCl) leysist upp í vatni mynda vatnssameindir vatnshjúp um jónirnar. Skautaðar vatnssameindirnar dragast að hleðslunum á K^+- og Cl^--jónunum. Vatnssameindir fyrir framan og aftan jónirnar eru ekki sýndar.

Þegar jónasambönd leysast upp í vatni aðskiljast jónirnar í fasta efninu og dreifast jafnt um lausnina vegna þess að vatnssameindir umlykja og leysihjúpa jónirnar, sem dregur úr sterku rafstöðukröftunum á milli þeirra. Þetta ferli er eðlisleg breyting sem kallast sundrun. Við flestar aðstæður sundrast jónasambönd nánast að fullu þegar þau leysast upp og flokkast því sem sterkir rafvakar. Jafnvel torleyst jónasambönd eru sterkir rafvakar, því það litla magn sem leysist upp sundrast að fullu.

Hugleiðum hvað gerist á smásæjum kvarða þegar föstu KCl er bætt út í vatn. Jóna-tvískautskraftar draga jákvæða (vetnis) enda skautuðu vatnssameindanna að neikvæðu klóríðjónunum á yfirborði fasta efnisins og neikvæðu (súrefnis) endana að jákvæðu kalíumjónunum. Vatnssameindirnar umlykja stakar K^+- og Cl^--jónir, draga úr sterku jónakröftunum sem binda jónirnar saman og gera þeim kleift að færast út í lausnina sem leysihjúpaðar jónir, eins og mynd 11.7 sýnir. Þegar rafstöðuaðdrátturinn er yfirunninn getur hver vatnshjúpuð jón hreyfst sjálfstætt í þynntri lausn þegar jónirnar færast úr föstum stöðum í óleysta efnasambandinu yfir í víða dreifðar, leysihjúpaðar jónir í lausninni.

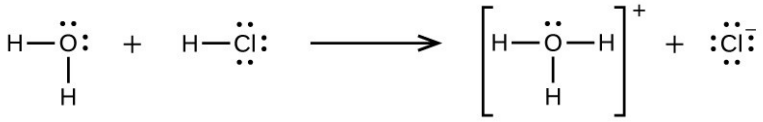
Samgildir rafvakar

Hreint vatn er afar lélegur rafleiðari því það jónast aðeins örlítið; einungis um tvær af hverjum milljarði sameinda jónast við 25 °C. Vatn jónast þegar ein vatnssameind gefur frá sér róteind (H^+-jón) til annarrar vatnssameindar og myndar oxóníum- og hýdroxíðjónir.

$$H_2O(l) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$$

Í sumum tilvikum leiða lausnir, sem útbúnar eru úr samgildum efnasamböndum, rafmagn vegna þess að sameindir leysta efnisins hvarfast efnafræðilega við leysinn og mynda jónir. Til dæmis er hreint vetnisklóríð gas sem samanstendur af samgildum HCl-sameindum. Þetta gas inniheldur engar jónir. Hins vegar er vatnslausn af HCl mjög góður rafleiðari, sem gefur til kynna að talsverður styrkur jóna sé til staðar í lausninni.

Þar sem HCl er sýra hvarfast sameindir hennar við vatn og flytja H^+-jónir til að mynda oxóníumjónir (H_3O^+) og klóríðjónir (Cl^-):



Þetta efnahvarf gengur nánast að fullu fyrir HCl, það er, HCl er sterk sýra og þar af leiðandi sterkur rafvaki. Sömuleiðis mynda veikar sýrur og basar, sem hvarfast aðeins að hluta til, tiltölulega lágan styrk jóna þegar þau leysast upp í vatni og flokkast því sem veikir rafvakar. Lesandanum gæti þótt gagnlegt að rifja upp umfjöllunina um sterkar og veikar sýrur í fyrri kafla þessarar bókar, um flokka efnahvarfa og efnamagnreikninga.

11.3 Leysni

NÁMSMARKMIÐ

Að þessum hluta loknum munt þú geta:

- lýsa áhrifum hitastigs og þrýstings á leysni
- setja fram lögmál Henrys og nota það í útreikningum sem varða leysni gass í vökva
- útskýra möguleg stig leysni fyrir lausnir úr tveimur vökvum

Ímyndaðu þér að þú bætir litlu magni af sykri í vatnsglas, hrærir þar til allur sykurinn hefur leyst upp og bætir svo aðeins meiru við. Þetta ferli má endurtaka þar til styrkur sykurs í lausninni nær náttúrulegum mörkum sínum. Þessi mörk ráðast fyrst og fremst af hlutfallslegum styrk aðdráttarkrafta milli agna leysta efnisins, milli leysta efnisins og leysisins og milli agna leysisins, eins og fjallað var um í fyrri tveimur hlutum þessa kafla. Þú getur verið viss um að þessum mörkum sé náð því sama hversu lengi þú hrærir í lausninni verður alltaf eftir óleystur sykur. Styrkur sykurs í lausninni á þessum tímapunkti kallast leysni hennar.

Leysni leysts efnis í tilteknum leysi er mesti styrkur sem hægt er að ná við gefnar aðstæður þegar leysingarferlið er í jafnvægi.

Þegar styrkur leysts efnis er jafn leysni þess er lausnin sögð mettuð af því efni. Ef styrkur leysta efnisins er minni en leysni þess er lausnin sögð ómettuð. Lausn sem inniheldur tiltölulega lítinn styrk leysts efnis kallast þynnt, en lausn með tiltölulega mikinn styrk kallast þétt.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Notaðu þessa gagnvirku hermun til að útbúa ýmsar mettaðar lausnir.

Útbúa má lausnir þar sem styrkur leysts efnis er meiri en leysni þess. Slíkar lausnir kallast ofmettaðar og eru áhugaverð dæmi um ástand utan jafnvægis; ítarlegri umfjöllun um þetta mikilvæga hugtak er að finna í köflum bókarinnar um jafnvægi. Sem dæmi má nefna kolsýrðan drykk í opnu íláti sem hefur enn ekki misst gosið; hann er ofmettaður af koldíoxíðgasi. Með tímanum minnkar styrkur CO_2 þar til hann nær leysni sinni.

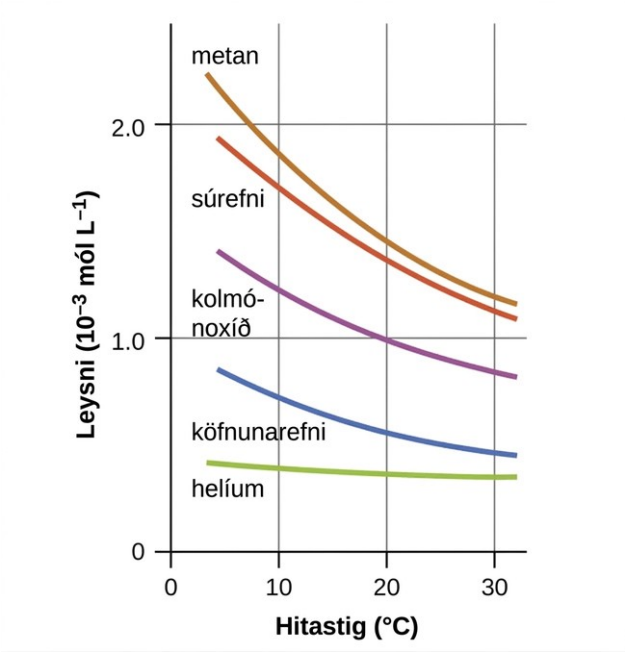
TENGILL Á NÁMSEFNI

Horfðu á þetta áhrifamikla myndband sem sýnir útfellingu natríumasetats úr ofmettaðri lausn.

Lausnir lofttegunda í vökvum

Eins og á við um allar lausnir hefur aðdráttur milli leysta efnisins og leysisins áhrif á leysni lofttegundar í vökva. Ólíkt leystum föstum efnum og vökvum þarf þó ekki að yfirvinna aðdráttarkrafta milli agna leysta efnisins þegar lofttegund leysist upp í fljótandi leysi (sjá mynd 11.4). Þetta stafar af því að atóm eða sameindir sem mynda lofttegund eru langt hvert frá öðru og verða fyrir óverulegum víxlverkunum. Þar af leiðandi eru víxlverkanir milli leysta efnisins og leysisins eini orkuþátturinn sem hefur áhrif á leysnina. Til dæmis er leysni súrefnis í vatni um það bil þrisvar sinnum meiri en leysni helíums, vegna sterkari London-dreifikrafta milli vatns og stærri súrefnissameinda, en 100 sinnum minni en leysni klóróforms, $CHCl_3$, vegna þess að skautaðar klóróformsameindir verða fyrir tvískauts-tvískautskröftum gagnvart skautuðum vatnssameindum. Taktu einnig eftir því að leysni súrefnis í hexani, C_6H_{14}, er um það bil 20 sinnum meiri en í vatni vegna sterkari London-dreifikrafta milli súrefnis og stærri hexansameinda.

Hitastig er annar þáttur sem hefur áhrif á leysni. Leysni lofttegunda minnkar venjulega þegar hitastig hækkar (mynd 11.8). Þetta öfuga samband milli hitastigs og styrks uppleystra lofttegunda veldur einum af helstu áhrifum varmamengunar í náttúrulegum vötnum.



Mynd 11.8 Leysni þessara lofttegunda í vatni minnkar þegar hitastig hækkar. Öll leysnigildi voru mæld við fastan þrýsting sem nam 101,3 kPa (1 atm) af gasi ofan við lausnirnar.

Þegar hitastig ár, stöðuvatns eða lækjar hækkar minnkar leysni súrefnis í vatninu. Minna magn uppleysts súrefnis getur haft alvarlegar afleiðingar fyrir heilbrigði vatnavistkerfa og getur í alvarlegum tilfellum leitt til stórfellds fiskadauða (mynd 11.9).

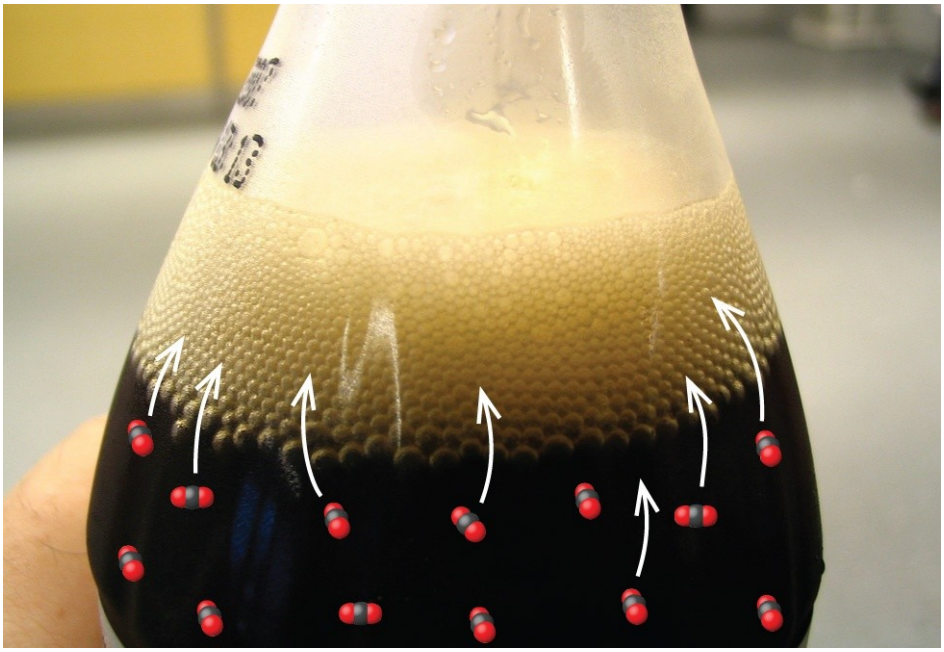


(a) (b)

Mynd 11.9 (a) Litlu loftbólurnar í þessu glasi af kældu vatni mynduðust þegar vatnið hitnaði upp í stofuhita og leysni leysta loftsins minnkaði. (b) Minnkuð leysni súrefnis í náttúrulegum vötnum sem verða fyrir varmamengun getur leitt til stórfellds fiskadauða. (mynd a: breytt verk eftir Liz West; mynd b: breytt verk eftir U.S. Fish and Wildlife Service)

Hlutþrýstingur leystu lofttegundarinnar í gasinu sem lausnin er í snertingu við hefur einnig áhrif á leysni hennar. Leysni gass eykst eftir því sem þrýstingur gassins eykst. Kolsýrðir drykkir sýna þetta samband vel. Kolsýring felst í því að drykkurinn er settur undir tiltölulega háan þrýsting koldíoxíðgass og ílátinu síðan lokað, þannig að drykkurinn mettast af CO_2 við þennan þrýsting. Þegar ílátið er opnað heyrist kunnuglegt hviss þegar þrýstingi koldíoxíðgassins er létt, og oft má sjá hluta uppleysta koldíoxíðsins yfirgefa lausnina sem litlar bólur (mynd 11.10). Á þessum tímapunkti er drykkurinn ofmettaður af koldíoxíði og

með tímanum minnkar styrkur uppleysts koldíoxíðs niður í jafnvægisgildi sitt og drykkurinn verður flatur.



Þegar flaska með kolsýrðum drykk er opnuð minnkar þrýstingur koldíoxíðgassins ofan við drykkinn. Leysni CO_2 minnkar þar af leiðandi og sjá má hluta af leysta koldíoxíðinu yfirgefa lausnina sem litlar gasbólur. (mynd: breytt verk eftir Derrick Coetzee)

Fyrir margar leystar lofttegundir er sambandið milli leysni, C_g, og hlutþrýstings, P_g, beint hlutfall:

$$C_g = k\,P_g$$

þar sem k er hlutfallsfasti sem ræðst af því hvaða gas er leyst, hvaða leysir er notaður og hitastigi lausnarinnar. Þetta er stærðfræðileg framsetning á lögmáli Henrys: Magn kjörgass sem leysist upp í tilteknu rúmmáli vökva er í réttu hlutfalli við þrýsting gassins.

DÆMI

Notkun á lögmáli Henrys

Við 20 °C er styrkur uppleysts súrefnis í vatni sem er í snertingu við súrefnisgas við hlutþrýstinginn 101,3 kPa, $1{,}38 \times 10^{-3}$ mól L^{-1}. Notaðu lögmál Henrys til að ákvarða leysni súrefnis þegar hlutþrýstingur þess er 20,7 kPa, sem er um það bil þrýstingur súrefnis í lofthjúpi jarðar.×

Prófaðu þig

Í kjörlausn er leysni gassins, C_g, samkvæmt lögmáli Henrys í réttu hlutfalli við þrýsting óleysta gassins, P_g, ofan við lausnina. Þar sem bæði C_g og P_g eru þekkt er hægt að umraða jöfnunni og leysa fyrir k.×

$$\begin{aligned} C_\text{g} &= kP_\text{g} \\ k &= \frac{C_\text{g}}{P_\text{g}} \\ &= \frac{1.38 \times 10^{-3}\,\text{mol L}^{-1}}{101.3\,\text{kPa}} \\ &= 1.36\ \times\ 10^{-5}\,\text{mol L}^{-1}\,\text{kPa}^{-1} \end{aligned}$$

Notaðu nú k til að finna leysnina við lægri þrýstinginn.

$$\begin{aligned} C_\text{g} &= kP_\text{g} \\ & 1.36\ \times\ 10^{-5}\,\text{mol L}^{-1}\,\text{kPa}^{-1}\ \times\ 20.7\,\text{kPa} \\ &= 2.82\ \times\ 10^{-4}\,\text{mol L}^{-1} \end{aligned}$$

Athugið að nota má ýmsar mælieiningar til að tákna þær stærðir sem koma við sögu í slíkum útreikningum. Allar samsetningar mælieininga sem uppfylla kröfur víddargreiningar eru ásættanlegar.

Prófaðu þig

Þegar 100,0 mL sýni af vatni við 0 °C var í snertingu við andrúmsloft sem innihélt gastegund við 152 torr leystust 1,45 × 10⁻³ g af leysta efninu upp. Notaðu lögmál Henrys til að ákvarða leysni þessarar gastegundar þegar þrýstingur hennar er 760 torr.×

SVAR:

7.25×10^{-3} in 100.0 mL or 0.0725 g/L

DÆMI

Varmamengun og leysni súrefnis

Ákveðin tegund ferskvatnssilungs krefst þess að styrkur uppleysts súrefnis sé 7,5 mg/L. Gætu þessir fiskar þrifist í fjallalæk sem orðið hefur fyrir varmamengun (hitastig vatnsins er 30,0 °C, hlutþrýstingur súrefnis í andrúmslofti er 0,17 atm)? Notaðu gögnin í mynd 11.8 til að áætla gildi fastans samkvæmt lögmáli Henrys við þetta hitastig.

Prófaðu þig

Fyrst skal áætla gildi fastans samkvæmt lögmáli Henrys fyrir súrefni í vatni við tilgreint hitastig, 30,0 °C. Mynd 11.8 sýnir að leysnin við þetta hitastig er um það bil 1,2 × 10⁻³ mól/L.

$$k = \frac{C_\text{g}}{P_\text{g}} = 1.2 \times 10^{-3}\,\text{mol/L}/1.00\ \text{atm} = 1.2 \times 10^{-3}\,\text{mol/L atm}$$

Síðan er þetta k-gildi notað til að reikna leysni súrefnis við tilgreindan hlutþrýsting þess, 0,17 atm.

$$C_g = k\,P_g = \left(1.2 \times 10^{-3}\,\text{mol/L atm}\right)\left(0.17\,\text{atm}\right) = 2.0 \times 10^{-4}\,\text{mol/L}$$

Að lokum skal umreikna þennan styrk uppleysts súrefnis úr mól/L í mg/L.

$$\left(2.0 \times 10^{-4}\,\text{mol/L}\right)\left(32.0\,\text{g/1 mol}\right)\left(1000\,\text{mg/g}\right) = 6.4\,\text{mg/L}.$$

Þessi styrkur er undir því lágmarksgildi sem krafist er, 7,5 mg/L, og því myndu þessir silungar líklega ekki þrífast í mengaða læknum.

Prófaðu þig

Hvaða styrk uppleysts súrefnis má búast við í læknum hér að ofan þegar hann nær aftur venjulegu sumarhitastigi, 15 °C?

SVAR:

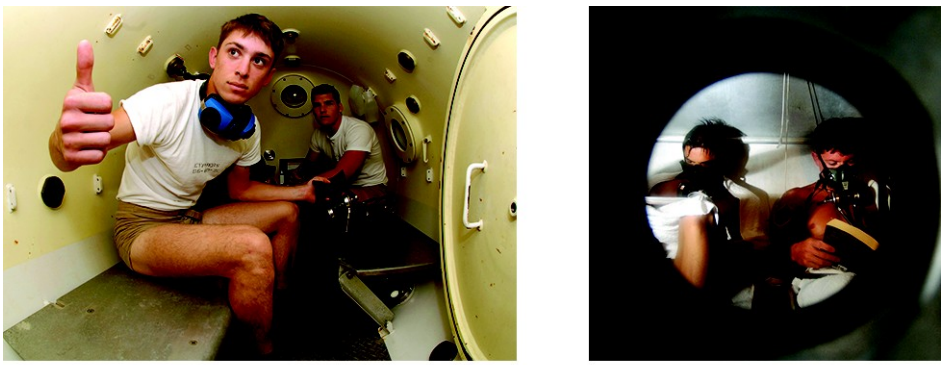
8,2 mg/L

EFNAFRÆÐI Í DAGLEGU LÍFI

Kafaraveiki eða „bends“

Kafaraveiki (DCS), eða „bends“, stafar af auknum þrýstingi á loftinu sem kafarar anda að sér þegar þeir synda neðansjávar á miklu dýpi. Auk þrýstingsins frá andrúmsloftinu verða kafarar fyrir viðbótarþrýstingi frá vatninu fyrir ofan sig; þrýstingurinn eykst um það bil um 1 atm fyrir hverja 10 m dýptar. Þess vegna inniheldur loftið sem kafari andar að sér í kafi lofttegundir við samsvarandi hærri umhverfisþrýsting og styrkur þeirra lofttegunda sem leysast upp í blóði kafarans er hlutfallslega meiri samkvæmt lögmáli Henrys.

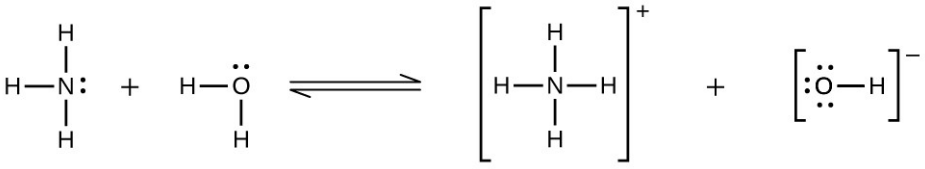
Þegar kafarinn stígur upp að yfirborði vatnsins minnkar umhverfisþrýstingurinn og uppleystu lofttegundirnar verða síður leysanlegar. Ef uppstigið er of hratt geta lofttegundirnar sem losna úr blóði kafarans myndað bólur sem geta valdið margvíslegum einkennum, allt frá útbrotum og liðverkjum til lömunar og dauða. Til að forðast kafaraveiki verða kafarar að stíga upp af dýpi á tiltölulega lágum hraða (10 eða 20 m/mín) eða taka nokkur afþrýstistopp og staldra þá við í nokkrar mínútur á tilteknu dýpi á leiðinni upp. Þegar þessar fyrirbyggjandi aðgerðir duga ekki fá kafarar með kafaraveiki oft súrefnismeðferð undir yfirþrýstingi í þrýstiklefum, einnig kölluðum afþrýsti- eða endurþrýstiklefum (mynd 11.11). Vísindamenn rannsaka einnig tengd líkamsviðbrögð og varnir til að þróa betri próf og meðferðir við kafaraveiki. Til dæmis hefur Ingrid Eftedal, þrýstilífeðlisfræðingur sem sérhæfir sig í líkamsviðbrögðum við köfun, sýnt fram á að hvít blóðkorn gangast undir efnafræðilegar og erfðafræðilegar breytingar vegna ástandsins; þessar breytingar gætu hugsanlega nýst til að búa til lífmerkjapróf og aðrar aðferðir til að meðhöndla kafaraveiki.



(a) (b)

Mynd 11.11 (a) Kafarar bandaríska sjóhersins í þjálfun í afþrýstiklefa. (b) Kafarar fá súrefnismeðferð undir yfirþrýstingi.

Frávik frá lögmáli Henrys sjást þegar efnahvarf á sér stað milli leystu lofttegundarinnar og leysisins. Þannig eykst til dæmis leysni ammóníaks í vatni hraðar með auknum þrýstingi en lögmálið gerir ráð fyrir, því ammóníak, sem er basi, hvarfast að einhverju leyti við vatn og myndar ammóníumjónir og hýdroxíðjónir.



Lofttegundir geta myndað ofmettaðar lausnir. Ef lausn lofttegundar í vökva er útbúin annaðhvort við lágt hitastig eða undir þrýstingi, eða hvort tveggja, getur hún orðið ofmettuð þegar hún hitnar eða þegar þrýstingurinn minnkar. Árið 1986 létust meira en 1.700 manns í Kamerún þegar gasský, sem var næstum örugglega koldíoxíð, vall upp úr Nyos-vatni (mynd 11.12), djúpu stöðuvatni í eldgíg. Vatnið á botni Nyos-vatns er mettað af koldíoxíði vegna eldvirkni undir vatninu. Talið er að vatnið hafi umturnast vegna hægfara hitunar að neðan, þannig að hlýrra og eðlisléttara vatn, mettað af koldíoxíði, hafi náð upp á yfirborðið. Þar af leiðandi losnaði gríðarlegt magn af uppleystu CO_2. Litlausa gasið, sem er eðlisþyngra en loft, flæddi niður dalinn neðan við vatnið og kæfði fólk og dýr sem þar lifðu.



(a) (b)

(a) Talið er að hamfarirnar árið 1986, sem urðu meira en 1.700 manns að bana nærri Nyos-vatni í Kamerún, hafi orðið þegar mikið magn koldíoxíðs losnaði úr vatninu. (b) Síðan þá

hefur verið komið fyrir CO_2-afgösunarröri til að hjálpa til við að losa gas úr vatninu á hægan og stýrðan hátt og koma í veg fyrir að svipaðar hamfarir eigi sér stað í framtíðinni. (mynd a: breytt verk eftir Jack Lockwood; mynd b: breytt verk eftir Bill Evans)

Lausnir vökva í vökvum

Sumum vökvum má blanda saman í hvaða hlutföllum sem er til að mynda lausnir. Með öðrum orðum hafa þeir óendanlega gagnkvæma leysni og kallast blandanlegir. Etanól, brennisteinssýra og etýlenglýkól, sem er algengt í frostlegi (mynd 11.13), eru dæmi um vökva sem eru fullkomlega blandanlegir við vatn. Tvígengisolía er blandanleg við bensín og blöndur þeirra eru notaðar sem smureldsneyti fyrir ýmsar gerðir vélknúinna útiverkfæra, svo sem keðjusagir og laufblásara.



Mynd 11.13 Vatn og frostlögur eru blandanleg; blöndur þeirra eru einsleitar í öllum hlutföllum. (mynd: „dno1967“/Wikimedia commons)

Blandanlegir vökvar hafa að jafnaði mjög svipaða skautun. Lítum til dæmis á vökva sem eru skautaðir eða geta myndað vetnistengi. Fyrir slíka vökva eru tvískauts-tvískautskraftar (eða vetnistengi) milli sameinda leysta efnisins og sameinda leysisins að minnsta kosti jafn sterkir og þeir sem verka milli sameinda í hreina leysta efninu eða hreina leysinum. Því blandast þessar tvær gerðir sameinda greiðlega. Sömuleiðis eru óskautaðir vökvar blandanlegir hver við annan vegna þess að enginn teljandi munur er á styrk millisameindakrafta milli agna leysta efnisins, milli agna leysisins og milli leysta efnisins og leysisins. Leysni skautaðra sameinda í skautuðum leysum og óskautaðra sameinda í óskautuðum leysum er enn eitt dæmið um efnafræðilegu frumregluna „líkt leysir líkt“.

Tveir vökvar sem blandast ekki að neinu marki kallast óblandanlegir. Aðskilin lög myndast þegar óblandanlegum vökvum er hellt í sama ílát. Bensín, olía (mynd 11.14), bensen,

koltetraklóríð, sum málning og margir aðrir óskautaðir vökvar eru óblandanlegir við vatn. Tiltölulega veikir aðdráttarkraftar milli skautuðu vatnssameindanna og óskautuðu vökvsameindanna duga ekki til að yfirvinna mun sterkari vetnistengi milli vatnssameindanna. Munurinn á óblandanleika og blandanleika er í reynd stigsmunur: blandanlegir vökvar hafa óendanlega gagnkvæma leysni, en vökvar sem sagðir eru óblandanlegir hafa mjög litla, þó ekki enga, gagnkvæma leysni.



Mynd 11.14 Vatn og olía eru óblandanleg. Blöndur þessara tveggja efna mynda tvö aðskilin lög þar sem eðlisléttari olían flýtur ofan á vatninu. (mynd: „Yortw“/Flickr)

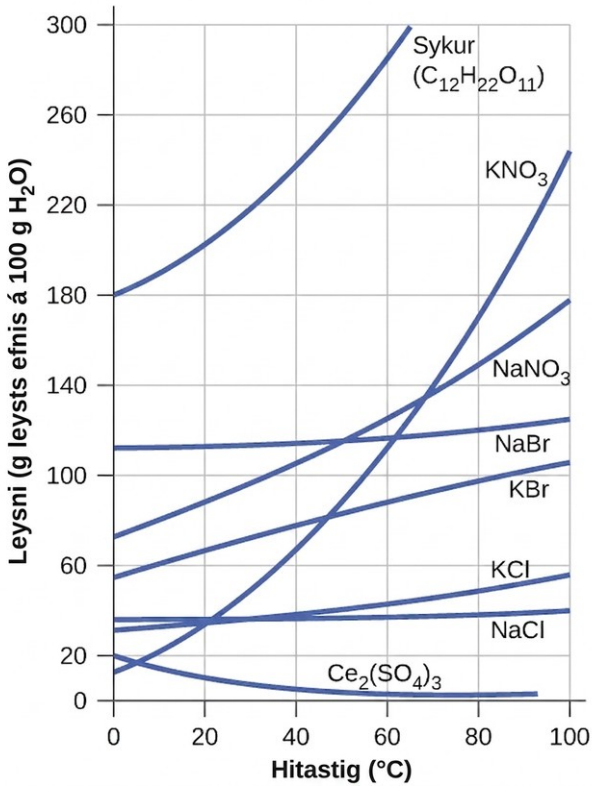
Tveir vökvar, eins og bróm og vatn, sem hafa miðlungsmikla gagnkvæma leysni hvor í öðrum kallast að hluta til blandanlegir. Tveir vökvar sem eru að hluta til blandanlegir mynda venjulega tvö lög þegar þeim er blandað saman. Í blöndu af brómi og vatni er efra lagið vatn mettað af brómi, en neðra lagið er bróm mettað af vatni. Þar sem bróm er óskautað og því ekki mjög leysanlegt í vatni litast vatnslagið aðeins lítillega af skærappelsínugula bróminu sem leyst er upp í því. Þar sem leysni vatns í brómi er mjög lítil hefur það engin sjáanleg áhrif á dökkan lit brómlagsins (mynd 11.15).



Mynd 11.15 Bróm (dökkappelsínuguli vökvinn til vinstri) og vatn (tæri vökvinn í miðjunni) eru að hluta til blandanleg. Efra lagið í blöndunni til hægri er mettuð lausn af brómi í vatni; neðra lagið er mettuð lausn af vatni í brómi. (mynd: Paul Flowers)

Lausnir fastra efna í vökvum

Hitastigsháð leysni nokkurra fastra efna í vatni er sýnd með leysniferlunum á mynd 11.16. Gögnin sýna almenna tilhneigingu til aukinnar leysni með hækkandi hitastigi, þótt undantekningar séu til, eins og jónasambandið seríumsúlfat sýnir.



Mynd 11.16 Þetta línurit sýnir hvernig leysni nokkurra fastra efna breytist með hitastigi.

Nýta má hitastigsháða leysni til að útbúa ofmettaðar lausnir af tilteknum efnasamböndum. Lausn getur verið mettuð af efnasambandinu við hátt hitastig, þar sem leysta efnið er leysanlegra, og síðan kæld niður í lægra hitastig án þess að leysta efnið falli út. Lausnin sem þá fæst inniheldur leyst efni í meiri styrk en jafnvægisleysni þess við lægra hitastigið, það er, hún er ofmettuð, og er tiltölulega stöðug. Koma má af stað útfellingu á umframleysta efninu með því að bæta við sáðkristalli (sjá myndbandið í Tengli á námsefni fyrr í þessum hluta) eða með því að hrista lausnina vélrænt. Sumir handhitarar, eins og sá sem sést á mynd 11.17, nýta sér þessa hegðun.



Mynd 11.17 Þessi handhitari framleiðir varma þegar natríumasetatið í ofmettaðri lausn fellur út. Útfelling leysta efnisins hefst við vélræna höggbylgju sem myndast þegar smellt er á sveigjanlega málmskífu í lausninni. (mynd: breytt verk eftir „Velela“/Wikimedia Commons)

TENGILL Á NÁMSEFNI

Þetta myndband sýnir kristöllunarferlið sem á sér stað í handhitara.

11.4 Fjöldaháðir eiginleikar

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- tjá styrk efna í lausn með mólbroti og mólalstyrk
- lýsa áhrifum styrks leysts efnis á ýmsa eiginleika lausnar (gufuþrýsting, suðumark, frostmark og osmósuþrýsting)
- framkvæma útreikninga með þeim stærðfræðijöfnum sem lýsa þessum ýmsu fjöldaháðu áhrifum
- lýsa eimingu og hagnýtingu hennar
- útskýra ferli osmósu og lýsa hvernig það er nýtt í iðnaði og náttúrunni

Eiginleikar lausnar eru frábrugðnir eiginleikum hreinna leysiefna eða leystra efna. Margir eiginleikar lausna byggjast á efnafræðilegri gerð leysta efnisins. Í samanburði við hreint vatn er lausn vetnisklóríðs súrari, lausn ammoníaks er basískari, lausn natríumklóríðs hefur meiri eðlismassa og lausn súkrósa er seigfljótandi. Þó eru til nokkrir eiginleikar lausna sem ráðast eingöngu af heildarstyrk leystra efna, óháð gerð þeirra. Þessir eiginleikar kallast fjöldaháðir eiginleikar og fela í sér gufuþrýstingslækkun, suðumarkshækkun, frostmarkslækkun og osmósuþrýsting. Þessi litli hópur eiginleika er afar mikilvægur fyrir mörg náttúrufyrirbæri og tæknileg not, eins og lýst verður í þessum kafla.

Mólbrot og mólalstyrkur

Nokkrar einingar sem oft eru notaðar til að tákna styrk efna í lausnum voru kynntar í fyrri kafla þessarar bókar. Hver þeirra hefur ákveðna kosti fyrir mismunandi notkun. Til dæmis er mólstyrkur (M) hentug eining fyrir stökíómetríska útreikninga, þar sem hann er skilgreindur út frá mólfjölda leystra efna:

$$M = \frac{\text{mol solute}}{\text{L solution}}$$

Þar sem rúmmál lausna breytist með hitastigi mun mólstyrkur einnig breytast. Þegar styrkur lausnar með sama fjölda leystra efna og leysisameinda er gefinn upp sem mólstyrkur verður hann mismunandi við mismunandi hitastig vegna samdráttar/útþenslu lausnarinnar. Fyrir útreikninga sem varða marga fjöldaháða eiginleika eru styrkeiningar sem byggjast á mólfjölda og eru óháðar hitastigi mun hentugri. Tvær slíkar einingar eru mólbrot (kynnt í fyrri kafla um lofttegundir) og mólalstyrkur.

Mólbrot efnisins, X, er hlutfall mólfjölda þess og heildarmólfjölda allra efna í lausninni:

$$X_{\text{A}} = \frac{\text{mol A}}{\text{total mol of all components}}$$

Samkvæmt þessari skilgreiningu er summa mólbrota allra efna í lausninni (leysiefnisins og allra leystra efna) jöfn einum.

Mólalstyrkur er styrkeining sem er skilgreind sem hlutfall mólfjölda leysta efnisins og massa leysiefnisins í kílógrömmum:

$$m = \frac{\text{mol solute}}{\text{kg solvent}}$$

Þar sem þessar einingar eru reiknaðar eingöngu út frá massa og mólfjölda, breytast þær ekki með hitastigi. Þær henta því betur fyrir notkun þar sem þörf er á styrk sem er óháður hitastigi, þar á meðal fyrir nokkra fjöldaháða eiginleika, eins og lýst verður í þessum kafla.

DÆMI

Útreikningur á mólbroti og mólalstyrk

Frostlögurinn í flestum vatnskössum bifreiða er blanda af jöfnu rúmmáli etýlenglýkóls og vatns, ásamt litlu magni annarra íblöndunarefna sem hindra tæringu. Hver eru (a) mólbrot og (b) mólalstyrkur etýlenglýkóls, $C_2H_4(OH)_2$, í lausn sem unnin er úr 2,22 × 10³ g af etýlenglýkóli og 2,00 × 10³ g af vatni (um það bil 2 L af glýkóli og 2 L af vatni)?

×

×

Prófaðu þig

(a) Reikna má mólbrot etýlenglýkóls með því að finna fyrst mólfjölda beggja efna í lausninni og setja þær stærðir síðan inn í skilgreiningu mólbrots.

$$\text{mol } C_2H_4(OH)_2 = 2.22 \times 10^3 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol } C_2H_4(OH)_2}{62.07 \text{ g } C_2H_4(OH)_2} = 35.8 \text{ mol } C_2H_4(OH)_2$$

$$\text{mol } H_2O = 2.00 \times 10^3 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18.02 \text{ g } H_2O} = 111 \text{ mol } H_2O$$

$$X_{\text{ethylene glycol}} = \frac{35.8 \text{ mol } C_2H_4(OH)_2}{(35.8+111) \text{ mol total}} = 0.244$$

Takið eftir að mólbrot er víddarlaus stærð, þar sem það er hlutfall stærða með sömu mælieiningu (mól).

(b) Finnið mólfjölda leysta efnisins og massa leysiefnisins (í kg).

Fyrst skal nota gefinn massa etýlenglýkóls og mólmassa þess til að finna mólfjölda leysta efnisins:

$$2.22 \times 10^3 \text{ g } C_2H_4(OH)_2 \left(\frac{\text{mol } C_2H_2(OH)_2}{62.07 \text{ g}} \right) = 35.8 \text{ mol } C_2H_4(OH)_2$$

Því næst skal breyta massa vatnsins úr grömmum í kílógrömm:

$$2.00 \times 10^3 \text{ g } H_2O \left(\frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \right) = 2.00 \text{ kg } H_2O$$

Að lokum skal reikna mólalstyrk samkvæmt skilgreiningu hans:

$$\begin{aligned}\text{molality} &= \frac{\text{mol solute}}{\text{kg solvent}} \\ \text{molality} &= \frac{35.8\ \text{mol}\ C_2H_4(OH)_2}{2\ \text{kg}\ H_2O} \\ \text{molality} &= 17.9\ m\end{aligned}$$

Prófaðu þig

Hver eru mólbrot og mólalstyrkur lausnar sem inniheldur 0,850 g af ammoníaki, NH3, leyst upp í 125 g af vatni?

SVAR:

7.14×10^{-3}; 0.399 m

DÆMI

Umbreyting milli mólbrots og mólalstyrks

Reiknaðu mólbrot leysta efnisins og leysisins í 3,0 m lausn af natríumklóríði.

Prófaðu þig

Mólbrot joðs, I2, leyst upp í díklórmetani, CH2Cl2, er 0,115. Hver er mólalstyrkur joðs í þessari lausn?

$$\frac{3.0\,\text{mol NaCl}}{1\,\text{kg}\,H_2O}$$

Teljarinn í mólbroti þessarar lausnar er því 3,0 mól NaCl. Reikna má nefnarann með því að finna þann mólfjölda vatns sem samsvarar 1,0 kg af vatni

$$1.0\,\text{kg}\,H_2O\left(\frac{1000\,\text{g}}{1\,\text{kg}}\right)\left(\frac{\text{mol}\,H_2O}{18.02\,\text{g}}\right)=55\,\text{mol}\,H_2O$$

og setja síðan þennan mólfjölda inn í skilgreininguna fyrir mólbrot.

$$\begin{aligned}X_{H_2O} &= \frac{\text{mol}\,H_2O}{\text{mol NaCl}+\text{mol}\,H_2O} \\ X_{H_2O} &= \frac{55\ \text{mol}\,H_2O}{3.0\ \text{mol NaCl}+55\ \text{mol}\,H_2O} \\ X_{H_2O} &= 0.95 \\ X_{\text{NaCl}} &= \frac{\text{mol NaCl}}{\text{mol NaCl}+\text{mol}\,H_2O} \\ X_{\text{NaCl}} &= \frac{3.0\ \text{mol NaCl}}{3.0\ \text{mol NaCl}+55\ \text{mol}\,H_2O} \\ X_{\text{NaCl}} &= 0.052\end{aligned}$$

Prófaðu þig

Mólbrot joðs, I2, leyst upp í díklórmetani, CH2Cl2, er 0,115. Hver er mólalstyrkur joðs í þessari lausn?

SVAR:

1.53 m

DÆMI

Umreikningur milli mólalstyrks og mólstyrks

Innrennsli í bláæð með 0,556 M vatnslausn af glúkósa (eðlismassi 1,04 g/mL) er hluti af sumum bataferlum eftir aðgerðir. Hver er mólalstyrkur glúkósa í þessari lausn?

Prófaðu þig

Saltpéturssýra, HNO_3 (aq), er fáanleg á markaði sem 33,7 m vatnslausn (eðlismassi = 1,35 g/mL). Hver er mólstyrkur þessarar lausnar?

$$M = 0.556\,\text{mol glucose/1 L solution}$$

Skoðum skilgreininguna á mólalstyrk:

$$m = \text{mol solute/kg solvent}$$

Magn glúkósa í 1 L af þessari lausn er 0,556 mól, svo finna þarf massa vatns í þessu rúmmáli lausnarinnar.

Reiknum fyrst massa 1,00 L af lausninni:

$$(1.0\,\text{L soln})(1.04\,g/mL)(1000\,\text{mL/1L})(1\,\text{kg/1000 g}) = 1.04\,\text{kg soln}$$

Þetta er massi bæði vatnsins og leysta efnisins, glúkósa, og því verður að draga massa glúkósans frá. Reiknum massa glúkósans út frá mólfjölda hans:

$$(0.556\,\text{mol glucose})(180.2\,\text{g/1 mol}) = 100.2\text{ g or }0.1002\text{ kg}$$

Þegar massi glúkósans er dreginn frá fæst massi vatnsins í lausninni:

$$1.04\,\text{kg solution} - 0.1002\,\text{kg glucose} = 0.94\,\text{kg water}$$

Að lokum er mólalstyrkur glúkósa í þessari lausn reiknaður þannig:

$$m = 0.556\,\text{mol glucose/0.94 kg water} = 0.59\text{ m}$$

Prófaðu þig

Saltpéturssýra, HNO_3 (aq), er fáanleg á markaði sem 33,7 m vatnslausn (eðlismassi = 1,35 g/mL). Hver er mólstyrkur þessarar lausnar?

SVAR:

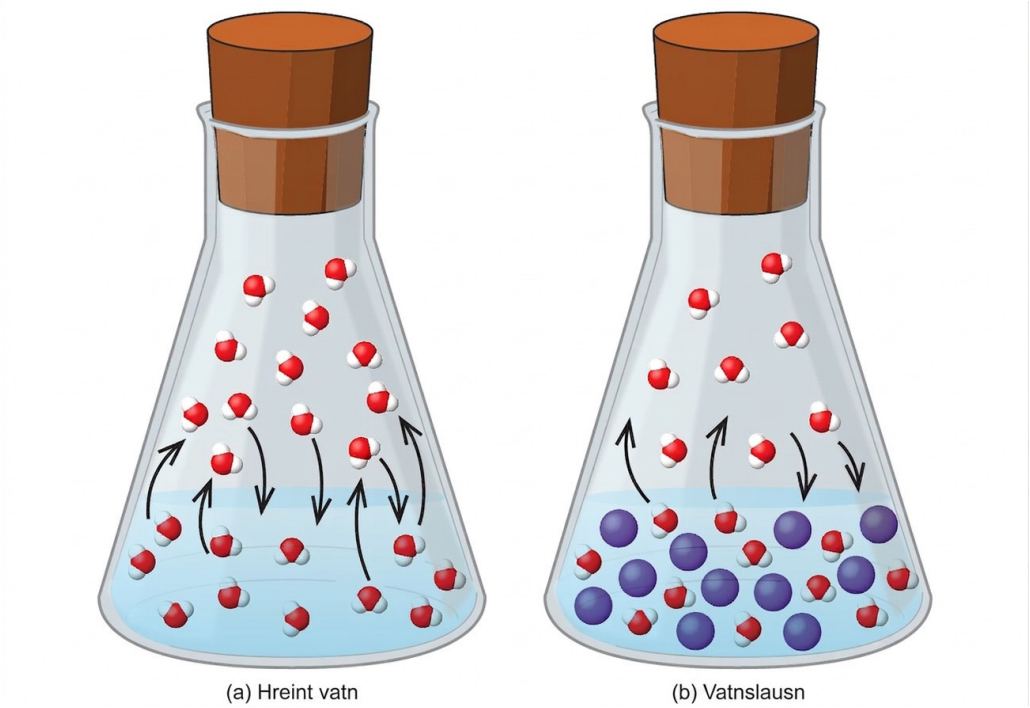
14.6 M

Lækkun gufuþrýstings

Eins og lýst er í kaflanum um vökva og föst efni er jafnvægisgufuþrýstingur vökva sá þrýstingur sem gasfasi hans beitir þegar uppgufun og þétting eiga sér stað á sama hraða:

$$\text{liquid} \rightleftharpoons \text{gas}$$

Ef órokgjarnt efni er leyst upp í rokgjörnum vökva leiðir það til lækkunar á gufuþrýstingi vökvans. Skýra má þetta fyrirbæri með því að skoða áhrif viðbættra sameinda leysta efnisins á uppgufunar- og þéttingarferli vökvans. Til að gufa upp verða sameindir leysisins að vera á yfirborði lausnarinnar. Tilvist leysta efnisins minnkar það yfirborð sem aðgengilegt er sameindum leysisins og dregur þannig úr uppgufunarhraða hans. Þar sem tilvist leysta efnisins hefur ekki áhrif á þéttingarhraðann er niðurstaðan sú að jafnvægi milli uppgufunar og þéttingar næst með færri sameindum leysis í gasfasa (þ.e. við lægri gufuþrýsting) (mynd 11.18). Þótt þessi skýring sé gagnleg tekur hún ekki tillit til nokkurra mikilvægra þátta í fjöldaháðu eðli gufuþrýstingslækkunarinnar. Nákvæmari skýring felur í sér eiginleikann óreiðu, sem fjallað er um í síðari kafla bókarinnar um varmafræði. Til að skilja lækkun á gufuþrýstingi vökva nægir að benda á að dreifðara eðli efnis í lausn, samanborið við aðskilda fasa leysis og leysts efnis, stuðlar að stöðugleika sameinda leysisins og hindrar uppgufun þeirra. Niðurstaðan er lægri gufuþrýstingur og samsvarandi hærra suðumark, eins og lýst er í næsta hluta þessa kafla.



Mynd 11.18 Tilvist órokgjarnra leystra efna lækkar gufuþrýsting lausnar með því að hindra uppgufun sameinda leysisins.

Sambandinu milli gufuþrýstings efna í lausn og styrks þeirra er lýst með lögmáli Raoults: Hlutþrýstingur sem hvaða efni sem er í kjörlausn beitir er jafn gufuþrýstingi hreina efnisins margfölduðum með mólbroti þess í lausninni.

$$P_{\mathrm{A}} = X_{\mathrm{A}} P^*_{\mathrm{A}}$$

þar sem PA er hlutþrýstingur sem efnisþáttur A í lausninni veldur, er gufuþrýstingur hreins A og XA er mólhlutfall A í lausninni.P^*_{A}

Ef haft er í huga að heildarþrýstingur gasblöndu er jafn summu hlutþrýstings allra efna hennar (lögmál Daltons um hlutþrýsting), er heildargufuþrýstingur sem lausn með i efnum beitir

$$P_{\text{solution}} = \sum_i P_i = \sum_i X_i P^*_i$$

Órokgjarnt efni er efni þar sem gufuþrýstingur er hverfandi (P* ≈ 0), og því stafar gufuþrýstingurinn yfir lausn sem inniheldur aðeins órokgjörn leyst efni eingöngu af leysinum:

$$P_{\text{solution}} = X_{\text{solvent}} P^*_{\text{solvent}}$$

DÆMI

Útreikningur á gufuþrýstingi

Reiknaðu gufuþrýsting kjörlausnar sem inniheldur 92,1 g af glýseríni, $C_3H_5(OH)_3$, og 184,4 g af etanóli, C_2H_5OH, við 40 °C. Gufuþrýstingur hreins etanóls er 0,178 atm við 40 °C. Glýserín er nánast órokgjarnt við þetta hitastig.

Prófaðu þig

Þar sem leysirinn er eini rokgjarni hluti þessarar lausnar má reikna gufuþrýsting hennar samkvæmt lögmáli Raoults á eftirfarandi hátt:

$$P_{\text{solution}} = X_{\text{solvent}} P^*_{\text{solvent}}$$

Fyrst skal reikna mólfjölda hvers hluta lausnarinnar út frá uppgefnum massagögnum.

$$92.1\ \cancel{\text{g C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3} \times \frac{1\ \text{mol C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3}{92.094\ \cancel{\text{g C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3}} = 1.00\ \text{mol C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$$

$$184.4\ \cancel{\text{g C}_2\text{H}_5\text{OH}} \times \frac{1\ \text{mol C}_2\text{H}_5\text{OH}}{46.069\ \cancel{\text{g C}_2\text{H}_5\text{OH}}} = 4.000\ \text{mol C}_2\text{H}_5\text{OH}$$

Næst skal reikna mólbrot leysisins (etanóls) og nota lögmál Raoults til að reikna gufuþrýsting lausnarinnar.

$$X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{4.000\ \text{mol}}{(1.00\ \text{mol} + 4.000\ \text{mol})} = 0.800$$

$$P_{\text{solv}} = X_{\text{solv}} P^*_{\text{solv}} = 0.800 \times 0.178\ \text{atm} = 0.142\ \text{atm}$$

Prófaðu þig

Lausn inniheldur 5,00 g af þvagefni, $CO(NH_2)_2$ (órokgjarnt leyst efni) og 0,100 kg af vatni. Ef gufuþrýstingur hreins vatns við 25 °C er 23,7 torr, hver er þá gufuþrýstingur lausnarinnar ef gert er ráð fyrir kjörhegðun?

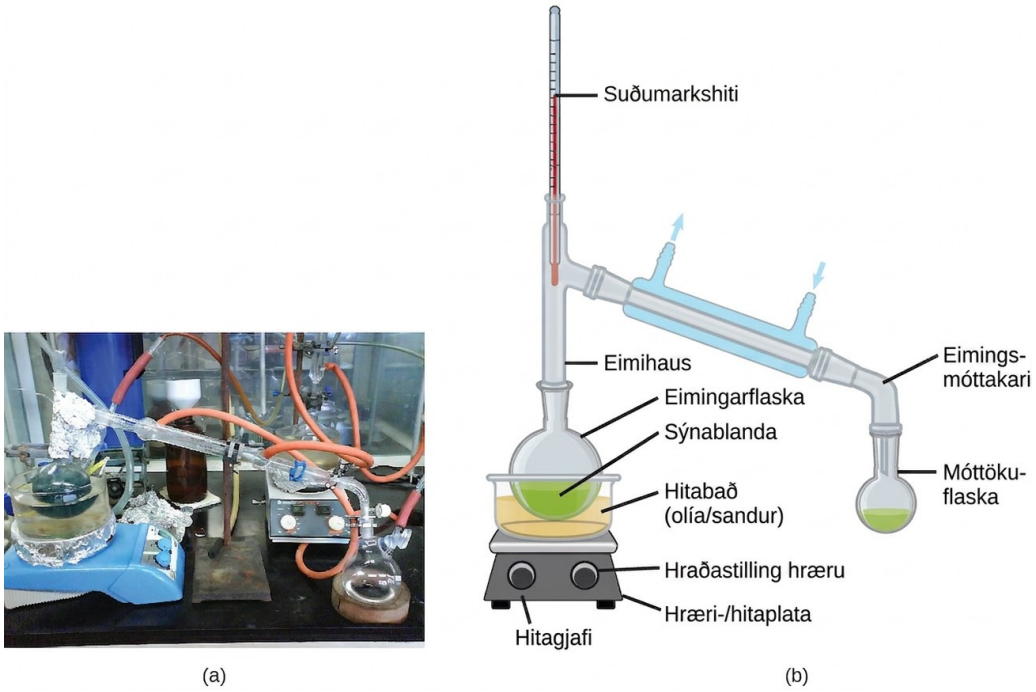
SVAR:

23,4 torr

Eiming lausna

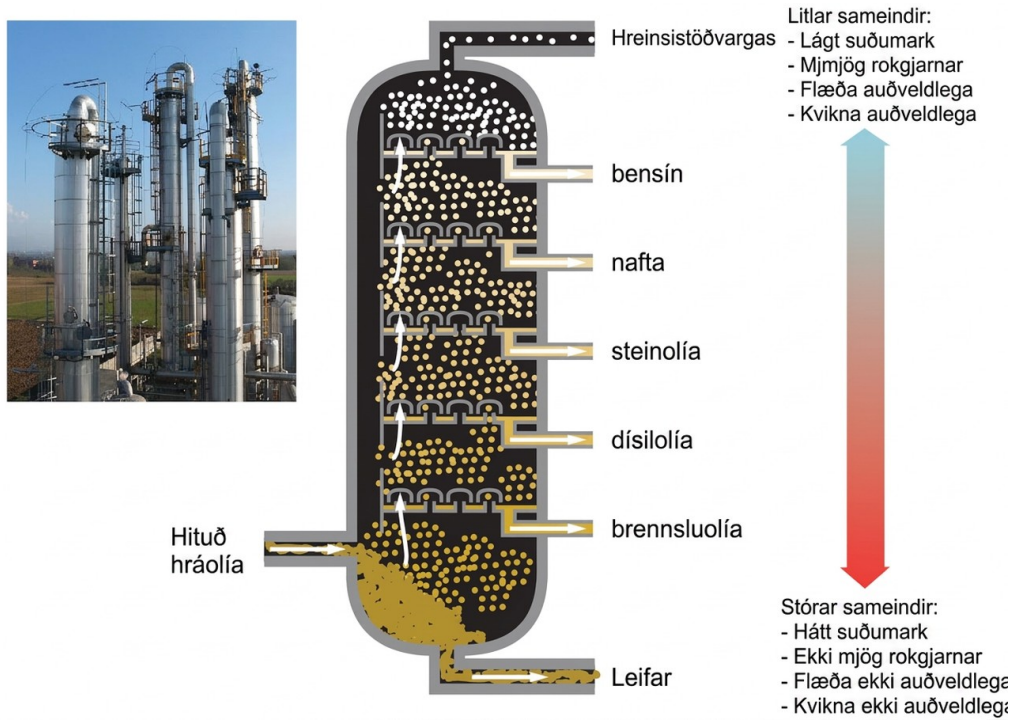
Hægt er að aðskilja lausnir, þar sem gufuþrýstingur efnaþáttanna er mjög mismunandi, með sértæku uppgufunarferli sem kallast eiming. Lítum á einfalt dæmi um blöndu tveggja rokgjarnra vökva, A og B, þar sem A er rokgjarnari vökvinn. Nota má lögmál Raoults til að sýna fram á að gufan yfir lausninni er auðguð af efnaþætti A. Það þýðir að mólbrot A í gufunni er hærra en mólbrot A í vökvanum (sjá æfingu 65 í lok kaflans). Með því að hita blönduna á viðeigandi hátt má láta efnaþátt A gufa upp, þéttast og safnast saman — og þannig aðskilja hann í raun frá efnaþætti B.

Eiming er mikið notuð bæði á rannsóknastofum og í iðnaði. Hún er notuð til að vinna jarðolíu, einangra gerjunarafurðir og hreinsa vatn. Dæmigerður búnaður til eimingar á rannsóknastofu er sýndur á mynd 11.19 .



Mynd 11.19 Dæmigerður eimingarbúnaður á rannsóknastofu er sýndur í (a) ljósmynd og (b) skýringarmynd af hlutum búnaðarins. (mynd a: breytt verk eftir "Rifleman82"/Wikimedia Commons; mynd b: breytt verk eftir "Slashme"/Wikimedia Commons)

Olíuhreinsistöðvar nota stórtæka þáttaeimingu til að aðskilja efnaþætti hráolíu. Hráolían er hituð upp í háan hita við botn hás eimingarturns, sem fær marga efnaþætti til að gufa upp og stíga upp eftir turninum. Þegar uppgufuðu efnaþættirnir ná nægilega köldum svæðum á uppleið sinni þéttast þeir og er safnað saman. Vökvarnir sem safnast eru einfaldari blöndur kolvetna og annarra jarðolíuefnasambanda sem hafa hentuga samsetningu fyrir ýmis not (t.d. dísileldsneyti, steinolíu, bensín), eins og sýnt er á mynd 11.20 .



Mynd 11.20 Hráolía er flókin blanda sem er aðskilin með stórtækri þáttaeimingu til að einangra ýmsar einfaldari blöndur.

Suðumarkshækkun

Eins og lýst er í kaflanum um vökva og föst efni er suðumark vökva það hitastig þar sem gufuþrýstingur hans er jafn umhverfisþrýstingi andrúmsloftsins. Þar sem gufuþrýstingur lausnar lækkar vegna tilvistar órokgjarnra leystra efna leiðir af líkum að suðumark lausnarinnar hækki að sama skapi. Gufuþrýstingur eykst með hitastigi og því þarf lausn hærra hitastig en hreinn leysir til að ná tilteknum gufuþrýstingi, þar með talið þeim sem jafngildir þrýstingi andrúmsloftsins umhverfis. Sú hækkun á suðumarki sem sést þegar órokgjarnt efni er leyst upp í leysi, ΔT_b, kallast suðumarkshækkun og er í beinu hlutfalli við mólalstyrk leystu efnanna:

$$\Delta T_b = K_b m$$

þar sem K_b er fasti suðumarkshækkunar, eða ebullíóskópíski fastinn, og m er mólalstyrkur allra leystra efna.

Fastar suðumarkshækkunar eru einkennandi eiginleikar sem ráðast af því hvaða leysir á í hlut. Gildi á K_b fyrir nokkra leysa eru skráð í töflu 11.2.

Fastar suðumarkshækkunar og frostmarkslækkunar fyrir nokkra leysa

Tafla 11.2

Leysir	Suðumark (°C við 1 atm)	K_b (°C m^{-1})	Frostmark (°C við 1 atm)	K_f (°C m^{-1})
vatn	100.0	0.512	0.0	1.86
vetnisasetat (ísediksýra)	118.1	3.07	16.6	3.9
bensen	80.1	2.53	5.5	5.12
klóróform	61.26	3.63	−63.5	4.68
nítróbensen	210.9	5.24	5.67	8.1

Að hve miklu leyti gufuþrýstingur leysis lækkar og suðumark hækkar ræðst af heildarfjölda leystra agna í tilteknu magni leysis, en ekki af massa, stærð eða efnafræðilegum eiginleikum agnanna. Vatnslausn með súkrósa (342 g/mól) sem er 1 m og vatnslausn með etýlenglýkóli (62 g/mól) sem er 1 m munu hafa sama suðumark þar sem hvor lausn inniheldur eitt mól af leystum ögnum (sameindum) á hvert kílógramm leysis.

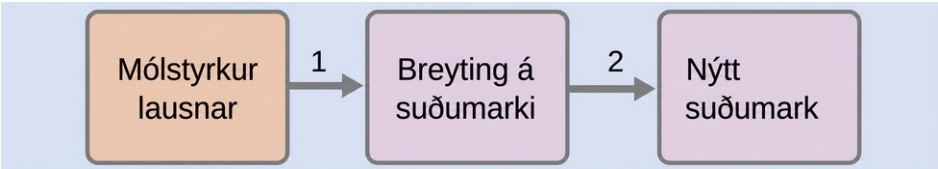
DÆMI

Útreikningur á suðumarki lausnar

Ef gert er ráð fyrir kjörhegðun lausnar, hvert er suðumark 0,33 m lausnar af órokgjörnu leystu efni í benseni?

Prófaðu þig

Notaðu jöfnuna sem tengir suðumarkshækkun við mólalstyrk leysta efnisins til að leysa þetta dæmi í tveimur skrefum.



1. Skref 1. Ákvarðaðu breytingu á frostmarki út frá mældu frostmarki og frostmarki hreins bensens (tafla 11.2).
   Skref 1. Reiknaðu breytinguna á suðumarki. ΔT_b = K_b m = 2,53 °C m⁻¹ × 0,33 m = 0,83 °C ΔT_b = K_b m = 2,53 °C m⁻¹ × 0,33 m = 0,83 °C

   $$\Delta T_b = K_b m = 2.53\,^\circ\mathrm{C}\,m^{-1} \times 0.33\,m = 0.83\,^\circ\mathrm{C}$$
2. Skref 2. Ákvarðaðu mólalstyrk út frá K_f, frostmarkslækkunarfastanum fyrir bensen (tafla 11.2), og ΔT_f.
   Skref 2. Bættu suðumarkshækkuninni við suðumark hreina leysisins.

$$\text{Boiling temperature} = 80.1\,^\circ\text{C} + 0.83\,^\circ\text{C} = 80.9\,^\circ\text{C}$$

Prófaðu þig

Gerum ráð fyrir að lausnin hagi sér sem kjörlausn. Hvert er þá suðumark frostlagarins sem lýst er í Dæmi 11.3?

SVAR:

109.2 °C

DÆMI

Suðumark joðlausnar

Finnið suðumark lausnar sem inniheldur 92,1 g af joði, I_2, í 800,0 g af klóróformi, $CHCl_3$, að því gefnu að joðið sé órokgjarnt og að lausnin sé kjörlausn.

Prófaðu þig

Hér að neðan er lýst fjögurra skrefa aðferð til að leysa þetta dæmi.



1. Skref 1. Breytið úr grömmum í mól af I_2 með því að nota mólmassa I_2 sem umreiknistuðul. Niðurstaða: 0,363 mól

2. Skref 2. Ákvarðaðu mólalstyrk lausnarinnar út frá fjölda móla leysta efnisins og massa leysiefnisins í kílógrömmum. Niðurstaða: 0,454 m

3. Skref 3. Notaðu beina hlutfallið milli breytingar á suðumarki og mólalstyrks til að ákvarða hversu mikið suðumarkið breytist. Niðurstaða: 1,65 °C

4. Skref 4. Ákvarðaðu nýja suðumarkið út frá suðumarki hreina leysisins og breytingunni. Niðurstaða: 62,91 °C Athugaðu hverja niðurstöðu sem sjálfsmat.

Prófaðu þig

Hvert er suðumark lausnar sem inniheldur 1,0 g af glýseríni, $C_3H_5(OH)_3$, í 47,8 g af vatni? Gerðu ráð fyrir að lausnin sé kjörlausn.

SVAR:

100.12 °C

Frostmarkslækkun

Lausnir frjósa við lægra hitastig en hreinir vökvar. Þetta fyrirbæri er nýtt við hálkuvarnir, þar sem salt (mynd 11.21), kalsíumklóríð eða þvagefni er notað til að bræða ís á vegum og gangstéttum, og þegar etýlenglýkól er notaður sem frostlögur í vatnskössum bifreiða. Sjór frýs við lægra hitastig en ferskvatn og því haldast Íshafið og Suðurhafið íslaus jafnvel þótt hitastigið fari niður fyrir 0 °C (sem og líkamsvökvar fiska og annarra kaldblóðugra sjávardýra sem lifa í þessum höfum).



Steinsalt (NaCl), kalsíumklóríð ($CaCl_2$) eða blanda af þessu tvennu er notuð til að bræða ís. (Ljósmynd: breytt verk eftir Eddie Welker)

Lækkun á frostmarki þunnrar lausnar miðað við hreinan leysi, ΔT_f, kallast frostmarkslækkun og er í beinu hlutfalli við mólalstyrk leysta efnisins

$$\Delta T_f = K_f m$$

þar sem m er mólalstyrkur leysta efnisins og K_f kallast frostmarkslækkunarfasti (eða krýóskópískur fasti). Rétt eins og suðumarkshækkunarfastar eru þetta einkennandi eiginleikar þar sem gildi þeirra byggjast á efnafræðilegu eðli leysisins. Gildi K_f fyrir nokkra leysa eru sýnd í töflu 11.2.

DÆMI

Útreikningur á frostmarki lausnar

Ef gert er ráð fyrir kjörhegðun lausnar, hvert er frostmark 0,33 m lausnar af órokgjörnum órafvaka í benseni sem lýst er í Dæmi 11.7?

Prófaðu þig

Notaðu jöfnuna sem tengir frostmarkslækkun við mólalstyrk leysta efnisins til að leysa þetta dæmi í tveimur skrefum.



1. Skref 1. Ákvarðaðu breytingu á frostmarki út frá mældu frostmarki og frostmarki hreins bensens (tafla 11.2).
   Skref 1. Reiknaðu breytinguna á frostmarki. $\Delta T_f = K_f\, m = 5{,}12\ °C\ m^{-1} \times 0{,}33\ m = 1{,}7\ °C$ $\Delta T_f = K_f\, m = 5{,}12\ °C\ m^{-1} \times 0{,}33\ m = 1{,}7\ °C$

   $$\Delta T_f = K_f\, m = 5.12\,°\mathrm{C}\,m^{-1} \times 0.33\,m = 1.7\,°\mathrm{C}$$
2. Skref 2. Ákvarðaðu mólalstyrk út frá K_f, frostmarkslækkunarfastanum fyrir bensen (tafla 11.2), og ΔT_f.
   Skref 2. Dragið mælda lækkun frostmarks frá frostmarki hreina leysisins.

   $$\text{Freezing Temperature} = 5.5\,°\mathrm{C} - 1.7\,°\mathrm{C} = 3.8\,°\mathrm{C}$$

Prófaðu þig

Ef gert er ráð fyrir kjörhegðun lausnar, hvert er frostmark 1,85 m lausnar af órokgjörnum órafvaka í nítróbenseni?

SVAR:

−9.3 °C

EFNAFRÆÐI Í DAGLEGU LÍFI

Fjöldaháðir eiginleikar og hálkuvörn

Natríumklóríð og hliðstæður þess í flokki 2, kalsíum- og magnesíumklóríð, eru oft notuð til að hálkuverja vegi og gangstéttir, því lausn af hvaða þessara salta sem er hefur lægra frostmark en 0 °C, sem er frostmark hreins vatns. Málmsölt úr flokki 2 eru oft blönduð við ódýrara og aðgengilegra natríumklóríð („steinsalt“) til notkunar á vegum. Þau eru yfirleitt aðeins minna tærandi en NaCl og valda meiri lækkun frostmarks, þar sem þau klofna og mynda þrjár agnir á hverja formúlueiningu í stað tveggja agna eins og natríumklóríð.

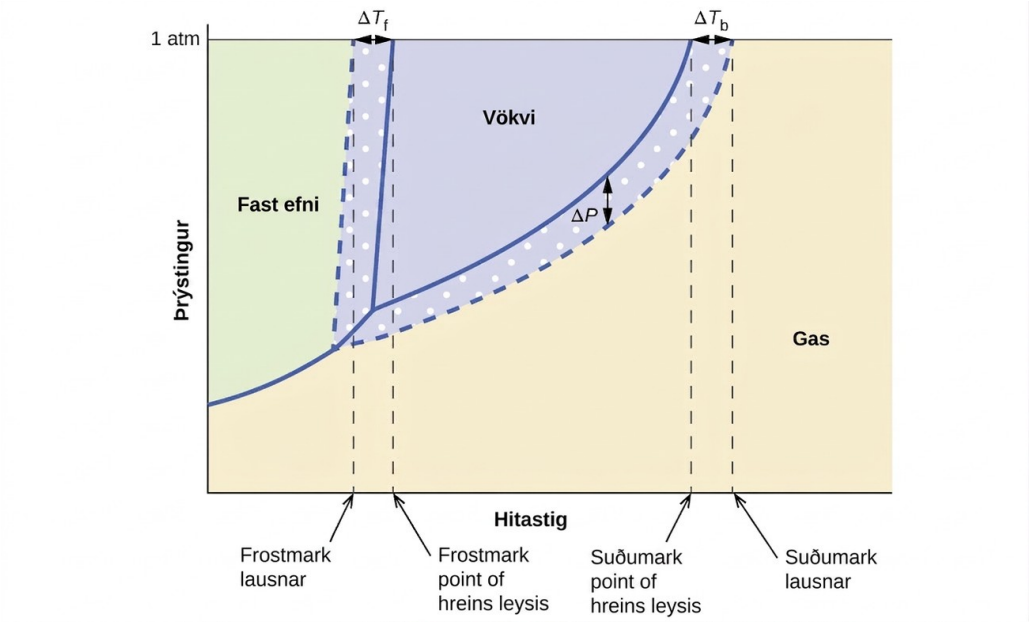
Þar sem þessi jónaefni flýta oft fyrir tæringu málma væri ekki skynsamlegt að nota þau í frostlög fyrir vatnskassa bíla eða til að afísa flugvélar fyrir flugtak. Í slíkum tilfellum eru samgild efnasambönd, eins og etýlen- eða própýlenglýkól, oft notuð. Glýkólin sem notuð eru í vatnskassavökva lækka ekki aðeins frostmark vökvans heldur hækka þau einnig suðumarkið, sem gerir vökvann gagnlegan bæði að vetri og sumri. Hituðum glýkólum er oft úðað á yfirborð flugvéla fyrir flugtak í slæmu veðri að vetrarlagi til að fjarlægja ís sem þegar hefur myndast og koma í veg fyrir frekari ísmyndun. Slík ísmyndun væri sérstaklega hættuleg ef hún ætti sér stað á stjórnflötum flugvélarinnar (mynd 11.22).



Mynd 11.22 Lækkun frostmarks er nýtt til að fjarlægja ís af (a) vegum og (b) stjórnflötum flugvéla.

Fasamynd fyrir lausn

Fjöldaháð áhrif á gufuþrýsting, suðumark og frostmark, sem lýst var í fyrri kafla, má draga saman á þægilegan hátt með því að bera saman fasamyndir fyrir hreinan vökva og lausn sem unnin er úr þeim vökva (mynd 11.23).



Mynd 11.23 Fasamyndir fyrir hreinan leysi (heilar línur) og lausn sem myndast við að leysa upp órokgjarnt leyst efni í leysinum (brotalínur).

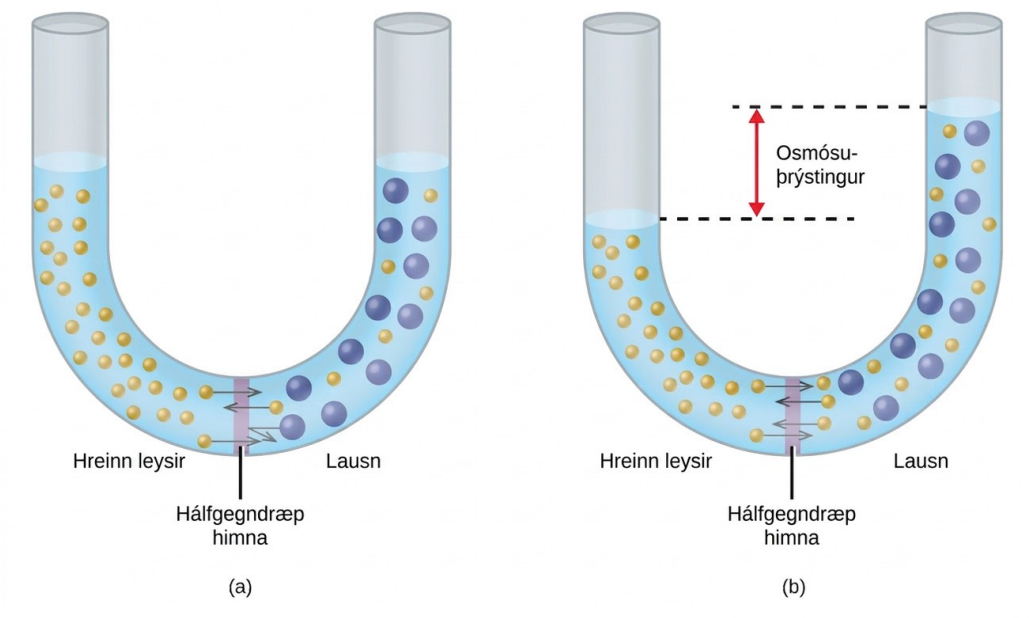
Vökva-gas-ferill lausnarinnar er neðan við samsvarandi feril hreina leysisins og sýnir gufuþrýstingslækkunina, ΔP, sem hlýst af leysingu órokgjarns leysts efnis. Þar af leiðandi mælist suðumark lausnarinnar við hærra hitastig en suðumark hreina leysisins við hvaða þrýsting sem er. Þetta endurspeglar suðumarkshækkunina, ΔT_b, sem fylgir tilvist órokgjarns leysts efnis. Fast efni-vökva-ferill lausnarinnar hliðrast til vinstri miðað við feril hreina leysisins og táknar frostmarkslækkunina, ΔT_f, sem fylgir myndun lausnarinnar. Að lokum má taka eftir því að fast efni-gas-ferlar leysisins og lausnarinnar eru nákvæmlega eins. Þetta á við um margar lausnir sem samanstanda af fljótandi leysi og órokgjörnu leystu efni.

Líkt og við uppgufun leysisins verður ekkert leyst efni eftir þegar slík lausn frýs; því eru efni í föstu formi og gasformi aðeins leysirinn.

Osmósa og osmósuþrýstingur lausna

Fjöldi náttúrulegra og gerviefna sýnir valgegndræpi, sem þýðir að aðeins sameindir eða jónir af ákveðinni stærð, lögun, skautun, hleðslu og svo framvegis geta farið í gegnum efnið. Líffræðilegar frumuhimnur eru glæsileg dæmi um valgegndræpi í náttúrunni, en skilunarslöngur sem notaðar eru til að fjarlægja efnaskiptaúrgang úr blóði eru einfaldara tæknilegt dæmi. Óháð því hvernig þessi efni eru framleidd kallast þau almennt hálfgegndræpar himnur.

Skoðum tækjabúnaðinn sem sýndur er á mynd 11.24, þar sem sýni af hreinum leysi og lausn eru aðskilin með himnu sem aðeins sameindir leysisins komast í gegnum. Sameindir leysisins munu flæða yfir himnuna í báðar áttir. Þar sem styrkur leysisins er meiri í hreina leysinum en í lausninni munu þessar sameindir flæða frá leysishlið himnunnar yfir á lausnarhliðina á meiri hraða en í hina áttina. Útkoman er nettóflutningur leysissameinda frá hreina leysinum yfir í lausnina. Flæðidrifinn flutningur leysissameinda í gegnum hálfgegndræpa himnu er ferli sem kallast osmósa.



Mynd 11.24 (a) Lausn og hreinn leysir eru upphaflega aðskilin með osmósuhimnu. (b) Nettóflutningur leysissameinda yfir í lausnina á sér stað þar til osmósuþrýstingur hennar veldur jöfnum flutningshraða í báðar áttir.

Þegar osmósa á sér stað í tækjabúnaði eins og þeim sem sýndur er á mynd 11.24 eykst rúmmál lausnarinnar þar sem hún þynnist út við uppsöfnun leysisins. Þetta veldur því að yfirborð lausnarinnar hækkar og eykur vökvaþrýsting hennar (vegna þunga lausnarsúlunnar í rörinu), sem leiðir til hraðari flutnings leysissameinda til baka yfir á hlið hreina leysisins. Þegar þrýstingurinn nær því gildi að flutningshraði leysisins til baka verður jafn hraða osmósunnar stöðvast heildarflutningur leysisins. Þessi þrýstingur kallast osmósuþrýstingur

(Π) lausnarinnar. Osmósuþrýstingur þunnrar lausnar tengist mólstyrk leysta efnisins, M, og algildu hitastigi, T, samkvæmt jöfnunni

$$\Pi = M\,R\,T$$

þar sem R er almenni gasfastinn.

DÆMI

Útreikningur á osmósuþrýstingi

Ef gert er ráð fyrir kjörhegðun lausnar, hver er osmósuþrýstingurinn (atm) í 0,30 M vatnslausn glúkósa sem notuð er til innrennslis í bláæð við líkamshita, 37 °C?

Prófaðu þig

Finnið osmósuþrýstinginn, Π, með því að nota jöfnuna Π = MRT, þar sem T er á Kelvin-kvarða (310 K) og gildi R er gefið upp í viðeigandi einingum (0,08206 L atm/mól K).

$$\begin{aligned}\Pi &= MRT \\ &= 0.30\ \text{mol/L} \times 0.08206\ \text{L atm/mol K} \times 310\ \text{K} \\ &= 7.6\ \text{atm}\end{aligned}$$

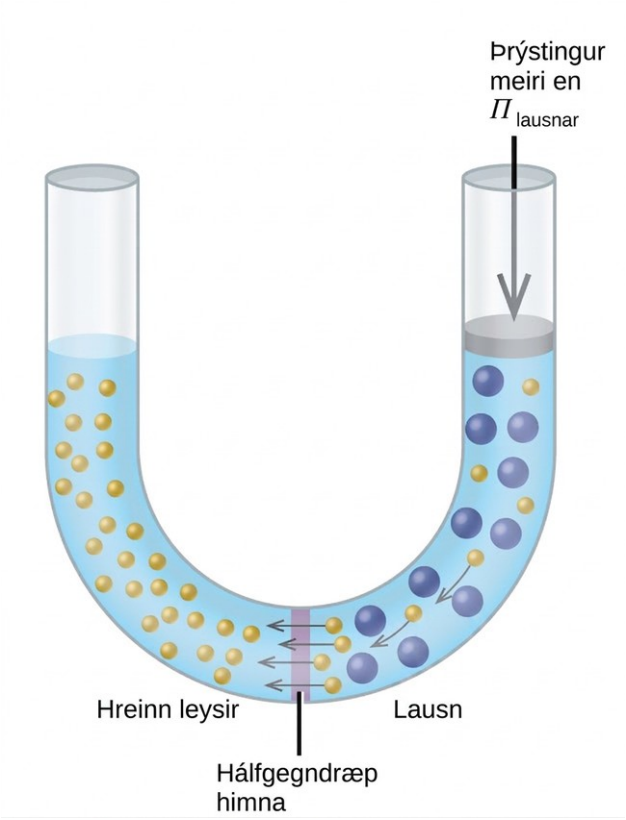
Prófaðu þig

Gerum ráð fyrir að lausnin hagi sér sem kjörlausn. Hver er osmósuþrýstingurinn (atm) í lausn sem hefur rúmmálið 0,750 L og inniheldur 5,0 g af metanóli, CH_3OH, í vatni við 37 °C?

SVAR:

5,3 atm

Ef lausn er sett í tæki eins og það sem sýnt er á mynd 11.25, og beitt er þrýstingi sem er meiri en osmósuþrýstingur lausnarinnar, snýst osmósan við. Þá þrýstast leysisameindir úr lausninni yfir í hreina leysinn. Þessi tækni, sem kallast öfug osmósa, er notuð til að afselta sjó í stórum stíl og í smærri stíl til að framleiða mjög hreint kranavatn til drykkjar.



Mynd 11.25 Ef beitt er þrýstingi sem er meiri en osmósuþrýstingur lausnar snýst osmósan við. Leysisameindum úr lausninni er þá þrýst yfir í hreina leysinn.

EFNAFRÆÐI Í DAGLEGU LÍFI

Vatnshreinsun með öfugri osmósu

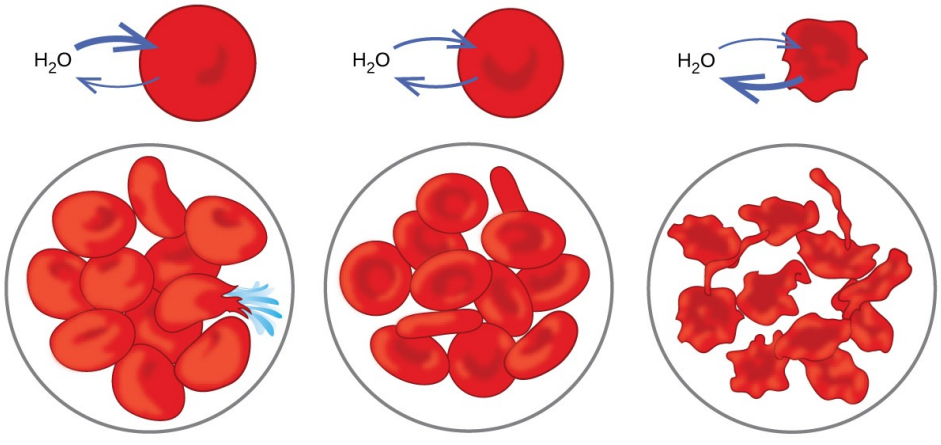
Í osmósu flyst vatn í gegnum hálfgegndræpa himnu úr daufari lausn yfir í sterkari lausn. Osmósuþrýstingur er sá þrýstingur sem þarf að beita á sterkari lausnina til að stöðva osmósuna. Ef meiri þrýstingi er beitt fer vatnið úr sterkari lausninni yfir í þá daufari (hreinni). Þetta kallast öfug osmósa. Öfug osmósa (RO) er notuð til að hreinsa vatn á margvíslegan hátt, allt frá afsöltunarstöðvum í strandborgum til vatnshreinsivéla í matvöruverslunum (mynd 11.26) og smærri heimilistækja. Með handknúinni dælu er hægt að nota lítil RO-tæki í þróunarlöndum, á hamfarasvæðum og í björgunarbátum. Herlið hafa yfir að ráða ýmsum rafstöðvarknúnum RO-tækjum sem hægt er að flytja með ökutækjum á afskekkta staði.



(a) (b)

Mynd 11.26 Hér sjást kerfi sem nýta öfuga osmósu til að hreinsa drykkjarvatn í (a) smáum og (b) stórum stíl. (mynd a: breytt verk eftir Jerry Kirkhart; mynd b: breytt verk eftir Willard J. Lathrop)

Dæmi um osmósu er víða að finna í líffræðilegum kerfum þar sem frumur eru umkringdar hálfgegndræpum himnum. Gulrætur og sellerí sem hafa orðið lin vegna vatnstaps geta orðið stökk á ný ef þau eru sett í vatn; vatn flæðir með osmósu inn í frumur gulrótarinnar eða sellerísins. Gúrka sem sett er í sterka saltlausn tapar vatni með osmósu og dregur í sig salt og verður þannig að súrsætri gúrku. Osmósa getur einnig haft áhrif á dýrafrumur. Styrkur leystra efna skiptir sérstaklega miklu máli þegar lausnum er dælt inn í líkamann. Leyst efni í frumuvökvum líkamans og blóðvökva veita þessum lausnum osmósuþrýsting sem er um það bil 7,7 atm. Lausnir sem dælt er inn í líkamann verða að hafa sama osmósuþrýsting og blóðvökvi, þ.e. þær eiga að vera jafnþrýstnar blóðvökvanum. Ef minna þéttri lausn, undirþrýstinni lausn, er dælt inn í nógu miklu magni til að þynna blóðvökvann flæðir vatn úr þynnta vökvanum inn í blóðfrumurnar með osmósu, sem veldur því að frumurnar þenjast út og springa. Þetta ferli kallast blóðlýsa. Þegar þéttari lausn, yfirþrýstinni lausn, er dælt inn tapa frumurnar vatni til hennar, skreppa saman og geta dáið í ferli sem kallast frumukrepping. Þessi áhrif eru sýnd á mynd 11.27.



(a) (b) (c)

Mynd 11.27 Himnur rauðra blóðkorna eru gegndræpar fyrir vatni og munu (a) þenjast út og hugsanlega springa í undirþrýstinni lausn; (b) halda eðlilegu rúmmáli og lögun í jafnþrýstinni lausn; og (c) skreppa saman og hugsanlega deyja í yfirþrýstinni lausn. (mynd a/b/c: breytingar á verki eftir „LadyofHats"/Wikimedia commons)

Ákvörðun mólmassa

Osmósuþrýstingur og breytingar á frostmarki, suðumarki og gufuþrýstingi eru í beinu hlutfalli við fjölda leystra einda í tilteknu magni af lausn. Þar af leiðandi gerir mæling á einum þessara eiginleika fyrir lausn, sem búin er til með þekktum massa leysts efnis, kleift að ákvarða mólmassa efnisins.

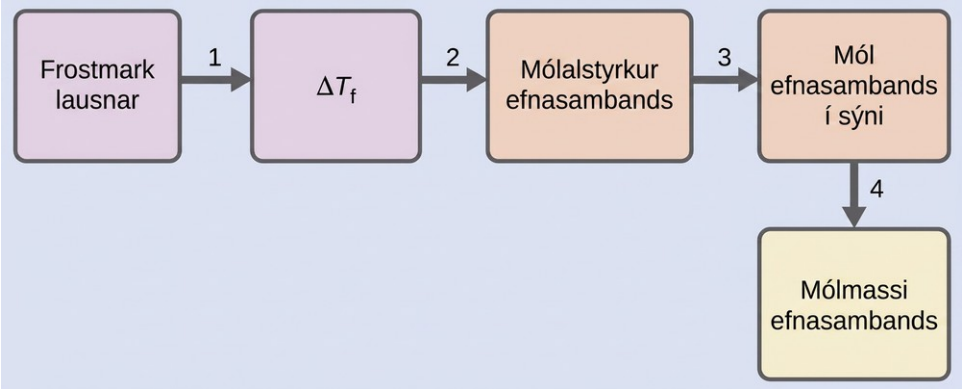
DÆMI

Ákvörðun mólmassa út frá frostmarkslækkun

Lausn með 4,00 g af órafvaka, leystum upp í 55,0 g af benseni, reynist frjósa við 2,32 °C. Hver er mólmassi þessa efnasambands, að því gefnu að lausnin hagi sér sem kjörlausn?

Prófaðu þig

Leystu þetta dæmi með því að fylgja eftirfarandi skrefum.



1. Skref 1. Ákvarðaðu breytingu á frostmarki út frá mældu frostmarki og frostmarki hreins bensens (tafla 11.2).
   Skref 1. Ákvarðaðu breytinguna á frostmarki út frá mældu frostmarki og frostmarki hreins bensens (tafla 11.2). ΔT_f = 5,5 °C − 2,32 °C = 3,2 °C ΔT_f = 5,5 °C − 2,32 °C = 3,2 °C

   $\Delta T_f = 5.5\,^\circ\mathrm{C} - 2.32\,^\circ\mathrm{C} = 3.2\,^\circ\mathrm{C}$
2. Skref 2. Ákvarðaðu mólalstyrk út frá K_f, frostmarkslækkunarfastanum fyrir bensen (tafla 11.2), og ΔT_f.
   Skref 2. Ákvarðaðu mólalstyrk út frá K_f, frostmarkslækkunarfastanum fyrir bensen (tafla 11.2), og ΔT_f.

$$\Delta T_f = K_f m$$

$$m = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{3.2\,^\circ\mathrm{C}}{5.12\,^\circ\mathrm{C}\,m^{-1}} = 0.63\,m$$

3. Skref 3. Ákvarðaðu fjölda móla af efnasambandinu í lausninni út frá mólalstyrk og massa leysisins sem notaður var við gerð lausnarinnar.

Mól leysts efnis = 0,63 mól leysts efnis 1,00 kg leysis × 0,0550 kg leysis = 0,035 mól
Mól leysts efnis = 0,63 mól leysts efnis 1,00 kg leysis × 0,0550 kg leysis = 0,035 mól

$$\text{Moles of solute} = \frac{0.63\,\text{mol solute}}{1.00\,\text{kg solvent}} \times 0.0550\,\text{kg solvent} = 0.035\,\text{mol}$$

4. Skref 4. Ákvarðaðu mólmassa út frá massa leysta efnisins og fjölda móla í þeim massa.
Mólmassi = 4,00 g 0,035 mól = 1,1 × 10² g/mól Mólmassi = 4,00 g 0,035 mól = 1,1 × 10² g/mól

$$\text{Molar mass} = \frac{4.00\,\text{g}}{0.035\,\text{mol}} = 1.1 \times 10^{2}\,\text{g/mol}$$

Prófaðu þig

Lausn sem inniheldur 35,7 g af órafvaka í 220,0 g af klóróformi hefur suðumarkið 64,5 °C. Hver er mólmassi þessa efnasambands, ef gert er ráð fyrir hegðun kjörlausnar?

SVAR:

1.8 × 10² g/mol

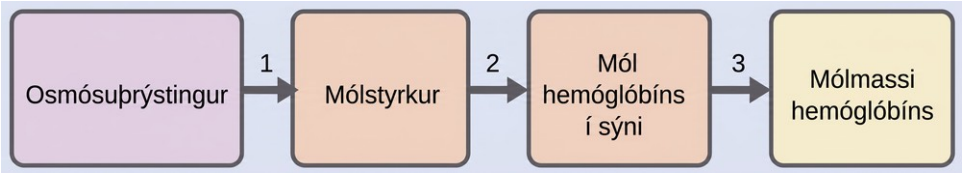
DÆMI

Ákvörðun mólmassa út frá osmósuþrýstingi

0,500 L sýni af vatnslausn sem inniheldur 10,0 g af blóðrauða hefur osmósuþrýstinginn 5,9 torr við 22 °C. Hver er mólmassi blóðrauða, ef gert er ráð fyrir hegðun kjörlausnar?

Prófaðu þig

Hér er ein röð skrefa sem hægt er að nota til að leysa dæmið:



1. Skref 1. Ákvarðaðu breytingu á frostmarki út frá mældu frostmarki og frostmarki hreins bensens (tafla 11.2).
Π = 5,9 torr × 1 atm 760 torr = 7,8 × 10⁻³ atm Π = MRT M = Π R T = 7,8 × 10⁻³ atm (0,08206 L atm/mól K) (295 K) = 3,2 × 10⁻⁴ M Π = 5,9 torr × 1 atm 760 torr = 7,8 × 10⁻³ atm Π = MRT M = Π R T = 7,8 × 10⁻³ atm (0,08206 L atm/mól K) (295 K) = 3,2 × 10⁻⁴ M

$$\Pi = \frac{5.9\,\text{torr} \times 1\,\text{atm}}{760\,\text{torr}} = 7.8 \times 10^{-3}\text{atm}$$

$$\Pi = MRT$$

$$M = \frac{\Pi}{RT} = \frac{7.8 \times 10^{-3}\,\text{atm}}{(0.08206\,\text{L atm/mol K})(295\,\text{K})} = 3.2 \times 10^{-4}\text{M}$$

2. Skref 2. Ákvarðaðu mólalstyrk út frá K_f, frostmarkslækkunarfastanum fyrir bensen (tafla 11.2), og ΔT_f.
   mól blóðrauða = 3,2 × 10⁻⁴ mól 1 L lausnar × 0,500 L lausnar = 1,6 × 10⁻⁴ mól mól blóðrauða = 3,2 × 10⁻⁴ mól 1 L lausnar × 0,500 L lausnar = 1,6 × 10⁻⁴ mól

   $$\text{moles of hemoglobin} = \frac{3.2 \times 10^{-4}\,\text{mol}}{1\,\text{L solution}} \times 0.500\,\text{L solution} = 1.6 \times 10^{-4}\,\text{mol}$$

3. Skref 3. Ákvarðaðu fjölda móla af efnasambandinu í lausninni út frá mólalstyrk og massa leysisins sem notaður var við gerð lausnarinnar.
   mólmassi = 10,0 g 1,6 × 10⁻⁴ mól = 6,2 × 10⁴ g/mól mólmassi = 10,0 g 1,6 × 10⁻⁴ mól = 6,2 × 10⁴ g/mól

   $$\text{molar mass} = \frac{10.0\,\text{g}}{1.6 \times 10^{-4}\,\text{mol}} = 6.2 \times 10^{4}\,\text{g/mol}$$

Prófaðu þig

Að því gefnu að lausnin hagi sér sem kjörlausn, hver er mólmassi próteins ef lausn sem inniheldur 0,02 g af próteininu í 25,0 mL af lausn hefur osmósuþrýstinginn 0,56 torr við 25 °C?

SVAR:

3×10^4 g/mol

Fjöldaháðir eiginleikar rafvaka

Eins og áður hefur komið fram í þessum kafla ráðast fjöldaháðir eiginleikar lausnar eingöngu af fjölda leystra einda, ekki því hvaða efni er um að ræða. Styrkurinn í jöfnum fyrir ýmsa fjöldaháða eiginleika (frostmarkslækkun, suðumarkshækkun og osmósuþrýsting) vísar til allra leystra einda í lausninni. Í þeim lausnum sem hafa verið til umfjöllunar hingað til í þessum kafla hafa leystu efnin verið órafvakar sem leysast upp án þess að sundrast eða gangast undir önnur ferli. Hver sameind sem leysist upp gefur þá eina leysta eind. Leysing rafvaka er hins vegar ekki jafn einföld, eins og sést í tveimur algengum dæmum hér á eftir:

dissociation	$\text{NaCl(s)} \longrightarrow \text{Na}^+\text{(aq)} + \text{Cl}^-\text{(aq)}$
ionization	$\text{HCl(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \longrightarrow \text{Cl}^-\text{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+\text{(aq)}$

Ef við skoðum fyrra dæmið og gerum ráð fyrir fullkominni sundrun, inniheldur 1,0 m vatnslausn af NaCl 2,0 mól jóna (1,0 mól Na^+ og 1,0 mól Cl^-) í hverju kílógrammi af vatni, og búast má við að frostmarkslækkun hennar sé

$$\Delta T_f = 2.0\,\text{mol ions/kg water} \times 1.86\,^\circ\text{C kg water/mol ion} = 3.7\,^\circ\text{C}.$$

Þegar þessi lausn er hins vegar útbúin og frostmarkslækkun hennar mæld, fæst gildið 3,4 °C. Svipað ósamræmi sést hjá öðrum jónaefnum, og munurinn á mældum og væntanlegum gildum fjöldaháðra eiginleika verður yfirleitt meiri eftir því sem styrkur leysta efnisins eykst. Þessar athuganir benda til þess að jónir natríumklóríðs (og annarra sterkra rafvaka) séu ekki að fullu klofnar í lausn.

Til að taka tillit til þessa og forðast þær skekkjur sem fylgja þeirri forsendu að efnið klofni að fullu, er notuð tilraunamæld stærð sem nefnd er eftir þýska efnafræðingnum og Nóbelsverðlaunahafanum Jacobus Henricus van't Hoff. Van't Hoff-stuðullinn (i) skilgreinist sem hlutfallið milli fjölda einda í lausn og fjölda leystra formúlueininga:

$$i = \frac{\text{moles of particles in solution}}{\text{moles of formula units dissolved}}$$

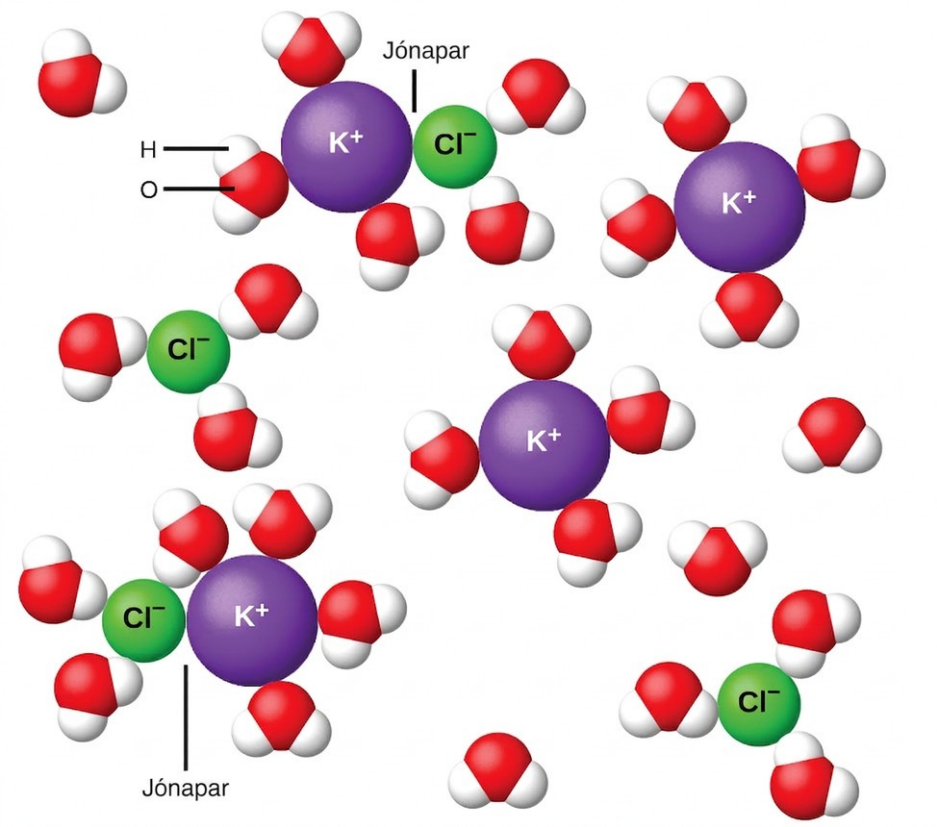
Gildi fyrir mælda van't Hoff-stuðla nokkurra leystra efna, ásamt spáðum gildum miðað við fullkomna klofnun, eru sýnd í töflu 11.3.

Spáðir og mældir van't Hoff-stuðlar fyrir nokkrar 0.050 m vatnslausnir

Formúlueining	Flokkun	Eindir sem myndast við leysingu	*i (spáð)*	*i (mælt)*
$C_{12}H_{22}O_{11}$ (sucrose)	Órafvaki	$C_{12}H_{22}O_{11}$	1	1.0
NaCl	Sterkur rafvaki	Na^+, Cl^-	2	1.9
HCl	Sterkur rafvaki (sýra)	H_3O^+, Cl^-	2	1.9
$MgSO_4$	Sterkur rafvaki	Mg^{2+}, SO_4^{2-},	2	1.3
$MgCl_2$	Sterkur rafvaki	Mg^{2+}, $2Cl^-$	3	2.7
$FeCl_3$	Sterkur rafvaki	Fe^{3+}, $3Cl^-$	4	3.4

Leystu þetta dæmi með því að fylgja eftirfarandi skrefum.

Árið 1923 settu efnafræðingarnir Peter Debye og Erich Hückel fram kenningu til að skýra sýnilega ófullkomna jónun sterkra rafvaka. Þeir lögðu til að þótt aðdráttarafl milli jóna í vatnslausn minnki mjög vegna leysihjúpunar jónanna og einangrandi áhrifa skautaða leysisins, hverfi það ekki alveg. Eftirstandandi aðdráttarafl kemur í veg fyrir að jónirnar hagi sér sem fullkomlega sjálfstæðar agnir (mynd 11.28). Í sumum tilfellum geta jákvæð og neikvæð jón jafnvel snertst og myndað leystan hóp sem kallast jónapar. Þannig er virkni, eða virkur styrkur, hverrar tiltekinnar jónategundar minni en raunverulegur styrkur gefur til kynna. Jónirnar fjarlægjast hver aðra meira eftir því sem lausnin verður þynnri, og eftirstandandi aðdráttarafl milli jóna verður sífellt minna. Í afar þunnum lausnum eru virkir styrkir jónanna (virkni þeirra) því nánast jafnir raunverulegum styrk. Athugið að van't Hoff-stuðlarnir fyrir rafvakana í töflu 11.3 eru fyrir 0,05 m lausnir; við þann styrk er gildi i fyrir NaCl 1,9, en kjörgildið er 2.



Mynd 11.28 Klofning jónasambanda í vatni er ekki alltaf fullkomin vegna myndunar jónapara.

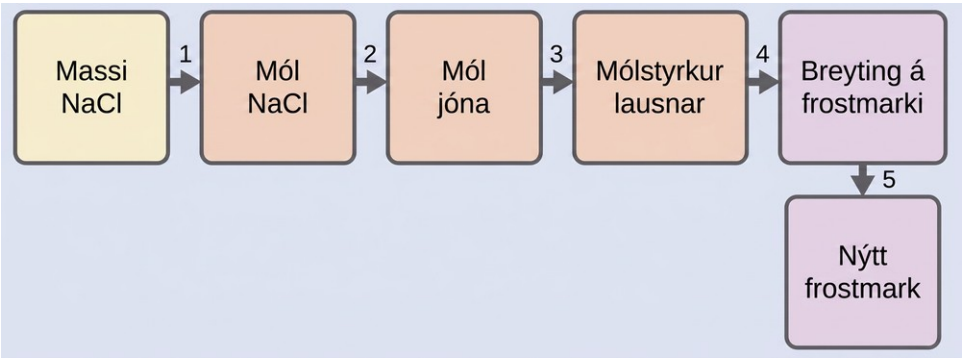
DÆMI

Frostmark lausnar rafvaka

Styrkur jóna í sjó er um það bil sá sami og í lausn sem inniheldur 4,2 g af NaCl leyst upp í 125 g af vatni. Notaðu þessar upplýsingar og spáða gildið fyrir van't Hoff-stuðulinn (tafla 11.3) til að ákvarða frostmark lausnarinnar (gerðu ráð fyrir að lausnin hagi sér sem kjörlausn).

Prófaðu þig

Leystu þetta dæmi með því að fylgja eftirfarandi skrefum.



1. Skref 1. Breyttu úr grömmum í mól af NaCl með því að nota mólmassa NaCl sem umreiknistuðul. Niðurstaða: 0,072 mól NaCl

2. Skref 2. Ákvarðaðu fjölda móla af jónum í lausninni með því að nota fjölda móla af jónum í 1 móli af NaCl sem umreiknistuðul (2 mól jóna/1 mól NaCl). Niðurstaða: 0,14 mól af jónum

3. Skref 3. Ákvarðaðu mólalstyrk jónanna í lausninni út frá fjölda móla af jónum og massa leysisins í kílógrömmum. Niðurstaða: 1,2 m

4. Skref 4. Notaðu beina hlutfallið milli breytingar á frostmarki og mólalstyrks til að ákvarða hversu mikið frostmarkið breytist. Niðurstaða: 2,1 °C

5. Skref 5. Ákvarðaðu nýja frostmarkið út frá frostmarki hreina leysisins og breytingunni. Niðurstaða: −2,1 °C. Farðu yfir hverja niðurstöðu sem sjálfsmat. Gættu þess að forðast námundunarskekkjur með því að halda aukastöfum í niðurstöðu hvers skrefs þegar reiknað er út næsta skref.

Prófaðu þig

Gerum ráð fyrir fullkominni sundrun og kjörhegðun lausnar. Reiknaðu frostmark lausnar sem inniheldur 0,724 g af $CaCl_2$ í 175 g af vatni.

SVAR:

−0.208 °C

11.5 Kvoður

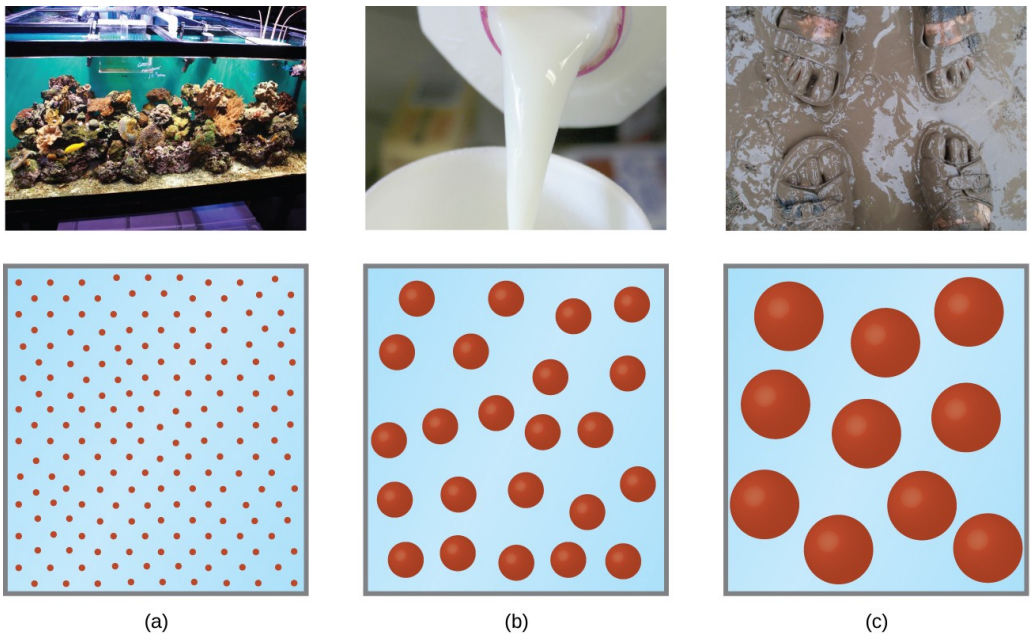
NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- lýsa samsetningu og eiginleikum kvoðudreifinga
- telja upp og útskýra nokkrar tæknilegar notkanir á kvoðum

Sem barn gætir þú hafa búið til sviflausnir, til dæmis blöndur úr drullu og vatni, hveiti og vatni eða sviflausn fastra litarefna í vatni, svokallaða tempera-liti. Slíkar sviflausnir eru misleitar blöndur með tiltölulega stórum ögnum sem eru sýnilegar eða sjást með stækkunargleri. Þær eru skýjaðar og svifagnirnar setjast til botns eftir blöndun. Lausn er hins vegar einsleit blanda þar sem ekkert botnfall myndast og leystu efnin eru sameindir eða jónir. Lausnir hegða sér því allt öðruvísi en sviflausnir. Lausn getur verið lituð en er gegnsæ; sameindirnar eða jónirnar eru ósýnilegar og setjast ekki til botns þegar lausnin stendur.

Annar flokkur blandna, kvoður eða kvoðudreifingar, hefur eiginleika sem eru mitt á milli eiginleika sviflausna og lausna (mynd 11.29). Agnirnar í kvoðu eru stærri en flestar einfaldar sameindir, en nógu litlar til að setjast ekki til botns þegar kvoðan stendur.



Mynd 11.29 (a) Lausn er einsleit blanda sem virðist tær, eins og saltvatnið í þessu fiskabúri. (b) Í kvoðu, eins og mjólk, eru agnirnar mun stærri en haldast dreifðar og setjast ekki til botns. (c) Sviflausn, eins og drulla, er misleit blanda svifagna sem virðist skýjuð og þar sem agnirnar geta sest til botns. (ljósmynd a: breytt verk eftir Adam Wimsatt; ljósmynd b: breytt verk eftir Melissa Wiese; ljósmynd c: breytt verk eftir Peter Burgess)

Agnirnar í kvoðu eru nógu stórar til að dreifa ljósi, fyrirbæri sem kallast Tyndall-áhrifin. Þetta getur gert kvoðublöndur skýjaðar eða ógagnsæjar, eins og leitarljósgeislarnir sem sýndir eru á mynd 11.30. Ský eru kvoðublöndur. Þau samanstanda af vatnsdropum sem eru mun stærri en sameindir, en eru þó nógu litlir til að þeir setjast ekki til botns.



Mynd 11.30 Geislar leitarljósa verða sýnilegir þegar ljós dreifist á ögnum af kvoðustærð í loftinu (þoku, reyk o.s.frv.). (mynd: „Bahman“/Wikimedia Commons)

Hugtakið „kvoða“ — úr grísku orðunum kolla, sem þýðir „lím“, og eidos, sem þýðir „líkt“ — notaði Thomas Graham fyrst árið 1861 til að flokka blöndur á borð við sterkju í vatni og gelatín. Margar kvoðuagnir eru samsafn hundruða eða þúsunda sameinda, en aðrar (eins og prótein og fjölliðusameindir) samanstanda af einni, afar stórri sameind. Prótein og gervifjölliðusameindir sem mynda kvoður geta haft mólmassa sem spannar allt frá nokkrum þúsundum upp í margar milljónir atómmassaeininga.

Rétt eins og efnisþættir lausnar eru nefndir „leyst efni“ og „leysir“ eru efnisþættir kvoðu flokkaðir eftir hlutfallslegu magni þeirra. Agnahlutinn, sem yfirleitt er í minna magni, kallast dreififasi, en efnið eða lausnin sem agnirnar dreifast í kallast dreifimiðill. Kvoður geta falið í sér nánast hvaða samsetningu eðlisástanda sem er (gas í vökva, vökvi í föstu efni, fast efni í gasi o.s.frv.), eins og sýnt er með dæmum um kvoðukerfi í töflu 11.4.

Dæmi um kvoðukerfi

Tafla 11.4

Dreififasi	Dreifimiðill	Algeng dæmi	Heiti
fast efni	lofttegund	reykur, ryk	—
fast efni	vökvi	sterkja í vatni, sumt blek, málning, magnesíumjólk	sól
fast efni	fast efni	sumir litaðir gimsteinar, sumar málmblöndur	—
vökvi	lofttegund	ský, þoka, mistur, úði	úði
vökvi	vökvi	mjólk, majónes, smjör	fleyti
vökvi	fast efni	jellies, gels, pearl, opal (H_2O in SiO_2)	hlaup
lofttegund	vökvi	froður, þeyttur rjómi, þeyttar eggjahvítur	froða
lofttegund	fast efni	vikur, flotsápur	—

Gerð kvoðukerfa

Kvoður eru búnar til með því að framleiða agnir af kvoðustærð og dreifa þeim um dreifimiðil. Agnir af kvoðustærð myndast með tveimur aðferðum:

1. Dreifiaðferðir: stærri agnir eru brotnar niður. Til dæmis eru litarefni í málningu framleidd með því að dreifa stórum ögnum með mölun í sérstökum kvörnum.
2. Þéttiaðferðir: vöxtur úr smærri einingum, svo sem sameindum eða jónum. Til dæmis myndast ský þegar vatnssameindir þéttast og mynda mjög litla dropa.

Nokkur föst efni dreifast sjálfkrafa og mynda kvoðukerfi þegar þau komast í snertingu við vatn. Gelatín, lím, sterkja og þurrkað mjólkurduft hegða sér á þennan hátt. Agnirnar eru þegar af kvoðustærð; vatnið dreifir þeim einfaldlega. Mjólkurduftsagnir af kvoðustærð eru framleiddar með úðaþurrkun mjólkur. Sumir úðarar framleiða kvoðudreifingu vökva í lofti.

Fleyti má búa til með því að hrista saman eða blanda tvo óblandanlega vökva. Við það brotnar annar vökvinn niður í dropa af kvoðustærð sem dreifast um hinn vökvann. Erfitt getur verið að hreinsa olíuleka í sjó, meðal annars vegna þess að öldugangur getur valdið því að olía og vatn mynda fleyti. Í mörgum fleytum hefur dreifði fasinn þó tilhneigingu til að renna saman, mynda stóra dropa og skiljast að. Þess vegna eru fleyti venjulega stöðguð með fleytiefni, efni sem hindrar að dreifði vökvinn renni saman. Til dæmis gerir lítið magn af sápu fleyti af steinolíu í vatni stöðugt. Mjólk er fleyti af smjörfitu í vatni þar sem próteinið kaseín þjónar sem fleytiefni. Majónes er fleyti af olíu í ediki þar sem efni í eggjarauðu virka sem fleytiefni.

Þéttiaðferðir mynda kvoðuagnir með samsöfnun sameinda eða jóna. Ef agnirnar stækka út fyrir stærðarmörk kvoðu, myndast dropar eða botnfall og ekkert kvoðukerfi verður til. Ský

myndast þegar vatnssameindir safnast saman og mynda agnir af kvoðustærð. Ef þessar vatnsagnir renna saman og mynda nægilega stóra vatnsdropa af fljótandi vatni eða kristalla af föstu vatni, falla þær úr lofti sem rigning, slydda eða snjór. Margar þéttiaðferðir fela í sér efnahvörf. Hægt er að búa til rauða kvoðudreifingu járn(III)hýdroxíðs með því að blanda þéttri lausn af járn(III)klóríði við heitt vatn:

$$Fe^{3+}(aq) + 3\,Cl^{-}(aq) + 6\,H_2O(l) \rightarrow Fe(OH)_3(s) + H_3O^{+}(aq) + 3\,Cl^{-}(aq).$$

Kvoðukennd gullsól myndast við afoxun mjög þunnrar lausnar af gull(III)klóríði með afoxara á borð við formaldehýði, tin(II)klóríð eða járn(II)súlfat:

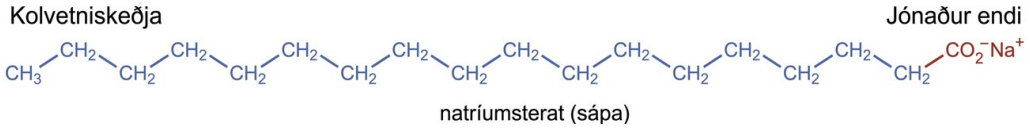
$$Au^{3+} + 3\,e^{-} \rightarrow Au$$

Sum gullsól sem útbúin voru árið 1857 eru enn óskemmd (agnirnar hafa ekki runnið saman og fallið til botns), sem sýnir fram á langtímastöðugleika margra kvoða.

Sápur og hreinsiefni

Landnemar bjuggu til sápu með því að sjóða fitu ásamt sterkri basalausn sem gerð var með því að skola kalíumkarbónat, K_2CO_3, úr viðarösku með heitu vatni. Dýrafita inniheldur pólýestera fitusýra, það er langra karboxýlsýra. Þegar dýrafita er meðhöndluð með basa á borð við kalíumkarbónat eða natríumhýdroxíð myndast glýseról og sölt fitusýra eins og palmitínsýru, olíusýru og sterínsýru. Sölt fitusýra kallast sápur. Natríumsalt sterínsýru, natríumsterat, hefur formúluna $C_{17}H_{35}CO_2Na$ og inniheldur óhlaðna, óskautaða kolvetniskeðju, $C_{17}H_{35}$-eininguna, og jónaðan karboxýlathóp, CO_2^--einginguna (mynd 11.31).

CO_2^-

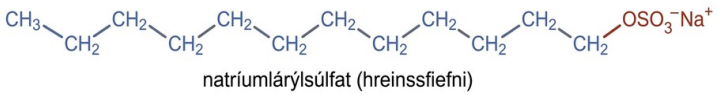


Mynd 11.31 Sápur innihalda óskautaðan kolvetnisenda (blár) og jónaðan enda (rauður). Jónaði endinn er karboxýlathópur. Lengd kolvetnisendans getur verið breytileg milli sáputegunda.

Hreinsiefni (sápulíki) innihalda einnig óskautaðar kolvetniskeðjur, eins og $C_{12}H_{25}$-, og jónaðan hóp, eins og súlfat, OSO_3^-, eða súlfónat, SO_3^- (mynd 11.32). Sápur mynda óleysanleg kalsíum- og magnesíumsambönd í hörðu vatni. Hreinsiefni mynda hins vegar vatnsleysanleg efni, sem er ótvíræður kostur þeirra.

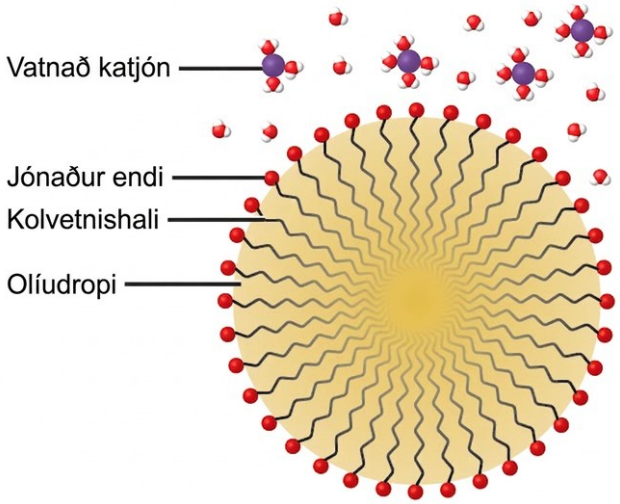
OSO_3^-,

SO_3^-



Mynd 11.32 Hreinsiefni innihalda óskautaðan kolvetnisenda (blár) og jónaðan enda (rauður). Jónaði endinn getur ýmist verið súlfat eða súlfónat. Lengd kolvetnisendans getur verið breytileg milli hreinsiefna.

Hreinsivirkni sápu og hreinsiefna má skýra með byggingu sameindanna sem eiga í hlut. Kolvetnisendinn (óskautaður) á sápu- eða hreinsiefnasameind leysist upp í, eða dregst að, óskautuðum efnum eins og olíu, fitu eða óhreinindaögnum. Jónaði endinn dregst að vatni (skautað), eins og sýnt er á mynd 11.33. Þar af leiðandi raða sápu- eða hreinsiefnasameindirnar sér á skilflötinn milli óhreinindaagnanna og vatnsins þannig að þær virka sem nokkurs konar brú milli tveggja ólíkra tegunda efnis, óskautaðs og skautaðs. Sameindir sem þessar kallast tvísæknar þar sem þær hafa bæði vatnsfælinn hluta og vatnssækinn hluta. Fyrir vikið svífa óhreinindaagnirnar sem kvoðuagnir og auðvelt er að skola þeim burt.



Mynd 11.33 Þetta skýringarmyndarþversnið af fleyttum olíudropa í vatni sýnir hvernig sápa eða hreinsiefni virkar sem fleytiefni.

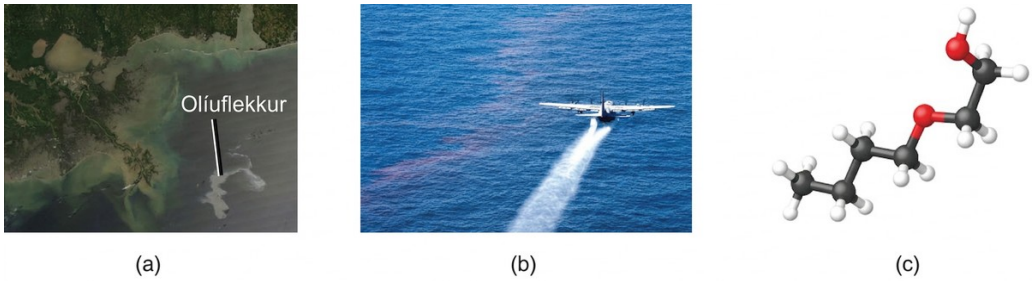
EFNAFRÆÐI Í DAGLEGU LÍFI

Olíulekinn úr Deepwater Horizon

Sprengingin í olíuborpallinum Deepwater Horizon þann 20. apríl 2010 í Mexíkóflóa nærri Mississippi hratt af stað stærsta olíuleka í sjó í sögu olíuiðnaðarins. Á þeim 87 dögum sem fylgdu í kjölfar sprengingarinnar runnu áætlaðar 4,9 milljónir tunna (210 milljónir gallona) af olíu úr skemmdu borholunni á 5.000 feta dýpi. Loks var tilkynnt að holan hefði verið innsigluð þann 19. september 2010.

Hráolía blandast ekki vatni og hefur minni eðlismassa, þannig að olían sem lak út flaut upp á yfirborðið. Fljótandi olíugirðingar, hreinsiskip og stýrðir brunar voru notuð til að fjarlægja olíu af yfirborði vatnsins til að vernda strendur og votlendi við Mexíkóflóa. Auk þess að

fjarlægja olíuna var reynt að draga úr umhverfisáhrifum hennar með því að gera hana „leysanlega“ í víðum skilningi orðsins. Markmiðið var að dreifa olíunni í hinu mikla rúmmáli sjávar þannig að styrkur hennar yrði vonandi hættuminni. Við þessa aðferð voru notaðar 1,84 milljónir gallona af olíudreifiefninu Corexit 9527. Mestu af því var dælt neðansjávar við lekann, en smærri skömmtum var úðað yfir olíuflekkinn. Corexit 9527 inniheldur 2-bútoxýetanól ($C_6H_{14}O_2$), sem er tvísækin sameind. Skautaðir og óskautaðir endar hennar nýtast til að fleyta olíu í smáa dropa, sem eykur yfirborðsflatarmál olíunnar og auðveldar sjávarbakteríum að brjóta hana niður (mynd 11.34). Þótt þessi aðferð dragi úr mörgum bráðum hættum sem mikil olía skapar vistkerfum sjávar og stranda, getur hún haft langtímaáhrif vegna þess að flókin og mögulega eitruð efni úr jarðolíu dreifast um sjávarvistkerfið.



Mynd 11.34 (a) Þessi gervihnattamynd frá NASA sýnir olíuflekkinn frá Deepwater Horizon lekanum. (b) Flugvél bandaríska flughersins úðar Corexit, sem er dreifiefni. (c) Hér sést sameindabygging 2-bútoxýetanóls. (mynd a: breytt verk eftir „NASA, FT2, demis.nl“/Wikimedia Commons; mynd b: breytt verk eftir „NASA/MODIS Rapid Response Team“/Wikimedia Commons)

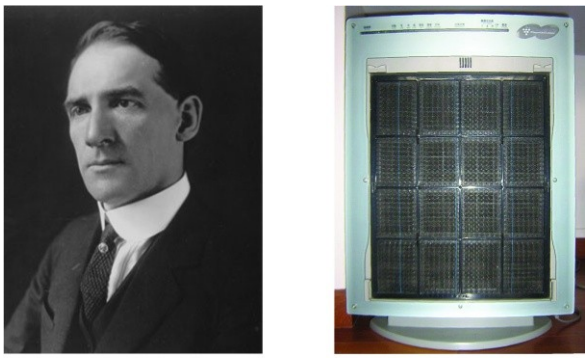
Rafmagnseiginleikar kvoðuagna

Dreifðar kvoðuagnir eru oft rafhlaðnar. Kvoðuögn úr járn(III)hýdroxíði inniheldur til dæmis ekki nógu margar hýdroxíðjónir til að vega nákvæmlega upp á móti jákvæðu hleðslunum á járn(III)jónunum. Þannig ber hver einstök kvoðuögn jákvæða hleðslu og kvoðudreifingin samanstendur af hlöðnum kvoðuögnum og nokkrum frjálsum hýdroxíðjónum sem halda dreifingunni rafhlutlausri. Flestar kvoður úr málmhýdroxíðum hafa jákvæða hleðslu, en flestir málmar og málmsúlfíð mynda neikvætt hlaðnar kvoðudreifingar. Allar kvoðuagnir í sama kerfi hafa hleðslu með sama formerki. Þetta hjálpar til við að halda þeim dreifðum þar sem agnir með sömu hleðslu hrinda hver annarri frá sér.

Hægt er að nýta hleðslu sumra kvoðuagna til að fjarlægja þær úr ýmsum blöndum. Til dæmis eru agnirnar sem mynda reyk oft dreifðar sem kvoða og eru rafhlaðnar. Bandaríski efnafræðingurinn Frederick Cottrell þróaði aðferð til að fjarlægja þessar agnir. Hlöðnu agnirnar dragast að rafskautum með hárri hleðslu, þar sem þær afhlaðast og falla út sem ryk (mynd 11.36). Þetta er ein af mikilvægu aðferðunum sem notaðar eru til að hreinsa reyk frá ýmsum iðnaðarferlum. Ferlið er einnig mikilvægt við endurheimt verðmætra efna úr reyk og reykháfsryki frá bræðslum, ofnum og brennsluofnum. Einnig eru til svipaðar rafstöðusíur sem hannaðar eru til heimilisnota til að bæta loftgæði innandyra.

SVIPMYND AF EFNAFRÆÐINGI

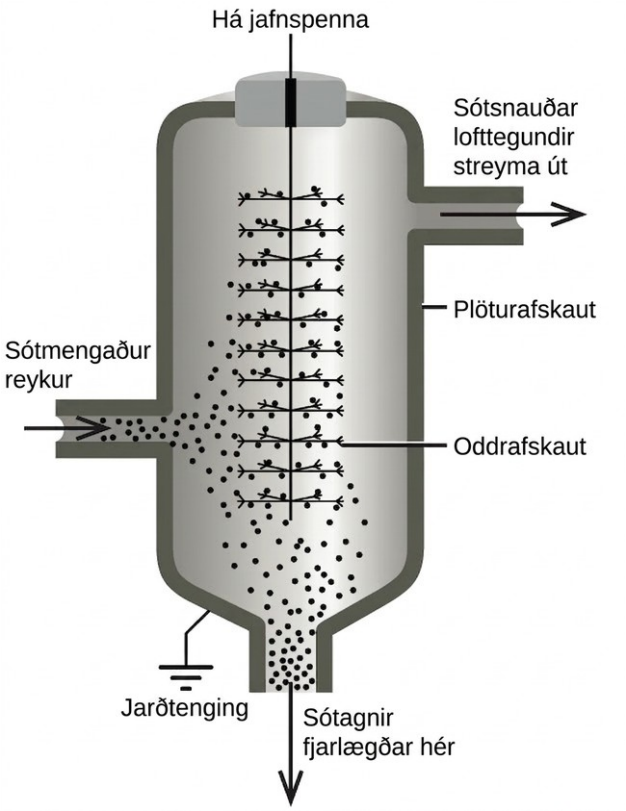
Frederick Gardner Cottrell



(a) (b)

Mynd 11.35 (a) Frederick Cottrell þróaði (b) rafstöðusíuna, tæki sem hannað er til að draga úr loftmengun með því að fjarlægja kvoðuagnir úr lofti. (mynd b: breytt verk eftir „SpLot“/Wikimedia Commons)

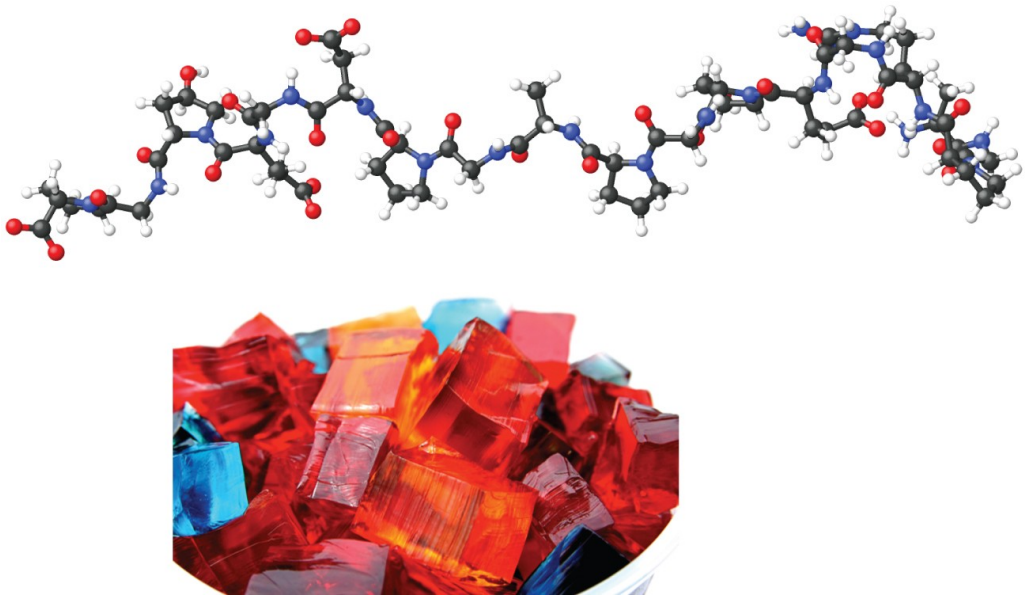
Frederick Cottrell fæddist í Oakland í Kaliforníu árið 1877. Hann las kennslubækur af sömu áfergju og skáldsögur og útskrifaðist úr framhaldsskóla 16 ára gamall. Hann hóf síðan nám við Kaliforníuháskóla (UC) í Berkeley og lauk BS-prófi á þremur árum. Hann lagði fyrir peninga af 1.200 dollara árslaunum sínum sem efnafræðikennari við Oakland High School til að fjármagna efnafræðinám sitt í Berlín hjá Nóbelsverðlaunahafanum Jacobus Henricus van't Hoff, og í Leipzig hjá Wilhelm Ostwald, öðrum Nóbelsverðlaunahafa. Eftir að hafa hlotið doktorsgráðu í eðlisefnafræði sneri hann aftur til Bandaríkjanna til að kenna við UC Berkeley. Hann var einnig ráðgjafi fyrir DuPont-fyrirtækið, þar sem hann þróaði rafstöðusíuna, tæki sem hannað var til að draga úr loftmengun með því að fjarlægja kvoðuagnir úr lofti. Cottrell notaði ágóðann af uppfinningu sinni til að stofna sjálfseignarstofnun sem fjármagnaði vísindarannsóknir.



Mynd 11.36 Í Cottrell-síunni dragast jákvætt og neikvætt hlaðnar agnir að mjög hlöðnum rafskautum, þar sem þær afhlaðast og falla út sem ryk.

Hlaup

Matarlímsbúðingar, eins og Jell-O, eru tegund kvoðu (mynd 11.37). Matarlím stífnar við kælingu vegna þess að heit vatnsblanda matarlímsins hleypur þegar hún kólnar og myndar afar seigfljótandi massa sem kallast hlaup. Hlaup er kvoðudreifing vökvafasa í föstum fasa. Svo virðist sem þræðir dreifimiðilsins myndi flókið þrívítt net þar sem millirýmin fyllast af vökvamiðlinum eða þunnri lausn dreifimiðilsins.



Mynd 11.37 Matarlímsbúðingar eru kvoður þar sem vatnslausn sætuefna og bragðefna er dreift um miðil úr föstum próteinum. (ljósmynd: breytt verk eftir Steven Depolo)

Pektín, kolvetni úr ávaxtasafa, er hlaupmyndandi efni sem er mikilvægt við sultugerð. Kísilhlaup, kvoðudreifing af vötnuðu kísildíoxíði, myndast þegar þynntri saltsýru er bætt út í þunna lausn af natríumsílíkati. Canned Heat er eldfimt hlaup sem búið er til með því að blanda saman alkóhóli og mettaðri vatnslausn af kalsíumasetati.

Lykilhugtök

málmblanda
föst blanda málmfrumefnis og eins eða fleiri annarra frumefna

tvísækinn
lýsir sameind sem hefur bæði vatnsfælinn (óskautaðan) hluta og vatnssækinn (skautaðan) hluta

suðumarkshækkun
hækkun á suðumarki vökva þegar leystu efni er bætt við

suðumarkshækkunarfasti
hlutfallsfasti í jöfnunni sem tengir suðumarkshækkun við mólalstyrk leysta efnisins; einnig kallaður ebullíóskópískur fasti

fjöldaháður eiginleiki
eiginleiki lausnar sem ræðst eingöngu af styrk leystra einda en ekki gerð þeirra

kvoða
einnig kvoðudreifing; blanda þar sem tiltölulega stórum föstum ögnum eða vökvadropum er dreift jafnt um gas, vökva eða fast efni

frumukrepping
ferli þar sem líffræðilegar frumur skreppa saman vegna vatnstaps við osmósu

dreififasi
efnið sem er til staðar sem tiltölulega stórar agnir eða dropar í kvoðu

dreifimiðill
fast efni, vökvi eða gas sem kvoðuögnum er dreift í

sundrun
eðlisferli við leysingu jónaefnis þar sem jónir efnisins verða leysihjúpaðar og dreifast jafnt um lausnina

rafvaki
efni sem myndar jónir þegar það leysist upp í vatni

fleytiefni
tvísækið efni sem stöðgar dropa í sumum fleytum

fleyti
kvoða sem myndast úr óblandanlegum vökvum

frostmarkslækkun
lækkun á frostmarki vökva þegar leystu efni er bætt við

frostmarkslækkunarfasti
hlutfallsfasti í jöfnunni sem tengir frostmarkslækkun við mólalstyrk leysta efnisins; einnig kallaður krýóskópískur fasti

hlaup
kvoðudreifing vökva í föstu efni

blóðlýsa
rof rauðra blóðkorna vegna uppsöfnunar umframvatns við osmósu

lögmál Henrys
lögmál sem lýsir hlutfallssambandi milli styrks uppleysts gass í lausn og hlutþrýstings gassins sem er í snertingu við lausnina

yfirþrýstinn
með meiri osmósuþrýsting

undirþrýstinn
með minni osmósuþrýsting

kjörlausn
lausn sem myndast án nettóorkubreytingar

óblandanlegur
hefur óverulega gagnkvæma leysni; er yfirleitt notað um vökva

jónapar
leysihjúpað anjón-/katjónapar sem haldið er saman af miðlungsterku rafstöðuaðdráttarafli

jóna-tvískautskraftur
rafstöðuaðdráttarkraftur milli jónar og skautaðrar sameindar

jafnþrýstinn
með sama osmósuþrýsting

blandanlegur
leysist gagnkvæmt í öllum hlutföllum; er yfirleitt notað um vökva

mólalstyrkur (m)
styrkeining sem skilgreinist sem hlutfall mólfjölda leysta efnisins og massa leysisins í kílógrömmum

órafvaki
efni sem myndar ekki jónir þegar það leysist upp í vatni

osmósa
flæði leysissameinda gegnum hálfgegndræpa himnu

osmósuþrýstingur (Π)
mótþrýstingur sem þarf til að koma í veg fyrir heildarflutning leysissameinda gegnum hálfgegndræpa himnu

að hluta til blandanlegur
hefur miðlungs gagnkvæma leysni; er yfirleitt notað um vökva

lögmál Raoults
lögmál sem segir að hlutþrýstingur efnisþáttar í kjörlausn sé jafn gufuþrýstingi hreina efnisins margfölduðum með mólbroti þess í lausninni

mettaður
með styrk sem jafngildir leysni; inniheldur hámarksstyrk leysts efnis sem mögulegur er við tiltekið hitastig og þrýsting

hálfgegndræp himna
himna sem hleypir aðeins ákveðnum jónum eða sameindum í gegnum sig

leysni
mælikvarði á hve mikið leyst efni getur leyst upp í tilteknu magni leysis við tiltekið hitastig og þrýsting

leysihjúpun
ferli þar sem aðdráttarkraftar myndast milli einda leysta efnisins og sameinda leysisins í lausn

sjálfkrafa ferli
eðlis- eða efnabreyting sem á sér stað án stöðugrar orkuviðbótar frá utanaðkomandi orkugjafa

sterkur rafvaki
efni sem sundrast eða jónast að fullu við leysingu í vatni

ofmettaður
með styrk sem er meiri en leysni; ástand sem er ekki í jafnvægi

sviflausn
misleit blanda þar sem tiltölulega stórar agnir dreifast tímabundið en setjast til botns þegar frá líður

Tyndall-áhrif
dreifing sýnilegs ljóss í kvoðudreifingu

ómettaður
með styrk sem er minni en leysni

van't Hoff-stuðull (i)
hlutfall mólfjölda einda í lausn og mólfjölda formúlueininga sem leystar eru upp í lausninni

veikur rafvaki
efni sem jónast aðeins að hluta þegar það leysist upp í vatni

Lykiljöfnur

$$C_g = k\,P_g$$

$$\left(P_A = X_A\,P_A^*\right)$$

$$P_{\text{solution}} = \sum_i P_i = \sum_i X_i\,P_i^*$$

$$P_{\text{solution}} = X_{\text{solvent}}\,P_{\text{solvent}}^*$$

$$\Delta T_b = K_b m$$

$$\Delta T_f = K_f m$$

$$\Pi = MRT$$

Samantekt

11.1 Leysingarferlið

Lausn myndast þegar tvö eða fleiri efni sameinast á eðlisfræðilegan hátt og mynda blöndu sem er einsleit á sameindastigi. Leysirinn er sá hluti sem er í mestum styrk og ákvarðar eðlisástand lausnarinnar. Leystu efnin eru hinir hlutarnir og eru venjulega í minni styrk en leysirinn. Lausnir geta myndast með innvermu eða útvermu ferli, eftir hlutfallslegum styrk millisameindakrafta milli einda leysta efnisins og leysisins. Kjörlausnir myndast án teljandi orkubreytinga.

11.2 Raflausnir

Efni sem leysast upp í vatni og mynda jónir kallast rafvakar. Rafvakar geta verið samgild efnasambönd sem hvarfast efnafræðilega við vatn og mynda jónir, til dæmis sýrur og basar, eða jónaefnasambönd sem sundrast í katjónir og anjónir við leysingu. Leysing jónaefnasambands auðveldast vegna jóna-tvískautskrafta milli jóna efnasambandsins og skautaðra vatnssameinda. Leysanleg jónaefnasambönd og sterkar sýrur jónast að fullu og eru sterkir rafvakar, en veikar sýrur og basar jónast aðeins að litlu leyti og eru veikir rafvakar. Órafvakar eru efni sem mynda ekki jónir þegar þau leysast upp í vatni.

11.3 Leysni

Að hve miklu leyti eitt efni leysist upp í öðru ræðst af nokkrum þáttum, þar á meðal gerð og hlutfallslegum styrk aðdráttarkrafta milli atóma, jóna eða sameinda efnanna. Þessi tilhneiging til að leysast upp er skilgreind sem leysni efnis, það er hámarksstyrkur þess í lausn við jafnvægi og tiltekin skilyrði. Mettuð lausn inniheldur leyst efni í styrk sem er jafn leysni þess. Ofmettuð lausn hefur styrk leysts efnis sem er meiri en leysni þess; það er ójafnvægisástand sem leiðir til þess að leysta efnið fellur út þegar lausnin er trufluð á viðeigandi hátt. Blandanlegir vökvar leysast hvor í öðrum í öllum hlutföllum, en óblandanlegir vökvar hafa mjög litla gagnkvæma leysni. Leysni leystra lofttegunda minnkar þegar hitastig hækkar, en leysni flestra fastra efna eykst þegar hitastig hækkar. Leysni allra lofttegunda eykst þegar hlutþrýstingur þeirra eykst.

11.4 Fjöldaháðir eiginleikar

Eiginleikar lausnar sem ráðast eingöngu af styrk leystra agna kallast fjöldaháðir eiginleikar. Þeir fela í sér breytingar á gufuþrýstingi, suðumarki og frostmarki leysisins í lausninni. Stærð þessara breytinga ræðst eingöngu af heildarstyrk leystra agna í lausn, ekki af gerð agnanna. Heildarstyrkur leystra agna í lausn ákvarðar einnig osmósuþrýsting hennar, það er þrýstinginn sem þarf að beita á lausnina til að koma í veg fyrir flæði sameinda hreins leysis gegnum hálfgegndræpa himnu inn í lausnina. Jónaefnasambönd sundrast hugsanlega ekki að fullu í lausn vegna virkniáhrifa, og þá geta mæld fjöldaháð áhrif verið minni en spáð er fyrir um.

11.5 Kvoður

Kvoður eru blöndur þar sem eitt eða fleiri efni dreifast sem tiltölulega stórar fastar agnir eða vökvadropar um fastan, fljótandi eða loftkenndan miðil. Kvoðuagnir haldast dreifðar og setjast ekki til botns vegna þyngdaraflsins, og þær eru oft rafhlaðnar. Kvoður eru algengar í náttúrunni og koma við sögu í mörgum tæknilegum notum.

Æfingar

11.1 Leysingarferlið

1. Hvernig eru lausnir frábrugðnar efnasamböndum? En öðrum blöndum?

2. Hvaða helstu eiginleikar lausna koma fram í lausnum $K_2Cr_2O_7$ sem sýndar eru á mynd 11.2?

3. Þegar KNO_3 er leyst upp í vatni verður lausnin sem myndast mun kaldari en vatnið var upphaflega.

(a) Er leysing KNO_3 innvermt eða útvermt ferli?
(b) Hvaða ályktanir má draga um millisameindakraftana sem koma við sögu í ferlinu?
(c) Er lausnin sem myndast kjörlausn?

4. Nefndu dæmi um hverja af eftirfarandi tegundum lausna:

(a) gas í vökva
(b) gas í gasi
(c) fast efni í föstu efni

5. Tilgreindu mikilvægustu tegundir millisameindakrafta í hverri af eftirfarandi lausnum:

(a) Lausnin á mynd 11.2.
(b) NO(l) í CO(l)
(c) $Cl_2(g)$ in $Br_2(l)$
(d) HCl(g) in benzene $C_6H_6(l)$
(e) Methanol $CH_3OH(l)$ in $H_2O(l)$

6. Spáðu fyrir um hvort hvert af eftirfarandi efnum væri leysanlegra í vatni (skautaður leysir) eða í kolvetni eins og heptani (C_7H_{16}, óskautaður leysir):

(a) jurtaolía (óskautuð)
(b) ísóprópýlalkóhól (skautað)
(c) kalíumbromíð (jóníska)

7. Varmi losnar þegar sumar lausnir myndast en varmi frásogast þegar aðrar lausnir myndast. Gefðu sameindafræðilega skýringu á muninum á þessum tveimur tegundum sjálfkrafa ferla.

8. Lausnir vetnis í palladíni geta myndast með því að láta Pd-málm komast í snertingu við H_2 gas. Styrkur vetnis í palladíninu er háður þrýstingi þess H_2 gass sem beitt er, en á flóknari hátt en hægt er að lýsa með lögmáli Henrys. Við ákveðnar aðstæður leysast 0,94 g af vetnisgasi upp í 215 g af palladínmálmi (eðlismassi lausnar = 10,8 g/cm^3).

(a) Ákvarðaðu mólstyrk þessarar lausnar.
(b) Ákvarðaðu mólalstyrk þessarar lausnar.
(c) Ákvarðaðu massaprósentu vetnisatóma í þessari lausn.

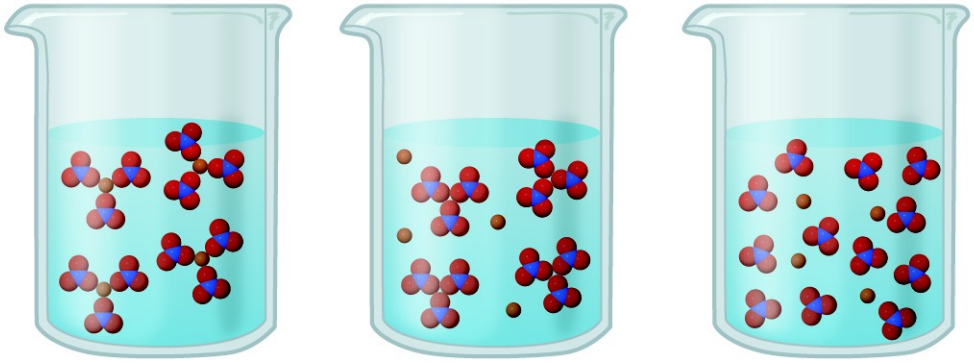
11.2 Raflausnir

9. Útskýrðu hvers vegna jónirnar Na^+ og Cl^- verða sterklega leysihjúpaðar í vatni en ekki í hexani, sem er leysir úr óskautuðum sameindum.

10. Útskýrðu hvers vegna lausnir af HBr í benseni (óskautuðum leysi) leiða ekki rafmagn, en lausnir í vatni (skautuðum leysi) leiða rafmagn.

11. Skoðaðu lausnirnar sem sýndar eru:

(a) Hver af eftirfarandi skissum sýnir best jónirnar í lausn af $Fe(NO_3)_3(aq)$?



(b) Skrifaðu stillta efnajöfnu sem sýnir afurðir við leysingu $Fe(NO_3)_3$.

12. Berðu saman ferlin sem eiga sér stað þegar metanól (CH_3OH), vetnisklóríð (HCl) og natríumhýdroxíð (NaOH) leysast upp í vatni. Skrifaðu jöfnur og gerðu skissur sem sýna í hvaða formi hvert þessara efnasambanda er í viðkomandi lausn.

13. Hver er væntanleg rafleiðni eftirfarandi lausna?

(a) $NaOH(aq)$
(b) $HCl(aq)$
(c) $C_6H_{12}O_6(aq)$ (glucose)
(d) $NH_3(aq)$

14. Hvers vegna leiða flest jónaefni á föstu formi ekki rafmagn, en vatnslausnir jónaefna eru góðir leiðarar? Myndir þú búast við því að fljótandi (bráðið) jónaefni væri rafleiðandi eða einangrandi? Útskýrðu.

15. Tilgreindu mikilvægustu tegund millisameindakrafta sem veldur leysihjúpun í hverri af eftirfarandi lausnum:

(a) lausnunum á mynd 11.7
(b) metanóli, CH_3OH, leystu upp í etanóli, C_2H_5OH
(c) metani, CH_4, leystu upp í benseni, C_6H_6
(d) skautaða halógenkolefninu CF_2Cl_2 leystu í skautaða halógenkolefninu $CF_2ClCFCl_2$
(e) $O_2(l)$ in $N_2(l)$

11.3 Leysni

16. Gerum ráð fyrir að þú fáir tæra lausn af natríumþíósúlfati, $Na_2S_2O_3$. Hvernig gætir þú ákvarðað hvort lausnin sé ómettuð, mettuð eða ofmettuð?

17. Ofmettaðar lausnir flestra fastra efna í vatni eru búnar til með því að kæla mettaðar lausnir. Ofmettaðar lausnir flestra lofttegunda í vatni eru búnar til með því að hita mettaðar lausnir. Útskýrðu ástæðurnar fyrir muninum á þessum tveimur aðferðum.

18. Stingdu upp á útskýringu á þeirri athugun að etanól, C_2H_5OH, blandast vatni fullkomlega en etanþíól, C_2H_5SH, leysist aðeins upp að 1,5 g í hverjum 100 mL af vatni.

19. Reiknaðu massaprósentu KBr í mettaðri lausn af KBr í vatni við 10 °C. Sjá mynd 11.16 fyrir gagnleg gögn og gefðu upp reiknaða prósentu með einum marktækum staf.

20. Hvaða af eftirfarandi lofttegundunum má búast við að sé leysanlegust í vatni? Rökstuddu svarið.

(a) CH_4
(b) CCl_4
(c) $CHCl_3$

21. Við 0 °C og 1,00 atm geta allt að 0,70 g af O_2 leyst upp í 1 L af vatni. Hversu mörg grömm af O_2 leysast upp í 1 L af vatni við 0 °C og 4,00 atm?

22. Sjá mynd 11.10.

(a) Hvernig breyttist styrkur uppleysts CO_2 í drykknum þegar flaskan var opnuð?
(b) Hvað olli þessari breytingu?
(c) Er drykkurinn ómettaður, mettaður eða ofmettaður af CO_2?

23. Fasti lögmáls Henrys fyrir CO_2 er $3{,}4 \times 10^{-2}$ M/atm við 25 °C. Ef gert er ráð fyrir hegðun kjörlausnar, hvaða þrýsting koldíoxíðs þarf til að viðhalda 0,10 M styrk CO_2 í dós af sítrónugosi?×

24. Fasti lögmáls Henrys fyrir O_2 er $1{,}3 \times 10^{-3}$ M/atm við 25 °C. Ef gert er ráð fyrir hegðun kjörlausnar, hvaða massi súrefnis myndi leysast upp í 40 L fiskabúri við 25 °C, að því gefnu að loftþrýstingur sé 1,00 atm og að hlutþrýstingur O_2 sé 0,21 atm?×

25. Ef gert er ráð fyrir hegðun kjörlausnar, hversu margir lítrar af HCl gasi, mældir við 30,0 °C og 745 torr, þurfa til að útbúa 1,25 L af 3,20 M lausn af saltsýru?

11.4 Fjöldaháðir eiginleikar

26. Hvað af eftirfarandi tilheyrir stórsæja sviði lausna og hvað tilheyrir því smásæja: suðumarkshækkun, lögmál Henrys, vetnistengi, jóna-tvískautskraftur, mólstyrkur, órafvaki, óstöðugt hlutfallaefnasamband, osmósa, leysihjúpuð jón?

27. Hver er smásæja skýringin á stórsæju hegðuninni sem sýnd er á mynd 11.14?

28. Teiknaðu eigindlegt línurit af þrýstingi gagnvart tíma fyrir vatnsgufu yfir sýni af hreinu vatni og sykurlausn, þegar vökvarnir gufa upp niður í helming af upphaflegu rúmmáli sínu.

29. Lausn af kalíumnítrati, sem er rafvaki, og lausn af glýseríni ($C_3H_5(OH)_3$), sem er órafvaki, sjóða báðar við 100,3 °C. Hvaða aðrir eðliseiginleikar lausnanna tveggja eru nákvæmlega eins?

30. Hver eru mólbrot H_3PO_4 og vatns í lausn sem inniheldur 14,5 g af H_3PO_4 í 125 g af vatni?

(a) Lýstu skrefunum sem þarf til að svara spurningunni.
(b) Svaraðu spurningunni.

31. Hver eru mólbrot HNO_3 og vatns í sterkri lausn saltpéturssýru (68,0% HNO_3 miðað við massa)?

(a) Lýstu skrefunum sem þarf til að svara spurningunni.
(b) Svaraðu spurningunni.

32. Reiknaðu mólbrot hvers leysts efnis og leysisins:

(a) 583 g af H_2SO_4 í 1,50 kg af vatni — sýrulausnin sem notuð er í rafgeyma bíla
(b) 0,86 g af NaCl í $1{,}00 \times 10^2$ g af vatni — natríumklóríðlausn til inndælingar í bláæð×
(c) 46,85 g af kódeíni, $C_{18}H_{21}NO_3$, í 125,5 g af etanóli, C_2H_5OH
(d) 25 g af I_2 í 125 g af etanóli, C_2H_5OH

33. Reiknaðu mólbrot hvers leysts efnis og leysisins:

(a) 0,710 kg af natríumkarbónati (þvottasóda), Na_2CO_3, í 10,0 kg af vatni — mettuð lausn við 0 °C

(b) 125 g af NH_4NO_3 í 275 g af vatni — blanda sem notuð er til að búa til tafarlausan kuldapoka

(c) 25 g af Cl_2 í 125 g af díklórmetani, CH_2Cl_2
(d) 0,372 g af tetrahýdrópýridíni, C_5H_9N, í 125 g af klóróformi, $CHCl_3$

34. Reiknaðu mólbrot metanóls, CH_3OH; etanóls, C_2H_5OH; og vatns í lausn sem er 40% metanól, 40% etanól og 20% vatn miðað við massa. (Gerðu ráð fyrir að gögnin séu nákvæm upp að tveimur marktækum stöfum.)

35. Hver er munurinn á 1 M lausn og 1 m lausn?

36. Hver er mólalstyrkur fosfórsýru, H_3PO_4, í lausn sem inniheldur 14,5 g af H_3PO_4 í 125 g af vatni?

(a) Lýstu skrefunum sem þarf til að svara spurningunni.
(b) Svaraðu spurningunni.

37. Hver er mólalstyrkur saltpéturssýru í sterkri lausn saltpéturssýru (68,0% HNO_3 miðað við massa)?

(a) Lýstu skrefunum sem þarf til að svara spurningunni.
(b) Svaraðu spurningunni.

38. Reiknaðu mólalstyrk eftirfarandi lausna:

(a) 583 g af H_2SO_4 í 1,50 kg af vatni — sýrulausnin sem notuð er í rafgeyma bíla
(b) 0,86 g af NaCl í $1{,}00 \times 10^2$ g af vatni — natríumklóríðlausn til inndælingar í bláæð×
(c) 46,85 g af kódeíni, $C_{18}H_{21}NO_3$, í 125,5 g af etanóli, C_2H_5OH
(d) 25 g af I_2 í 125 g af etanóli, C_2H_5OH

39. Reiknaðu mólalstyrk eftirfarandi lausna:

(a) 0,710 kg af natríumkarbónati (þvottasóda), Na_2CO_3, í 10,0 kg af vatni — mettuð lausn við 0 °C

(b) 125 g af NH_4NO_3 í 275 g af vatni — blanda sem notuð er til að búa til tafarlausan kuldapoka

(c) 25 g af Cl_2 í 125 g af díklórmetani, CH_2Cl_2
(d) 0,372 g af tetrahýdrópýridíni, C_5H_9N, í 125 g af klóróformi, $CHCl_3$

40. Styrkur glúkósa, $C_6H_{12}O_6$, í eðlilegum mænuvökva er 75 mg/100 g. Hver er mólalstyrkur lausnarinnar? $\frac{75\ \text{mg}}{100\ \text{g}}$.

41. Lausn sem er 13,0% K_2CO_3 miðað við massa hefur eðlismassann 1,09 g/cm³. Reiknaðu mólalstyrk lausnarinnar.

42. Hvers vegna lækkar 1 mól af natríumklóríði frostmark 1 kg af vatni næstum tvöfalt meira en 1 mól af glýseríni?

43. Ef gert er ráð fyrir hegðun kjörlausnar, hvert er suðumark lausnar sem inniheldur 115,0 g af órokgjörnum súkrósa, $C_{12}H_{22}O_{11}$, í 350,0 g af vatni?

(a) Lýstu skrefunum sem þarf til að svara spurningunni
(b) Svaraðu spurningunni

44. Ef gert er ráð fyrir hegðun kjörlausnar, hvert er suðumark lausnar sem inniheldur 9,04 g af I_2 í 75,5 g af benseni, að því gefnu að I_2 sé órokgjarnt?

(a) Lýstu skrefunum sem þarf til að svara spurningunni.
(b) Svaraðu spurningunni.

45. Ef gert er ráð fyrir kjörlausnarhegðun, hvert er frostmark lausnar sem inniheldur 115,0 g af súkrósa, $C_{12}H_{22}O_{11}$, í 350,0 g af vatni?

(a) Lýstu skrefunum sem þarf til að svara spurningunni.
(b) Svaraðu spurningunni.

46. Ef gert er ráð fyrir kjörlausnarhegðun, hvert er frostmark lausnar sem inniheldur 9,04 g af I_2 í 75,5 g af benseni?

(a) Lýstu skrefunum sem þarf til að svara eftirfarandi spurningu.
(b) Svaraðu spurningunni.

47. Ef gert er ráð fyrir kjörlausnarhegðun, hver er osmósuþrýstingur vatnslausnar sem inniheldur 1,64 g af $Ca(NO_3)_2$ við 25 °C? Rúmmál lausnarinnar er 275 mL.

(a) Lýstu skrefunum sem þarf til að svara spurningunni.
(b) Svaraðu spurningunni.

48. Ef gert er ráð fyrir kjörlausnarhegðun, hver er osmósuþrýstingur lausnar af nautgripainsúlíni (mólmassi, 5700 g mol^{-1}) við 18 °C ef 100,0 mL af lausninni innihalda 0,103 g af insúlíninu?

(a) Lýstu skrefunum sem þarf til að svara spurningunni.
(b) Svaraðu spurningunni.

49. Lausn sem inniheldur 5,00 g af efnasambandi leyst upp í 25,00 g af koltetraklóríði (suðumark 76,8 °C; K_b = 5,02 °C/m) hefur eðlilegt suðumark við 81,5 °C. Hver er mólmassi efnasambandsins ef gert er ráð fyrir hegðun kjörlausnar?

(a) Lýstu skrefunum sem þarf til að svara spurningunni.
(b) Leystu dæmið.

50. Sýni af lífrænu efnasambandi (órafvaka) sem vegur 1,35 g lækkaði frostmark 10,0 g af benseni um 3,66 °C. Reiknaðu mólmassa efnasambandsins ef gert er ráð fyrir hegðun kjörlausnar.

51. 1,0 m lausn af HCl í benseni hefur frostmarkið 0,4 °C. Er HCl rafvaki í benseni? Útskýrðu.

52. Lausn inniheldur 5,00 g af þvagefni, $CO(NH_2)_2$, sem er órokgjarnt efnasamband, leyst upp í 0,100 kg af vatni. Ef gufuþrýstingur hreins vatns við 25 °C er 23,7 torr, hver er þá gufuþrýstingur lausnarinnar (ef gert er ráð fyrir hegðun kjörlausnar)?

53. 12,0 g sýni af órafvaka er leyst upp í 80,0 g af vatni. Lausnin frýs við −1,94 °C. Reiknaðu mólmassa efnisins ef gert er ráð fyrir hegðun kjörlausnar.

54. Raðaðu eftirfarandi lausnum í röð eftir lækkandi frostmörkum þeirra: 0,1 m Na_3PO_4, 0,1 m C_2H_5OH, 0,01 m CO_2, 0,15 m NaCl og 0,2 m $CaCl_2$.

55. Reiknaðu suðumarkshækkun 0,100 kg af vatni sem inniheldur 0,010 mól af NaCl, 0,020 mól af Na_2SO_4 og 0,030 mól af $MgCl_2$, ef gert er ráð fyrir fullkominni klofnun þessara rafvaka og hegðun kjörlausnar.

56. Hvernig gætir þú útbúið 3,08 m vatnslausn af glýseríni, $C_3H_8O_3$? Hvert er frostmark þessarar lausnar ef gert er ráð fyrir hegðun kjörlausnar?

57. Sýni af brennisteini sem vó 0,210 g var leyst upp í 17,8 g af koltvísúlfíði, CS_2 (K_b = 2,34 °C/m). Ef suðumarkshækkunin var 0,107 °C, hver er þá formúla brennisteinssameindar í koltvísúlfíði (að því gefnu að lausnin hagi sér sem kjörlausn)?

58. Í mikilvægri tilraun sem framkvæmd var fyrir mörgum árum hækkuðu 5,6977 g af kadmíumjoðíði í 44,69 g af vatni suðumarkið um 0,181 °C. Hvað gefur þetta til kynna um eðli lausnar af CdI_2?

59. Lýsósím er ensím sem klýfur frumuveggi. Sýni af lýsósímlausn sem er 0,100 L að rúmmáli og inniheldur 0,0750 g af ensíminu sýnir osmósuþrýsting upp á $1{,}32 \times 10^{-3}$ atm við 25 °C. Hver er mólmassi lýsósíms, að því gefnu að lausnin hagi sér sem kjörlausn? ×

60. Osmósuþrýstingur lausnar sem inniheldur 7,0 g af insúlíni á lítra er 23 torr við 25 °C. Hver er mólmassi insúlíns, að því gefnu að lausnin hagi sér sem kjörlausn?

61. Osmósuþrýstingur mannsblóðs er 7,6 atm við 37 °C. Hvaða massa af glúkósa, $C_6H_{12}O_6$, þarf til að búa til 1,00 L af vatnslausn fyrir næringu í æð ef lausnin á að hafa sama osmósuþrýsting og blóð við líkamshita, 37 °C (að því gefnu að lausnin hagi sér sem kjörlausn)?

62. Hvert er frostmark lausnar af tvíbrómóbenseni, $C_6H_4Br_2$, í 0,250 kg af benseni, ef lausnin sýður við 83,5 °C, að því gefnu að hún hagi sér sem kjörlausn?

63. Hvert er suðumark lausnar af NaCl í vatni ef lausnin frýs við −0,93 °C, að því gefnu að hún hagi sér sem kjörlausn?

64. Sykran frúktósi inniheldur 40,0% C, 6,7% H og 53,3% O miðað við massa. Lausn af 11,7 g af frúktósa í 325 g af etanóli hefur suðumarkið 78,59 °C. Suðumark etanóls er 78,35 °C og K_b fyrir etanól er 1,20 °C/m. Hver er sameindaformúla frúktósa, að því gefnu að lausnin hagi sér sem kjörlausn?

65. Gufuþrýstingur metanóls, CH_3OH, er 94 torr við 20 °C. Gufuþrýstingur etanóls, C_2H_5OH, er 44 torr við sama hitastig.

(a) Reiknaðu mólbrot metanóls og etanóls í lausn sem inniheldur 50,0 g af metanóli og 50,0 g af etanóli.

(b) Etanól og metanól mynda lausn sem hagar sér eins og kjörlausn. Reiknaðu gufuþrýsting metanóls og etanóls ofan við lausnina við 20 °C.

(c) Reiknaðu mólbrot metanóls og etanóls í gufunni ofan við lausnina.

66. Þrípunktur loftfirrts vatns skilgreinist sem 273,16 K. Hvers vegna er mikilvægt að vatnið sé laust við loft?

67. Kjöt getur flokkast sem ferskt (ekki frosið) þótt það sé geymt við −1 °C. Hvers vegna frýs kjöt ekki við þetta hitastig?

68. Lífrænt efnasamband hefur massasamsetninguna 93,46% C og 6,54% H. Lausn sem inniheldur 0,090 g af þessu efnasambandi í 1,10 g af kamfóru bráðnar við 158,4 °C. Bræðslumark hreinnar kamfóru er 178,4 °C. K_f fyrir kamfóru er 37,7 °C/m. Hver er sameindaformúla uppleysta efnisins ef gert er ráð fyrir hegðun kjörlausnar? Sýndu útreikninga.

69. Sýni af $HgCl_2$ sem vegur 9,41 g er leyst upp í 32,75 g af etanóli, C_2H_5OH (K_b = 1,20 °C/m). Suðumarkshækkun lausnarinnar er 1,27 °C. Er $HgCl_2$ rafvaki í etanóli? Sýndu útreikninga.

70. Vitað er að salt eitt er alkalímálmflúoríð. Fljótleg og gróf ákvörðun á frostmarki bendir til þess að 4 g af saltinu, leyst upp í 100 g af vatni, myndi gefa lausn sem frýs við um það bil −1,4 °C. Hver er formúla saltsins ef gert er ráð fyrir hegðun kjörlausnar? Sýndu útreikninga.

11.5 Kvoður

71. Tilgreindu dreifða fasann og dreifimiðilinn í hverju eftirfarandi kvoðukerfi: sterkjudreifingu, reyk, þoku, perlu, þeyttum rjóma, flotandi sápu, hlaupi, mjólk og rúbín.

72. Gerðu grein fyrir muninum á dreifiaðferðum og þéttiaðferðum við gerð kvoðukerfa.

73. Hvernig eru kvoður frábrugðnar lausnum hvað varðar stærð dreifðra agna og einsleitni?

74. Útskýrðu hreinsivirkni sápu.

75. Hvernig er hægt að sýna fram á að kvoðuagnir séu rafhlaðnar?

12. KAFLI

Hvarfahraðafræði



Mynd 12.1 Agömu-eðla baðar sig í sólinni. Þegar líkami hennar hitnar ganga efnahvörfin í efnaskiptum hennar hraðar fyrir sig.

Yfirlit kaflans

- 12.1 Hraði efnahvarfa
- 12.2 Þættir sem hafa áhrif á hvarfahraða
- 12.3 Hraðalögmál
- 12.4 Heildarhraðalögmál
- 12.5 Árekstrakenningin
- 12.6 Hvarfgangar
- 12.7 Hvatning

Inngangur

Eðlan á ljósmyndinni er ekki aðeins að njóta sólarinnar eða sólbaða sig. Hitinn frá sólargeislunum skiptir sköpum fyrir líf hennar. Hlý eðla getur hreyft sig hraðar en köld eðla,

því efnahvörfin sem gera vöðvum hennar kleift að hreyfast ganga hraðar fyrir sig við hærra hitastig. Köld eðla er hægari og því auðveldari bráð fyrir rándýr.

Hvort sem um er að ræða kökubakstur eða mat á nýtilegum endingartíma brúar skiptir hraði efnahvarfa miklu máli fyrir skilning okkar á ferlum sem fela í sér efnabreytingar. Tvær spurningar vakna gjarnan þegar á að framkvæma efnahvarf. Sú fyrri er: „Mun hvarfið mynda æskileg myndefni í nothæfu magni?“ Sú síðari er: „Hversu hratt mun hvarfið ganga fyrir sig?“ Þegar efnahvörf eru rannsökuð nánar vaknar oft þriðja spurningin: „Hvaða sérstöku ferlar eiga sér stað á sameindastigi meðan hvarfið fer fram?“ Það hefur hagnýtt gildi að þekkja svarið við þessari spurningu þegar stjórna þarf heimt eða hraða efnahvarfs.

Hraðafræði efnahvarfa fjallar um aðra og þriðju spurninguna, það er hvarfhraðann, eða hversu hratt myndefni myndast, og þá ferla á sameindastigi sem liggja að baki hvarfinu. Í þessum kafla eru skoðaðir þættirnir sem hafa áhrif á hraða efnahvarfa, hvarfgangarnir sem efnahvörf fylgja og þær megindlegu aðferðir sem notaðar eru til að lýsa hvarfhraða.

12.1 Hraði efnahvarfa

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- skilgreint hraða efnahvarfa
- leitt út hraðajöfnur út frá stilltri efnajöfnu fyrir tiltekið efnahvarf
- reiknað hvarfhraða út frá tilraunagögnum

Hraði er mælikvarði á það hvernig tiltekinn eiginleiki breytist með tíma. Ferðahraði er vel þekktur mælikvarði sem lýsir þeirri vegalengd sem hlutur fer á tilteknum tíma. Tímakaup er mælikvarði á þá upphæð sem manneskja vinnur sér inn á ákveðnum tíma. Á sama hátt er hraði efnahvarfs mælikvarði á það hversu mikið af hvarfefni eyðist, eða hversu mikið af myndefni myndast, í hvarfinu á tilteknum tíma.

Hvarfhraði er breyting á magni hvarfefnis eða myndefnis á tímaeiningu. Hvarfhraði er því ákvarðaður með því að mæla hvernig einhver eiginleiki, sem tengja má við magn hvarfefna eða myndefna, breytist með tíma. Til dæmis er hentugt að ákvarða hraða hvarfa, sem eyða eða mynda lofttegundir, með því að mæla breytingar á rúmmáli eða þrýstingi. Í hvörfum þar sem eitt eða fleiri lituð efni koma við sögu má fylgjast með hraðanum með því að mæla ljósgleypni. Fyrir hvörf sem innihalda rafvaka í vatnslausn má mæla hraðann út frá breytingum á rafleiðni lausnarinnar.

Þegar hvarfefni og myndefni eru í lausn er hentugt að nota hlutfallslegt magn þeirra, það er styrk, til að setja fram hvarfhraða. Til dæmis breytist styrkur vetnisperoxíðs, H_2O_2, í vatnslausn hægt yfir tíma þegar það brotnar niður samkvæmt jöfnunni:

$$2H_2O_2(aq) \rightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$$

Hraða niðurbrots vetnisperoxíðs má setja fram sem breytingarhraða á styrk þess, eins og sýnt er hér:

$$\begin{aligned}\text{rate of decomposition of } H_2O_2 &= -\frac{\text{change in concentration of reactant}}{\text{time interval}} \\ &= -\frac{[H_2O_2]_{t_2} - [H_2O_2]_{t_1}}{t_2 - t_1} \\ &= -\frac{\Delta[H_2O_2]}{\Delta t}\end{aligned}$$

Þessi stærðfræðilega framsetning á breytingu á styrk efnis með tíma er hraðajafna hvarfsins. Hornklofarnir tákna mólstyrk og táknið delta (Δ) merkir „breytingu á“. Þannig stendur $[H_2O_2]_{t1}$ fyrir mólstyrk vetnisperoxíðs á tilteknum tíma t1. Á sama hátt stendur $[H_2O_2]_{t2}$ fyrir mólstyrk vetnisperoxíðs á síðari tímapunkti t2. Stærðin $\Delta[H_2O_2]$ táknar síðan breytinguna á mólstyrk vetnisperoxíðs á tímabilinu Δt (það er að segja t2 – t1). Þar sem styrkur hvarfefnisins minnkar eftir því sem hvarfinu vindur fram er $\Delta[H_2O_2]$ neikvæð stærð. Hvarfhraði er samkvæmt hefð jákvæð stærð og því er þessi neikvæða styrkbreyting margfölduð með –1. Mynd 12.2 sýnir dæmi um gögn sem safnað var við niðurbrot á H_2O_2.

$$[H_2O_2]_{t_1}$$

$$[H_2O_2]_{t_2}$$

Tími (klst.)	$[H_2O_2]$ (mól L^{-1})	$\Delta[H_2O_2]$ (mól L^{-1})	Δt (klst.)	Niðurbrotshraði, (mól L^{-1} klst.$^{-1}$)
0.00	1.000			
		−0.500	6.00	0.0833
6.00	0.500			
		−0.250	6.00	0.0417
12.00	0.250			
		−0.125	6.00	0.0208
18.00	0.125			
		−0.062	6.00	0.010
24.00	0.0625			

Mynd 12.2 Hraði niðurbrots H2O2 í vatnslausn minnkar eftir því sem styrkur H2O2 minnkar.

Til að fá töflusettu niðurstöðurnar fyrir þetta niðurbrot var styrkur vetnisperoxíðs mældur á 6 klukkustunda fresti yfir heilan dag við stöðugt hitastig sem nam 40 °C. Hvarfhraði var reiknaður fyrir hvert tímabil með því að deila styrkbreytingunni með viðkomandi tímaaukningu, eins og sýnt er hér fyrir fyrsta 6 klukkustunda tímabilið:

$$\frac{-\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} = \frac{-(0.500\ \text{mol/L} - 1.000\ \text{mol/L})}{(6.00\ \text{h} - 0.00\ \text{h})} = 0.0833\ mol\ L^{-1}h^{-1}$$

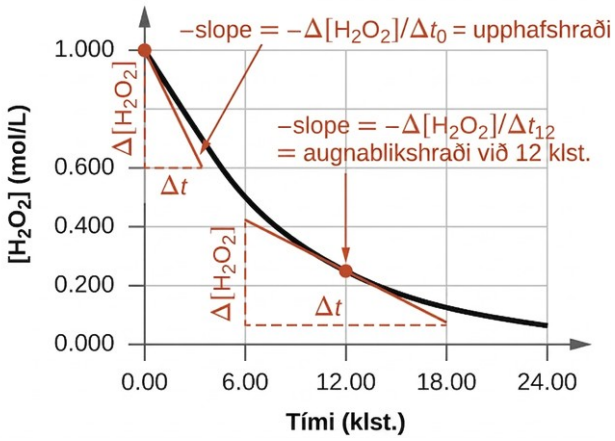
Takið eftir að hvarfhraðinn breytist með tímanum og minnkar eftir því sem hvarfinu vindur fram. Niðurstöður fyrir síðasta 6 klukkustunda tímabilið gefa hvarfhraðann:

$$\frac{-\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} = \frac{-(0.0625\ \text{mol/L} - 0.125\ \text{mol/L})}{(24.00\ \text{h} - 18.00\ \text{h})} = 0.010\ \text{mol}\ L^{-1}h^{-1}$$

Þessi hegðun gefur til kynna að hvarfið hægi stöðugt á sér með tímanum. Ef notaður er styrkur í upphafi og lok tímabils þar sem hvarfhraðinn er að breytast, fæst meðalhraði hvarfsins yfir þetta tímabil. Hraði hvarfs á tilteknum tímapunkti kallast augnablikshraði þess. Augnablikshraði hvarfs á „tíma núll“, þegar hvarfið hefst, er upphafshraði þess. Til

samanburðar má hugsa sér bíl sem hægir á sér þegar hann nálgast stöðvunarskilti. Upphafshraði bílsins — sem samsvarar upphafi efnahvarfs — væri álestur hraðamælisins á því augnabliki sem ökumaðurinn byrjar að stíga á bremsuna (to). Nokkrum andartökum síðar væri augnablikshraðinn á tilteknum tímapunkti — köllum hann t1 — nokkru minni, eins og hraðamælirinn myndi sýna á þeim tímapunkti. Eftir því sem tíminn líður mun augnablikshraðinn halda áfram að falla þar til hann nær núlli, þegar bíllinn (eða hvarfið) stöðvast. Ólíkt augnablikshraða sést meðalhraði bílsins ekki á hraðamælinum. Hins vegar er hægt að reikna hann sem hlutfallið milli ekinnar vegalengdar og þess tíma sem það tók að stöðva bílinn alveg (Δt). Líkt og hjá bílnum sem hægir á sér mun meðalhraði efnahvarfs liggja einhvers staðar á milli upphafs- og lokahraða þess.

Augnablikshraða hvarfs má ákvarða á tvo vegu. Ef tilraunaaðstæður leyfa mælingu á styrkbreytingum yfir mjög stutt tímabil, þá gefur meðalhraði, reiknaður eins og lýst var áður, nokkuð góða nálgun á augnablikshraða. Að öðrum kosti má nota myndræna aðferð sem gefur í reynd sömu niðurstöður og fengjust ef hægt væri að mæla yfir mjög stutt tímabil. Á línuriti sem sýnir styrk vetnisperoxíðs sem fall af tíma er augnablikshraði niðurbrots H_2O_2 á hvaða tíma t sem er gefinn með halla beinnar línu sem er snertill við ferilinn á þeim tíma (Mynd 12.3). Hægt er að reikna halla þessara snertla með diffrun, en sú aðferð er utan efnisramma þessa kafla.



Þetta línurit sýnir styrk sem fall af tíma fyrir 1,000 M lausn af H_2O_2. Hraðinn á hvaða tímapunkti sem er jafngildir neikvæðum halla línu sem er snertill við ferilinn á þeim tíma. Snertlar eru sýndir við t = 0 klst. („upphafshraði“) og við t = 12 klst. („augnablikshraði“ við 12 klst.).

EFNAFRÆÐI Í DAGLEGU LÍFI

Hvarfhraði í efnagreiningu: prófunarstrimlar fyrir þvaggreiningu

Læknar nota oft einnota prófunarstrimla til að mæla magn ýmissa efna í þvagi sjúklinga (Mynd 12.4). Þessir strimlar innihalda ýmis hvarfefni sem eru felld inn í litla púða á mismunandi stöðum á strimlinum. Þessi efni skipta um lit þegar þau komast í snertingu við nægilegan styrk tiltekinna efna. Í notkunarleiðbeiningum fyrir prófunarstrimla er oft lögð áhersla á að réttur lestrartími sé lykilatriði fyrir nákvæmar niðurstöður. Þessi áhersla á

lestrartíma gefur til kynna að hraðafræðilegir þættir efnahvarfanna sem eiga sér stað á strimlinum skipti miklu máli.

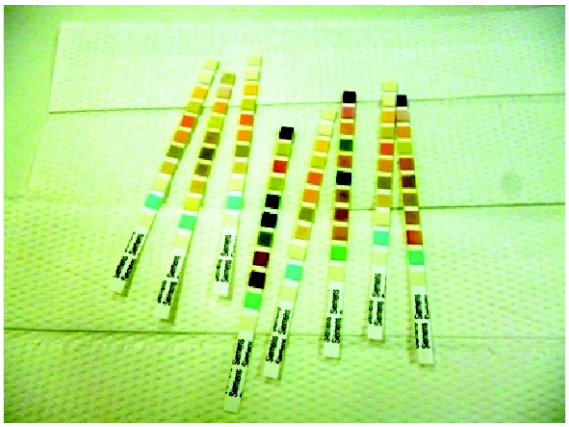
Glúkósapróf í þvagi byggist á tveggja þrepa ferli sem lýst er með efnajöfnunum hér að neðan:

$$C_6H_{12}O_6 + O_2 \xrightarrow{\text{catalyst}} C_6H_{10}O_6 + H_2O_2$$

$$H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ \xrightarrow{\text{catalyst}} 2H_2O + I_2$$

Fyrri jafnan sýnir oxun glúkósa í þvagi sem myndar glúkólaktón og vetnisperoxíð. Vetnisperoxíðið sem myndast oxar síðan litlausar joðíðjónir og myndar brúnt joð sem hægt er að greina með augum. Sumir strimlar innihalda viðbótarefni sem hvarfast við joð til að kalla fram enn skýrari litabreytingu.

Prófunarhvörfin tvö sem sýnd eru hér að ofan eru í eðli sínu mjög hæg, en sérstök ensím í púða strimilsins auka hraða þeirra. Þetta er dæmi um hvötun, viðfangsefni sem rætt verður síðar í þessum kafla. Dæmigerður glúkósaprófunarstrimill fyrir þvaggreiningu þarf um það bil 30 sekúndur til að ljúka litamyndunarhvörfunum. Ef niðurstaðan er lesin of snemma gæti það leitt til þeirrar ályktunar að styrkur glúkósa í þvagsýninu sé lægri en hann raunverulega er (falskt neikvæð niðurstaða). Ef beðið er of lengi með að meta litabreytinguna getur það leitt til falskt jákvæðrar niðurstöðu vegna hægari, óhvataðrar oxunar joðíðjóna af völdum annarra efna í þvaginu.



Mynd 12.4 Prófunarstrimlar eru gjarnan notaðir til að greina tilvist tiltekinna efna í þvagi. Margir strimlar hafa nokkra púða sem innihalda ýmis hvarfefni til að gera kleift að greina mörg efni á einum og sama strimlinum. (ljósmynd: Iqbal Osman)

Hlutfallslegur hvarfhraði

Hvarfhraða má setja fram sem breytingu á styrk hvaða hvarfefnis eða myndefnis sem er. Fyrir sérhvert efnahvarf tengjast þessar hraðajöfnur með einföldum hætti í samræmi við efnamagnfræði hvarfsins. Hraði almenna hvarfsins

$$aA \rightarrow bB$$

má setja fram út frá minnkun á styrk A eða aukningu á styrk B. Þessar tvær hraðajöfnur tengjast í samræmi við efnamagnfræði hvarfsins:

$$\text{rate} = -\left(\frac{1}{\text{a}}\right)\left(\frac{\Delta \text{A}}{\Delta t}\right) = \left(\frac{1}{\text{b}}\right)\left(\frac{\Delta \text{B}}{\Delta t}\right)$$

Skoðum efnahvarfið sem eftirfarandi jafna lýsir:

$$2\text{NH}_3(g) \rightarrow \text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g)$$

Sambandið milli hvarfhraða, til dæmis þegar hann er settur fram út frá myndun köfnunarefnis og eyðslu ammoníaks, er:

$$-\frac{\Delta \text{mol NH}_3}{\Delta t} \times \frac{1 \text{ mol N}_2}{2 \text{ mol NH}_3} = \frac{\Delta \text{mol N}_2}{\Delta t}$$

Þetta má setja fram á styttra formi með því að sleppa einingum efnamagnfræðilega stuðulsins:

$$-\frac{1}{2}\frac{\Delta \text{mol NH}_3}{\Delta t} = \frac{\Delta \text{mol N}_2}{\Delta t}$$

Athugið að mínusmerki hefur verið bætt við sem þátt til að taka tillit til gagnstæðra merkja magnbreytinganna tveggja (magn hvarfefnis minnkar á meðan magn myndefnis eykst). Í einsleitum efnahvörfum eru bæði hvarfefni og myndefni í sömu lausn og taka því sama rúmmál. Þess vegna má skipta mólmagni út fyrir mólstyrk:

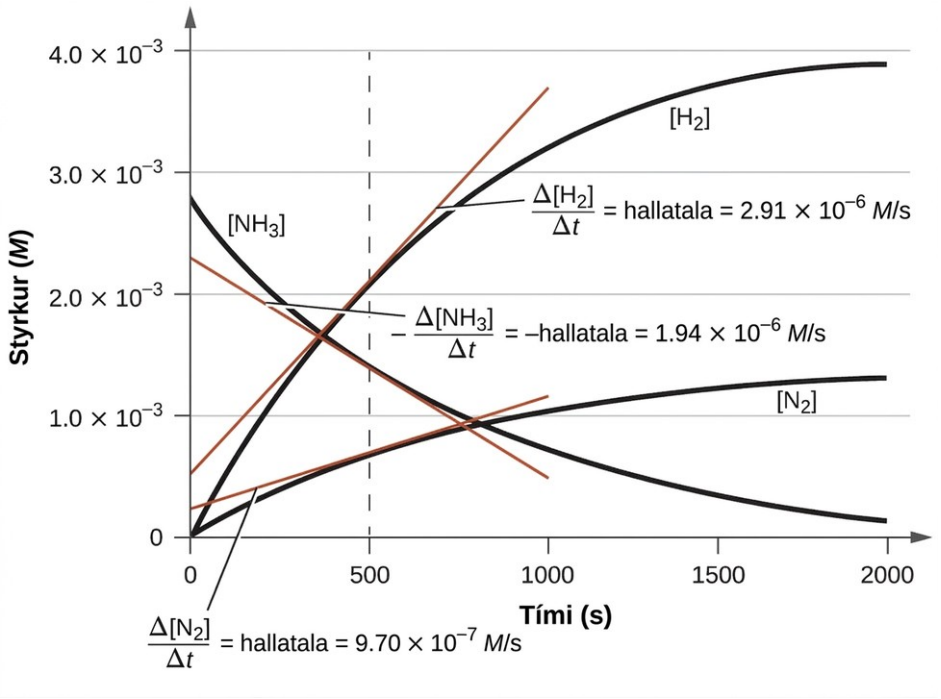
$$-\frac{1}{2}\frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t}$$

Á sama hátt er myndunarhraði H2 þrisvar sinnum meiri en myndunarhraði N2 vegna þess að þrjú mól af H2 myndast fyrir hvert mól af N2 sem myndast.

$$\frac{1}{3}\frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t}$$

Mynd 12.5 sýnir styrkbreytingar yfir tíma við sundrun ammoníaks í köfnunarefni og vetni við 1100 °C. Hallatölur snertlanna við t = 500 s sýna að augnablikshraði allra þriggja efnanna sem taka þátt í hvarfinu tengist samkvæmt efnamagnfræðilegum stuðlum þeirra. Til dæmis sést að myndunarhraði vetnis er þrisvar sinnum meiri en myndunarhraði köfnunarefnis:

$$\frac{2.91 \times 10^{-6}\, M/\text{s}}{9.70 \times 10^{-7}\, M/\text{s}} \approx 3$$



Mynd 12.5 Breytingar á styrk hvarfefnis og myndefna fyrir hvarfið. Breytingarhraði styrkjanna þriggja tengist efnahlutföllum hvarfsins, eins og sést á mismunandi halla snertilínanna við t = 500 s.$2\,NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$.

DÆMI 12.1

Framsetning á hlutfallslegum hvarfhraða

Fyrsta skrefið í framleiðslu saltpéturssýru er bruni ammoníaks:

$$4\,NH_3(g) + 5\,O_2(g) \rightarrow 4\,NO(g) + 6\,H_2O(g)$$

Skrifið jöfnurnar sem tengja saman eyðsluhraða hvarfefnanna og myndunarhraða myndefnanna.

Lausn

Með hliðsjón af efnamagnfræði þessa einsleita efnahvarfs er eyðsluhraði hvarfefna og myndunarhraði myndefna eftirfarandi:

$$-\frac{1}{4}\frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t} = -\frac{1}{5}\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{1}{4}\frac{\Delta[NO]}{\Delta t} = \frac{1}{6}\frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t}$$

Prófaðu þig

Myndunarhraði Br2 er 6,0 × 10⁻⁶ mól L^{-1} s^{-1} í hvarfi sem lýst er með eftirfarandi nettójónajöfnu:×

$$5Br^- + BrO_3^- + 6H^+ \rightarrow 3Br_2 + 3H_2O$$

Skrifið jöfnurnar sem tengja saman eyðsluhraða hvarfefnanna og myndunarhraða myndefnanna.

SVAR:

$$-\frac{1}{5}\frac{\Delta[\mathrm{Br^-}]}{\Delta t}=-\frac{\Delta[\mathrm{BrO_3{}^-}]}{\Delta t}=-\frac{1}{6}\frac{\Delta[\mathrm{H^+}]}{\Delta t}=\frac{1}{3}\frac{\Delta[\mathrm{Br_2}]}{\Delta t}=\frac{1}{3}\frac{\Delta[\mathrm{H_2O}]}{\Delta t}$$

DÆMI 12.2

Hvarfhraðajöfnur fyrir niðurbrot H_2O_2

Línuritið á Mynd 12.3 sýnir niðurbrotshraða H2O2 með tímanum:

$$2\mathrm{H_2O_2}\rightarrow 2\mathrm{H_2O}+\mathrm{O_2}$$

Miðað við þessi gögn reynist augnablikshraði niðurbrots H2O2 við t = 11,1 klst. vera 3,20 × 10^{-2} mól L^{-1} klst.$^{-1}$, það er:
×

$$-\frac{\Delta[\mathrm{H_2O_2}]}{\Delta t}=3.20\times10^{-2}\,\mathrm{mol\,L^{-1}h^{-1}}$$

Hver er augnablikshraði myndunar H2O og O2?

Lausn

Efnamagnfræði hvarfsins sýnir að

$$-\frac{1}{2}\frac{\Delta[\mathrm{H_2O_2}]}{\Delta t}=\frac{1}{2}\frac{\Delta[\mathrm{H_2O}]}{\Delta t}=\frac{\Delta[\mathrm{O_2}]}{\Delta t}$$

Þess vegna:

$$\frac{1}{2}\times3.20\times10^{-2}\,\mathrm{mol\,L^{-1}h^{-1}}=\frac{\Delta[\mathrm{O_2}]}{\Delta t}$$

and

$$\frac{\Delta[\mathrm{O_2}]}{\Delta t}=1.60\times10^{-2}\,\mathrm{mol\,L^{-1}h^{-1}}$$

Miðað við efnamagnfræði þessa efnahvarfs, eins og sýnt er hér að ofan, er hraði myndunar vatns því

$$\frac{\Delta[\mathrm{H_2O}]}{\Delta t}=2\frac{\Delta[\mathrm{O_2}]}{\Delta t}=(2)(1.60\times10^{-2}\,\mathrm{mol\,L^{-1}h^{-1}})=3.20\times10^{-2}\,\mathrm{mol\,L^{-1}h^{-1}}$$

Prófaðu þig

Ef niðurbrotshraði ammoníaks, NH3, við 1150 K er 2,10 × 10^{-6} mól L^{-1} s^{-1}, hver er myndunarhraði köfnunarefnis og vetnis?×

SVAR:

1.05×10^{-6} mol/L/s, N_2 and 3.15×10^{-6} mol/L/s, H_2.

12.2 Þættir sem hafa áhrif á hvarfhraða

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- lýsa áhrifum eðlis hvarfefna, eðlisástands, hitastigs, styrks og hvötunar á hvarfhraða

Hraði þess að hvarfefni eyðast og myndefni myndast í efnahvörfum er mjög breytilegur. Í þessum kafla verður fjallað um fimm þætti sem jafnan hafa áhrif á hraða efnahvarfa: eðli hvarfefnanna, skiptingu þeirra (eitt stórt stykki samanborið við margar smáar agnir), hitastig hvarfefnanna, styrk þeirra og tilvist hvata.

Eðli hvarfefnanna

Hvarfhraði ræðst af eðli þeirra efna sem taka þátt í hvarfinu. Efnahvörf sem virðast svipuð geta haft mismunandi hraða við sömu aðstæður, eftir því hvaða hvarfefni eiga í hlut. Þegar til dæmis litlir bitar af málmunum járni og natríum komast í snertingu við loft, hvarfast natríum að fullu við loftið á einni nóttu, en járnið verður varla fyrir áhrifum. Hvarfgjörnu málmarnir kalsíum og natríum hvarfast báðir við vatn og mynda vetnisgas og basa. Kalsíum hvarfast þó með hóflegum hraða, en natríum hvarfast svo hratt að hvarfið er nánast sprengifimt.

Eðlisástand hvarfefnanna

Efnahvarf milli tveggja eða fleiri efna krefst náinnar snertingar hvarfefnanna. Þegar hvarfefni eru í mismunandi eðlisástandi, eða fösum (fast efni, vökvi, gas eða uppleyst efni), á hvarfið sér aðeins stað á snertifleti fasanna. Lítum á misleitt efnahvarf milli fasts fasa og annaðhvort vökvafasa eða gasfasa. Í samanburði við hvarfhraða stórra fastra agna er hraðinn meiri fyrir smærri agnir, vegna þess að stærra yfirborðsflatarmál er í snertingu við hinn fasann. Til dæmis hvarfast stórir járnbitar hægar við sýrur en fíngert járnduft (mynd 12.6). Stórir viðardrumbar glóa, smærri spýtur brenna hratt og sag getur brunnið með sprengikrafti.



Mynd 12.6 (a) Járnduft hvarfast hratt við þynnta saltsýru og myndar vetnisgasbólur: Fe(s) + HCl(aq) 2FeCl2(aq) + 3H2(g). (b) Járnnagli hvarfast hægar vegna þess að yfirborðsflatarmálið sem kemst í snertingu við sýruna er miklu minna. →

TENGILL Á NÁMSEFNI

Horfðu á þetta myndband til að sjá hvarf sesíums við vatn í hægmynd og umræðu um hvernig eðlisástand hvarfefna og kornastærð þeirra hafa áhrif á hvarfhraða.

Hitastig hvarfefnanna

Efnahvörf gerast venjulega hraðar við hærra hitastig. Matur getur skemmst fljótt ef hann er skilinn eftir á eldhúsborðinu. Hins vegar hægir lægra hitastig inni í ísskáp á því ferli þannig að sami matur helst ferskur í marga daga. Á rannsóknarstofum er oft notast við gasbrennara, hitaplötur og ofna til að hraða hvörfum sem ganga hægt við venjulegt hitastig. Í mörgum efnaferlum tvöfaldast hvarfhraðinn um það bil þegar hitastigið er hækkað um 10 °C.

Styrkur hvarfefnanna

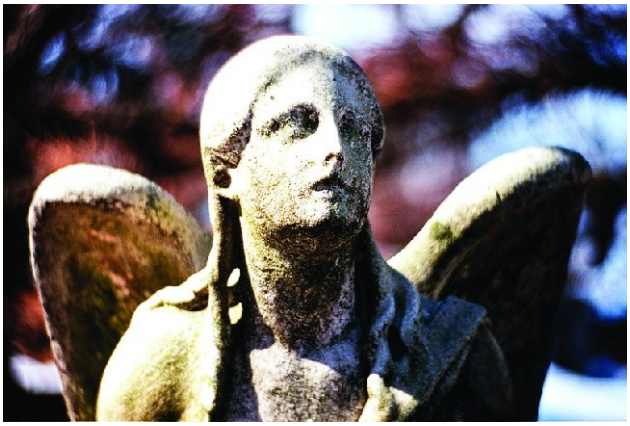
Hraði margra hvarfa er háður styrk hvarfefnanna. Hraðinn eykst venjulega þegar styrkur eins eða fleiri hvarfefna eykst. Til dæmis skemmist kalsíumkarbónat ($CaCO_3$) vegna hvarfs þess við mengunarvaldinn brennisteinstvíoxíð. Hraði þessa hvarfs er háður magni brennisteinstvíoxíðs í loftinu (mynd 12.7). Brennisteinstvíoxíð er súrt oxíð og sameinast vatnsgufu í loftinu og myndar brennisteinssýrling í eftirfarandi hvarfi:

$$SO_2(g) + H_2O(g) \rightarrow H_2SO_3(aq)$$

Kalsíumkarbónat hvarfast við brennisteinssýrling á eftirfarandi hátt:

$$CaCO_3(s) + H_2SO_3(aq) \rightarrow CaSO_3(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

Í menguðu andrúmslofti, þar sem styrkur brennisteinstvíoxíðs er hár, skemmist kalsíumkarbónat hraðar en í minna menguðu lofti. Á sama hátt brennur fosfór mun hraðar í hreinu súrefni en í lofti, sem inniheldur aðeins um 20% súrefni.



Mynd 12.7 Styttur úr karbónatsamböndum, eins og kalksteini og marmara, veðrast venjulega hægt með tímanum vegna áhrifa vatns og varmaþenslu og samdráttar. Mengunarvaldar á borð við brennisteinstvíoxíð geta hins vegar flýtt fyrir veðruninni. Eftir því sem styrkur loftmengunar eykst skemmist kalksteinninn hraðar. (heimild: James P. Fisher III)

TENGILL Á NÁMSEFNI

Fosfór brennur hratt í lofti, en hann brennur enn hraðar ef styrkur súrefnis er meiri. Horfðu á þetta myndband til að sjá dæmi.

Tilvist hvata

Tiltölulega þunnar vatnslausnir vetnisperoxíðs (H_2O_2) eru gjarnan notaðar sem útvortis sótthreinsiefni. Vetnisperoxíð brotnar niður og myndar vatn og súrefnisgas samkvæmt jöfnunni:

$$2\,H_2O_2(aq) \rightarrow 2\,H_2O(l) + O_2(g)$$

Við venjulegar aðstæður á þetta niðurbrot sér stað mjög hægt. Þegar þunnri $H_2O_2(aq)$-lausn er hins vegar hellt í opið sár gerist efnahvarfið hratt og lausnin freyðir vegna mikillar myndunar súrefnisgass. Þessi mikli munur stafar af tilvist efna í berskjölduðum vefjum sársins sem flýta fyrir niðurbrotsferlinu. Efni sem auka hvarfhraða kallast hvatar og fjallað er nánar um þá síðar í þessum kafla.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Efnahvörf eiga sér stað þegar sameindir rekast hver á aðra og umbreytast efnafræðilega. Áður en efnahvarf er framkvæmt á rannsóknarstofu geta vísindamenn notað sameindalíkanahermanir til að spá fyrir um hvernig breyturnar sem fjallað var um hér að framan hafa áhrif á hvarfhraðann. Notaðu gagnvirka líkanið PhET Reactions & Rates til að kanna hvernig hitastig, styrkur og eðli hvarfefna hafa áhrif á hvarfhraða.

12.3 Hraðalögmál

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- útskýra form og hlutverk hraðalögmáls
- nota hraðalögmál til að reikna hvarfhraða
- nota gögn um hraða og styrk til að ákvarða hvarfstig og leiða út hraðalögmál

Eins og lýst var í fyrri kafla hefur styrkur hvarfefna oft áhrif á hvarfhraða. Hraðalögmál, eða hraðajöfnur, eru stærðfræðilegar framsetningar sem lýsa sambandi milli hraða efnahvarfs og styrks hvarfefna þess. Sem dæmi má skoða hvarfið sem lýst er með efnajöfnunni

$$aA + bB \rightarrow products$$

þar sem a og b eru stuðlar efnajöfnunnar. Hraðalögmál þessa hvarfs er ritað sem:

$$\text{rate} = k\left[A\right]^m\left[B\right]^n)\Big)$$

þar sem [A] og [B] tákna mólstyrk hvarfefna og k er hraðafastinn, sem er einkennandi fyrir tiltekið efnahvarf við tiltekið hitastig. Veldin m og n eru hvarfstig hvarfsins með tilliti til hvarfefnanna A og B. Hraðafastinn er óháður styrk hvarfefna en breytist með hitastigi.

Hvarfstigin í hraðalögmáli lýsa því stærðfræðilega hvernig hvarfhraðinn er háður styrk hvarfefnanna. Í almenna hraðalögmálinu hér að ofan er hvarfið af m-ta stigi með tilliti til A og af n-ta stigi með tilliti til B. Heildarhvarfstigið er summan m + n.

Hraðalögmálið:

$$\text{rate} = k\left[H_2O_2\right)$$

lýsir efnahvarfi sem er af fyrsta stigi með tilliti til vetnisperoxíði og af fyrsta stigi í heildina. Hraðalögmálið:

$$\text{rate} = k\left[C_4H_6\right)^2$$

lýsir efnahvarfi sem er af öðru stigi með tilliti til C_4H_6 og af öðru stigi í heildina. Hraðalögmálið:

$$\text{rate} = k[H^+]\left[OH^-\right)$$

lýsir efnahvarfi sem er af fyrsta stigi með tilliti til H^+, af fyrsta stigi með tilliti til OH^- og af öðru stigi í heildina.

DÆMI 12.3

Að rita hraðalögmál út frá hvarfstigum

Tilraun sýnir að efnahvarf köfnunarefnisdíoxíðs við kolmónoxíð:

$$\mathrm{NO_2}(g) + \mathrm{CO}(g) \rightarrow \mathrm{NO}(g) + \mathrm{CO_2}(g)$$

er af öðru stigi með tilliti til NO_2 og af núllta stigi með tilliti til CO við 100 °C. Hvert er hraðalögmál efnahvarfsins?

Lausn

Efnahvarfið mun hafa formið:

$$\text{rate} = k[\mathrm{NO_2}]^m[\mathrm{CO}]^n$$

Hvarfið er af öðru stigi með tilliti til NO_2; því er m = 2. Hvarfið er af núllta stigi með tilliti til CO; því er n = 0. Hraðalögmálið er:

$$\text{rate} = k[\mathrm{NO_2}]^2[\mathrm{CO}]^0 = k[\mathrm{NO_2}]^2$$

Munið að tala í núllta veldi er jöfn 1, þannig að $[CO]^0 = 1$. Þess vegna má sleppa styrkliði CO úr hraðalögmálinu: hvarfhraðinn er eingöngu háður styrk NO_2. Í síðari kafla um hvarfganga verður útskýrt hvernig styrkur hvarfefnis getur verið án áhrifa á hraðalögmálið þótt hvarfefnið komi fram í heildarjöfnunni.

Prófaðu þig

Hraðalögmálið fyrir hvarfið:

$$\mathrm{H_2}(g) + 2\,\mathrm{NO}(g) \rightarrow \mathrm{N_2O}(g) + \mathrm{H_2O}(g)$$

hefur verið ákvarðað sem hraði = $k[NO]^2[H_2]$. Hvert er hvarfstigið með tilliti til hvors hvarfefnis fyrir sig og hvert er heildarhvarfstigið?

SVAR:

hvarfstig með tilliti til NO = 2; hvarfstig með tilliti til H_2 = 1; heildarhvarfstig = 3

Prófaðu þig

Í umestrunarhvarfi hvarfast þríglýseríð við alkóhól og mynda ester og glýseról. Margir nemendur læra um hvarfið milli metanóls (CH_3OH) og etýlasetats ($CH_3CH_2OCOCH_3$) sem sýnidæmi um efnahvarf áður en þeir rannsaka efnahvörfin sem notuð eru til að framleiða lífdísil:

$$\mathrm{CH_3OH} + \mathrm{CH_3CH_2OCOCH_3} \rightarrow \mathrm{CH_3OCOCH_3} + \mathrm{CH_3CH_2OH}$$

Hraðalögmál efnahvarfsins milli metanóls og etýlasetats hefur, við ákveðnar aðstæður, verið ákvarðað sem:

$$\text{rate} = k\left[\mathrm{CH_3OH}\right]$$

Hvert er hvarfstig efnahvarfsins með tilliti til metanóls og etýlasetats, og hvert er heildarhvarfstigið?

SVAR:

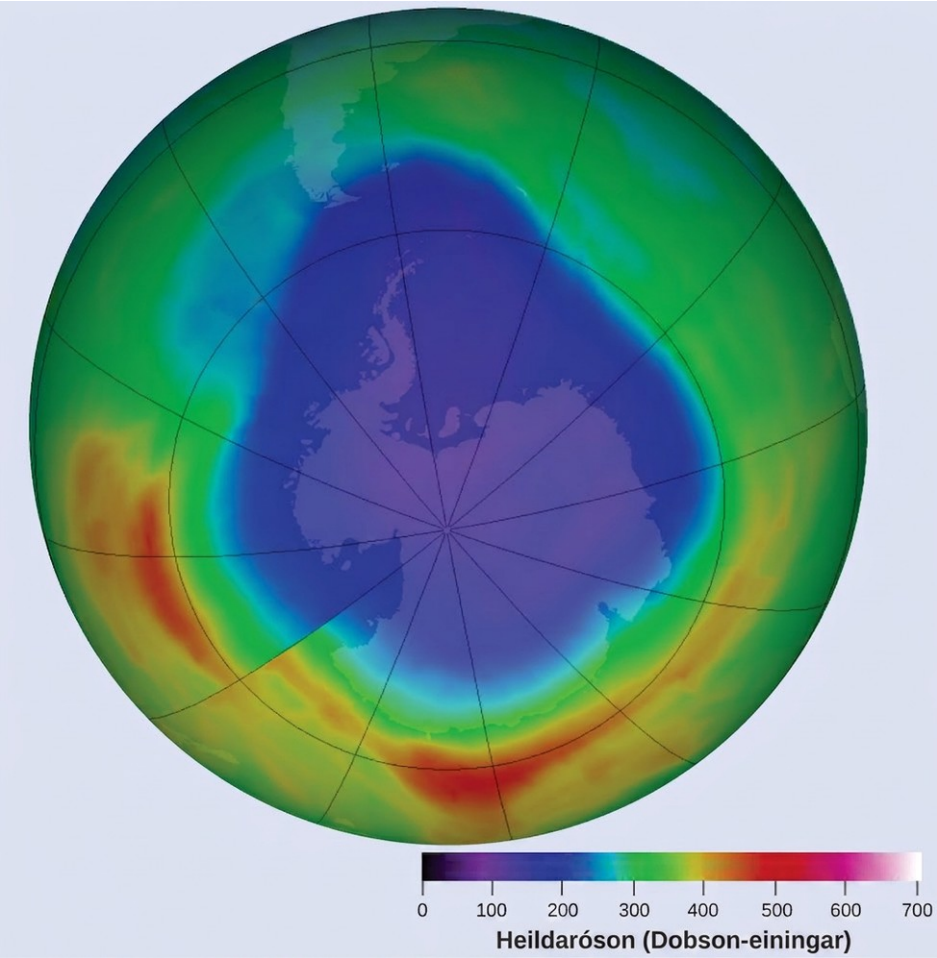
hvarfstig með tilliti til CH_3OH = 1; hvarfstig með tilliti til $CH_3CH_2OCOCH_3$ = 0; heildarhvarfstig = 1

Algeng tilraunaaðferð við ákvörðun hraðalögmála er aðferð upphafshraða. Þessi aðferð felur í sér að mæla hvarfhraða í mörgum tilraunum sem framkvæmdar eru með mismunandi upphafsstyrk hvarfefna. Með því að bera saman mældan hraða í þessum tilraunum er hægt að ákvarða hvarfstigin og þar með hraðafastann, sem saman eru notuð til að setja fram hraðalögmál. Þessi nálgun er sýnd í næstu tveimur sýnidæmum.

DÆMI 12.4

Ákvörðun hraðalögmáls út frá upphafshraða

Óson í efri lögum lofthjúpsins eyðist þegar það hvarfast við köfnunarefnisoxíð. Hraði efnahvarfa köfnunarefnisoxíða við óson er mikilvægur þáttur í mati á því hversu mikilvæg þessi efnahvörf eru við myndun ósongatsins yfir Suðurskautslandinu (Mynd 12.8). Eitt slíkt efnahvarf er sameining nituroxíðs, NO, og ósons, O_3:



Mynd 12.8 Jafngildislínukort sem sýnir styrk ósons í heiðhvolfinu og „ósongatið“ sem myndast yfir Suðurskautslandinu á vorin. (mynd: breytt verk frá NASA)

$$\mathrm{NO}(g) + \mathrm{O_3}(g) \rightarrow \mathrm{NO_2}(g) + \mathrm{O_2}(g)$$

Þetta efnahvarf hefur verið rannsakað á rannsóknarstofu og eftirfarandi hraðagögn voru ákvörðuð við 25 °C.

Tilraun	[NO] (mól/L)	[O_3] (mol/L)	$\frac{\Delta[\mathrm{NO_2}]}{\Delta t}\left(\mathrm{mol\,L^{-1}\,s^{-1}}\right)$
1	1.00×10^{-6}	3.00×10^{-6}	6.60×10^{-5}
2	1.00×10^{-6}	6.00×10^{-6}	1.32×10^{-4}
3	1.00×10^{-6}	9.00×10^{-6}	1.98×10^{-4}
4	2.00×10^{-6}	9.00×10^{-6}	3.96×10^{-4}
5	3.00×10^{-6}	9.00×10^{-6}	5.94×10^{-4}

Ákvarðaðu hraðalögmálið og hraðafastann fyrir efnahvarfið við 25 °C.

Lausn

Hraðalögmálið mun hafa formið:

$$\text{rate} = k\left[\text{NO}\right]^{m}\left[\text{O}_3\right]^{n})$$

Ákvarðið gildi m, n og k út frá tilraunagögnunum með því að nota eftirfarandi þríþætta ferli:

1. Skref 1.
   Ákvarðaðu gildi m út frá gögnunum þar sem [NO] er breytilegt og [O₃] er stöðugt. Í síðustu þremur tilraununum er [NO] breytilegt á meðan [O₃] helst stöðugt. Þegar [NO] tvöfaldast frá tilraun 3 til 4 tvöfaldast hraðinn, og þegar [NO] þrefaldast frá tilraun 3 til 5 þrefaldast hraðinn einnig. Þannig er hraðinn einnig í beinu hlutfalli við [NO] og m í hraðalögmálinu er jafnt og 1.
2. Skref 2.
   Ákvarðaðu gildi n út frá gögnunum þar sem [O₃] er breytilegt og [NO] er stöðugt. Í fyrstu þremur tilraununum er [NO] stöðugt og [O₃] breytilegt. Hraði hvarfsins breytist í beinu hlutfalli við breytinguna á [O₃]. Þegar [O₃] tvöfaldast frá tilraun 1 til 2 tvöfaldast hraðinn; þegar [O₃] þrefaldast frá tilraun 1 til 3 þrefaldast hraðinn einnig. Þannig er hraðinn í beinu hlutfalli við [O₃] og n er jafnt og 1. Hraðalögmálið er því:

   $$\text{rate} = k\left[\text{NO}\right)^{1}\left[\text{O}_3\right)^{1} = k\left[\text{NO}\right]\left[\text{O}_3\right)$$
3. Skref 3.
   Ákvarðaðu gildi k út frá einu setti styrkja og samsvarandi hraða. Gögnin úr tilraun 1 eru notuð hér að neðan:

$$\begin{aligned} k &= \frac{\text{rate}}{[\text{NO}][\text{O}_3]} \\ &= \frac{6.60 \times 10^{-5}\ \cancel{\text{mol L}^{-1}}\text{s}^{-1}}{(1.00 \times 10^{-6}\ \cancel{\text{mol L}^{-1}})\ (3.00 \times 10^{-6}\ \text{mol L}^{-1})} \\ &= 2.20\ \times\ 10^{7}\ \text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1} \end{aligned}$$

Prófaðu þig

Asetaldehýð brotnar niður við hitun og myndar metan og kolmónoxíð samkvæmt jöfnunni:

$$\text{CH}_3\text{CHO}(g) \rightarrow \text{CH}_4(g) + \text{CO}(g)$$

Ákvarðið hraðalögmálið og hraðafastann fyrir hvarfið út frá eftirfarandi tilraunagögnum:

Tilraun	[CH₃CHO] (mol/L)	$-\frac{\Delta[\text{CH}_3\text{CHO}]}{\Delta t}\left(\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}\right)$
1	1.75×10^{-3}	2.06×10^{-11}
2	3.50×10^{-3}	8.24×10^{-11}
3	7.00×10^{-3}	3.30×10^{-10}

SVAR:

$\text{rate} = k\left[\text{CH}_3\text{CHO}\right]^2$ with $k = 6.73 \times 10^{-6}$ L/mol/s

DÆMI 12.5

Ákvörðun hraðalögmáls út frá upphafshraða

Með því að nota aðferð upphafshraða og tilraunagögnin skal ákvarða hraðalögmálið og gildi hraðafastans fyrir þetta efnahvarf:

$$2\text{NO}(g) + \text{Cl}_2(g) \rightarrow 2\text{NOCl}(g)$$

Tilraun	[NO] (mól/L)	[Cl_2] (mol/L)	$-\frac{\Delta[\text{NO}]}{\Delta t}\left(\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}\right)$
1	0.10	0.10	0.00300
2	0.10	0.15	0.00450
3	0.15	0.10	0.00675

Lausn

Hraðalögmál þessa efnahvarfs hefur eftirfarandi form:

$$\text{rate} = k\left[\text{NO}\right]^m\left[\text{Cl}_2\right)^n\right)$$

Eins og í dæmi 12.4 er verkefnið leyst skref fyrir skref. Fyrst eru gildi m og n ákvörðuð út frá tilraunagögnunum og síðan eru þessi gildi notuð til að ákvarða gildi k út frá gögnum einnar tilraunar.

1. Skref 1.
   Ákvarðaðu gildi m út frá gögnunum þar sem [NO] er breytilegt og [Cl_2] er stöðugt. Skrifaðu hlutföllin með lágvísunum x og y til að gefa til kynna gögn úr tveimur mismunandi tilraunum:

   $$\frac{\text{rate}_x}{\text{rate}_y} = \frac{k\left[\text{NO}\right]_x^m\left[\text{Cl}_2\right]_x^n}{k\left[\text{NO}\right]_y^m\left[\text{Cl}_2\right]_y^n}$$

   Ef notuð eru þriðja tilraunin og fyrsta tilraunin, þar sem [Cl_2] er óbreytt, fæst:

   $$\frac{\text{rate 3}}{\text{rate 1}} = \frac{0.00675}{0.00300} = \frac{k\left(0.15\right)^m\left(0.10\right)^n}{k\left(0.10\right)^m\left(0.10\right)^n}$$

   Ef jafngildar stærðir í teljara og nefnara eru styttar út stendur eftir:

   $$\frac{0.00675}{0.00300} = \frac{\left(0.15\right)^m}{\left(0.10\right)^m}$$

sem einfaldast í:

$2.25 = (1.5)^m$

Notaðu lógaritma til að ákvarða gildi veldisvísisins m:

$$\begin{aligned} \ln(2.25) &= m\ln(1.5) \\ \frac{\ln(2.25)}{\ln(1.5)} &= m \\ 2 &= m \end{aligned}$$

Staðfestu niðurstöðuna

$1.5^2 = 2.25$

2. Skref 2.

Ákvarðaðu gildi n út frá gögnunum þar sem [Cl₂] er breytilegt og [NO] er stöðugt.

$$\frac{\text{rate 2}}{\text{rate 1}} = \frac{0.00450}{0.00300} = \frac{k(0.10)^m(0.15)^n}{k(0.10)^m(0.10)^n}$$

Stytting gefur:

$$\frac{0.0045}{0.0030} = \frac{(0.15)^n}{(0.10)^n}$$

sem einfaldast í:

$1.5 = (1.5)^n$

Því hlýtur n að vera 1 og form hraðalögmálsins er:

$$\text{rate} = k[\text{NO}]^m[\text{Cl}_2]^n = k[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]$$

3. Skref 3.

Ákvarðið tölugildi hraðafastans k ásamt viðeigandi mælieiningum. Mælieiningar fyrir hvarfhraða eru mól/L/s. Mælieiningar fyrir k eru þær sem þarf til þess að innsetning í hraðalögmálið gefi réttar mælieiningar fyrir hraðann. Í þessu dæmi eru mælieiningar styrksliðarins mól³/L³. Mælieiningar fyrir k ættu að vera mól⁻² L² s⁻¹ svo að hraðinn verði gefinn upp í mól/L/s.

Til að ákvarða gildi k þegar hraðalögmálið hefur verið leyst er einfaldlega hægt að setja inn gildi úr fyrstu tilrauninni og leysa fyrir k:

$$\begin{aligned} 0.00300\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1} &= k\left(0.10\ \text{mol L}^{-1}\right)^{2}\left(0.10\ \text{mol L}^{-1}\right)^{1} \\ k &= 3.0\ \text{mol}^{-2}\ \text{L}^{2}\ \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

Prófaðu þig

Notaðu meðfylgjandi gögn um upphafshraða til að leiða út hraðalögmál fyrir efnahvarfið sem hefur jöfnuna:

$$\text{OCl}^{-}(aq) + \text{I}^{-}(aq) \rightarrow \text{OI}^{-}(aq) + \text{Cl}^{-}(aq)$$

Tilraun	[OCl⁻] (mol/L)	[I⁻] (mol/L)	Upphafshraði (mól/L/s)
1	0.0040	0.0020	0.00184
2	0.0020	0.0040	0.00092
3	0.0020	0.0020	0.00046

Ákvarðið hraðalögmálið og gildi hraðafastans k ásamt viðeigandi mælieiningum fyrir þetta efnahvarf.

SVAR:

$$\frac{\text{rate 2}}{\text{rate 3}} = \frac{0.00092}{0.00046} = \frac{k(0.0020)^{x}(0.0040)^{y}}{k(0.0020)^{x}(0.0020)^{y}}$$

hraði2/hraði3 = 0,00092/0,00046 = k(0,0020)ˣ(0,0040)ʸ / k(0,0020)ˣ(0,0020)ʸ; 2,00 = 2,00ʸ; y = 1. hraði1/hraði2 = 0,00184/0,00092 = k(0,0040)ˣ(0,0020)ʸ / k(0,0020)ˣ(0,0040)ʸ; 2,00 = 2ˣ/2ʸ; 2,00 = 2ˣ/2¹; 4,00 = 2ˣ; x = 2. Ef styrkupplýsingum úr tilraun 1 er stungið inn og leyst er fyrir k fæst: hraði = k[OCl⁻]²[I⁻]¹; 0,00184 = k(0,0040)²(0,0020)¹; k = 5,75 × 10⁴ mól⁻² L² s⁻¹.

$$\begin{aligned} 2.00 &= \frac{2^{x}}{2^{y}} \\ 2.00 &= \frac{2^{x}}{2^{1}} \\ 4.00 &= 2^{x} \\ x &= 2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{rate} &= k\left[\text{OCl}^{-}\right]^{2}\left[\text{I}^{-}\right]^{1} \\ 0.00184 &= k(0.0040)^{2}(0.0020)^{1} \\ k &= 5.75 \times 10^{4}\ \text{mol}^{-2}\ \text{L}^{2}\text{s}^{-1} \end{aligned}$$

$$\frac{\text{rate 1}}{\text{rate 2}} = \frac{0.00184}{0.00092} = \frac{k(0.0040)^{x}(0.0020)^{y}}{k(0.0020)^{x}(0.0040)^{y}}$$

Hvarfstig og einingar hraðafasta

Í sumum dæmum okkar vill svo til að hvarfstigin í hraðalögmálinu eru þau sömu og stuðlarnir í efnajöfnu hvarfsins. Þetta er aðeins tilviljun og mjög oft er því ekki þannig farið.

Hraðalögmál geta sýnt brotastig fyrir sum hvarfefni, og neikvæð hvarfstig sjást stundum þegar aukning á styrk eins hvarfefnis veldur minnkun á hvarfhraða. Hér eru nokkur dæmi sem lýsa þessu:

$$\begin{aligned}
&\mathrm{NO_2 + CO \longrightarrow NO + CO_2} && \text{rate} = k[\mathrm{NO_2}]^2 \\
&\mathrm{CH_3CHO \longrightarrow CH_4 + CO} && \text{rate} = k[\mathrm{CH_3CHO}]^2 \\
&\mathrm{2N_2O_5 \longrightarrow NO_2 + O_2} && \text{rate} = k\,[\mathrm{N_2O_5}] \\
&\mathrm{2NO_2 + F_2 \longrightarrow 2NO_2F} && \text{rate} = k\,[\mathrm{NO_2}]\ [\mathrm{F_2}] \\
&\mathrm{2NO_2Cl \longrightarrow 2NO_2 + Cl_2} && \text{rate} = k\,[\mathrm{NO_2Cl}]
\end{aligned}$$

Mikilvægt er að hafa í huga að hraðalögmál ákvarðast eingöngu með tilraunum og ekki er hægt að spá fyrir um þau með áreiðanlegum hætti út frá efnamagnfræði hvarfsins.

Einingar hraðafasta eru breytilegar eftir því sem við á til að samræmast heildarhvarfstigi hvarfsins. Eining hraðafastans fyrir annars stigs hvarfið sem lýst er í dæmi 12.4 var ákvörðuð sem L mól⁻¹ s⁻¹. Fyrir þriðja stigs hvarf er einingin L² mól⁻² s⁻¹, og fyrir fyrsta stigs hvarf er hún s⁻¹.

$$\mathrm{L\,mol^{-1}s^{-1}}.$$

$$\mathrm{L^{2}\,mol^{-2}s^{-1}}.$$

$$\mathrm{L^{\,x-1}\,mol^{1-x}s^{-1}}.$$

Einingar hraðafasta fyrir algeng hvarfstig

Tafla 12.1

Heildarhvarfstig (x)	Rate Constant Unit ($L^{x-1}\,mol^{1-x}\,s^{-1}$)
0 (núllta stigs)	mol L^{-1} s^{-1}
1 (fyrsta stigs)	s^{-1}
2 (annars stigs)	L mol^{-1} s^{-1}
3 (þriðja stigs)	L^2 mol^{-2} s^{-1}

Athugið að einingarnar í þessari töflu eru leiddar út miðað við tilteknar einingar fyrir styrk (mól/L) og tíma (s). Þó má nota hvaða gildar einingar sem er fyrir styrk og tíma, svo framarlega sem einingar hraðafastans eru samræmdar þeim.

12.4 Heildarhraðalögmál

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- útskýra form og hlutverk heildarhraðalögmáls
- framkvæma útreikninga með heildarhraðalögmálum fyrir núllta, fyrsta og annars stigs efnahvörf
- skilgreina helmingunartíma og framkvæma tengda útreikninga
- ákvarða stig efnahvarfs út frá styrk/tíma gögnum

Hraðalögmálin sem rædd hafa verið hingað til tengja saman hraða og styrk hvarfefna. Einnig má ákvarða annað form hvers hraðalögmáls sem tengir saman styrk hvarfefna og tíma. Þessi lögmál kallast heildarhraðalögmál. Heildarhraðalögmál má nota til að ákvarða magn hvarfefnis eða myndefnis sem er til staðar eftir ákveðinn tíma, eða til að áætla þann tíma sem þarf til þess að hvarf gangi að ákveðnu marki. Til dæmis er heildarhraðalögmál notað til að ákvarða hversu lengi þarf að geyma geislavirkt efni þar til geislavirkni þess hefur minnkað niður í öruggt mark.

Með stærðfræðigreiningu má heilda hraðalögmál efnahvarfs með tilliti til tíma og fá þannig jöfnu sem tengir magn hvarfefnis eða myndefnis í hvarfblöndu við þann tíma sem liðinn er af hvarfinu. Þetta ferli getur ýmist verið mjög einfalt eða mjög flókið, allt eftir því hversu flókið hraðalögmálið er. Hér einbeitum við okkur að heildarhraðalögmálum fyrir hvörf af fyrsta, öðru og núllta stigi.

Hvörf af fyrsta stigi

Heildun hraðalögmáls fyrir einfalt hvarf af fyrsta stigi (hraði = k[A]) gefur jöfnu sem lýsir því hvernig styrkur hvarfefnis breytist með tíma:

$$[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$$

þar sem $[A]_t$ er styrkur A á hvaða tíma t sem er, $[A]_0$ er upphafsstyrkur A og k er hraðafasti fyrsta stigs.

Til hagræðingar í stærðfræði má umrita þessa jöfnu á önnur form, þar á meðal bein og óbein hlutfallstengsl:

$$\ln\left(\frac{[A]_t}{[A]_0}\right) = -kt \text{ or } \ln\left(\frac{[A]_0}{[A]_t}\right) = kt$$

og á form sem sýnir línulega fylgni styrks við tíma:

$$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt$$

DÆMI 12.6

Heildarhraðalögmál fyrir hvarf af fyrsta stigi

Hraðafastinn fyrir niðurbrot sýklóbútans af fyrsta stigi, C_4H_8, við 500 °C er $9{,}2 \times 10^{-3}\ s^{-1}$:×

$$C_4H_8 \rightarrow 2C_2H_4$$

Hversu langan tíma tekur það fyrir 80,0% af sýni af C_4H_8 að brotna niður?

Lausn

Þar sem hlutfallsleg breyting á styrk hvarfefnis er gefin, er hentugt form fyrir heildarhraðalögmál:

$$\ln\left(\frac{[A]_0}{[A]_t}\right) = kt$$

Upphafsstyrkur C_4H_8, $[A]_0$, er ekki gefinn, en sú upplýsing að 80,0% af sýninu hafi sundrast nægir til að leysa þetta dæmi. Látum x vera upphafsstyrkinn, en þá er styrkurinn eftir 80,0% niðurbrot jafn 20,0% af x eða 0,200 x. Með því að umraða hraðalögmálinu til að einangra t og stinga inn gefnum stærðum fæst:

$$\begin{aligned} t &= \ln \tfrac{[x]}{[0.200x]} \times \tfrac{1}{k} \\ &= \ln 5 \times \tfrac{1}{9.2 \times 10^{-3}\ \mathrm{s^{-1}}} \\ &= 1.609 \times \tfrac{1}{9.2 \times 10^{-3}\ \mathrm{s^{-1}}} \\ &= 1.7 \times 10^{2}\ \mathrm{s} \end{aligned}$$

Prófaðu þig

Joð-131 er geislavirk samsæta sem notuð er til að greina og meðhöndla sumar tegundir skjaldkirtilskrabbameins. Joð-131 hrörnar í xenon-131 samkvæmt jöfnunni:

$$\text{I-131} \rightarrow \text{Xe-131} + \text{electron}$$

Hrörnunin er fyrsta stigs með hraðafastann $0{,}138\ d^{-1}$. Hversu marga daga tekur það fyrir 90% af joði-131 í 0,500 M lausn af þessu efni að hrörna í Xe-131?

SVAR:

16,7 dagar

Í næsta sýnidæmi reynist línulegt form heildarhraðalögmáls hentugt:

$$\begin{aligned} \ln[A]_t &= (-k)(t) + \ln[A]_0 \\ y &= mx + b \end{aligned}$$

Línurit af $\ln[A]_t$ sem fall af t fyrir fyrsta stigs efnahvarf er bein lína með hallatöluna −k og skurðpunkt við y-ás í $\ln[A]_0$. Ef hraðagögn eru teiknuð upp á þennan hátt en mynda ekki beina línu, er efnahvarfið ekki fyrsta stigs með tilliti til A.

DÆMI 12.7

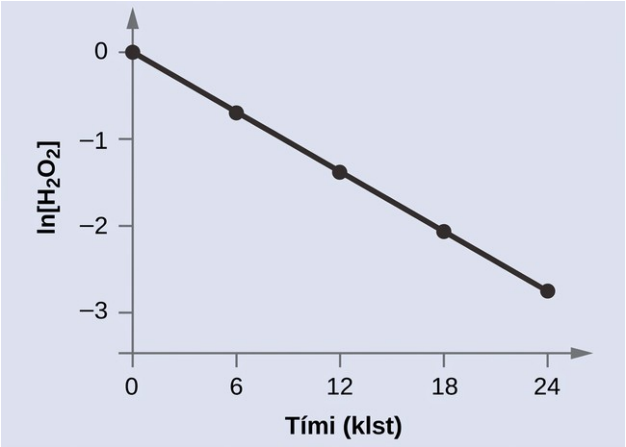
Myndræn ákvörðun á stigi efnahvarfs og hraðafasta

Sýndu að gögnin á mynd 12.2 má lýsa með fyrsta stigs hraðalögmáli með því að teikna ln[H2O2] sem fall af tíma. Ákvarðaðu hraðafastann fyrir niðurbrot H2O2 út frá þessum gögnum.

Lausn

megi setja fram með fyrsta stigs hraðalögmáli með því að teikna graf af ln[H

Tími (klst.)	$[H_2O_2]$ (*M*)	$\ln[H_2O_2]$
0.00	1.000	0.000
6.00	0.500	−0.693
12.00	0.250	−1.386
18.00	0.125	−2.079
24.00	0.0625	−2.772



Mynd 12.9 Línulegt samband milli $\ln[H_2O_2]$ og tíma bendir til þess að niðurbrot vetnisperoxíðs sé fyrsta stigs hvarf.

Línurit af ln[H2O2] sem fall af tíma er línulegt, sem gefur til kynna að hægt sé að lýsa hvarfinu með hraðalögmáli fyrsta stigs.

Samkvæmt línulegu formi heildarhraðalögmáls fyrsta stigs er hraðafastinn jafn neikvæðum halla þessa línurits.

$$\text{slope} = \frac{\text{change in } y}{\text{change in } x} = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{\Delta \ln\left[\mathrm{H_2O_2}\right]}{\Delta t}$$

Halla þessarar línu má leiða út frá tveimur gildum á ln[H2O2] við mismunandi gildi á t (æskilegt er að velja eitt nálægt hvorum enda línunnar). Til dæmis er gildið á ln[H2O2] þegar t er 0,00 klst. jafnt og 0,000; gildið þegar t = 24,00 klst. er −2,772.

$$\begin{aligned} \text{slope} &= \frac{-2.772-0.000}{24.00-0.00\ \text{h}} \\ &= \frac{-2.772}{24.00\ \text{h}} \\ &= -0.116\ \text{h}^{-1} \\ k &= -\text{slope} = -\left(-0.116\ \text{h}^{-1}\right) = 0.116\ \text{h}^{-1} \end{aligned}$$

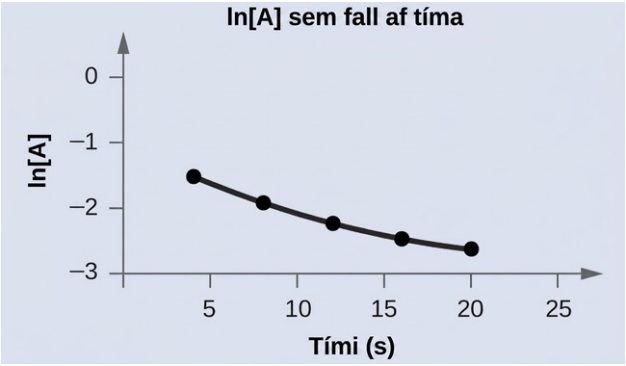
Prófaðu þig

Teiknaðu línurit af eftirfarandi gögnum til að ákvarða hvort hvarfið $A \rightarrow B + C$

Tími (s)	[*A*]
4.0	0.220
8.0	0.144
12.0	0.110
16.0	0.088
20.0	0.074

SVAR:

Línurit af $\ln[A]_t$ sem fall af t er ekki línulegt, sem gefur til kynna að hvarfið sé ekki fyrsta stigs:



Annars stigs efnahvörf

Jöfnurnar sem tengja saman styrk hvarfefna og hraðafasta annars stigs efnahvarfa geta verið nokkuð flóknar. Til þess að skýra þetta á sem einfaldastan hátt er hér aðeins lýst einföldustu annars stigs efnahvörfunum, það er að segja þeim þar sem hvarfhraðinn er aðeins háður styrk eins hvarfefnis. Fyrir þessar tegundir efnahvarfa er hraðalögmálið skrifað þannig:

$$\text{rate} = k[A]^2$$

Fyrir þessi annars stigs efnahvörf er heildarhraðalögmálið:

$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

þar sem stærðirnar í jöfnunni hafa sína venjulegu merkingu eins og áður hefur verið skilgreint.

SÝNIDÆMI 12.8

Heildarhraðalögmálið fyrir annars stigs efnahvarf

Efnahvarfi bútadíengass (C

$$2C_4H_6(g) \rightarrow C_8H_{12}(g)$$

Þetta tvenndarmyndunarhvarf er annars stigs með hraðafasta sem er jafn 5,76 × 10⁻² L mól⁻¹ mín⁻¹ við ákveðnar aðstæður. Ef upphafsstyrkur bútadíens er 0,200 M, hver er þá styrkurinn eftir 10,0 mín?×

Lausn

Fyrir annars stigs efnahvarf er heildarhraðalögmálið skrifað

$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

Við þekkjum þrjár breytur í þessari jöfnu: [A]o = 0,200 mól/L, k = 5,76 × 10⁻² L/mól/mín, og t = 10,0 mín. Þess vegna getum við leyst fyrir [A], sem er fjórða breytan:×

$$\begin{aligned}
\frac{1}{[A]_t} &= \left(5.76 \times 10^{-2}\ \text{L mol}^{-1}\ \text{min}^{-1}\right)\ (10\ \text{min}) + \frac{1}{0.200\ \text{mol}^{-1}} \\
\frac{1}{[A]_t} &= \left(5.76 \times 10^{-1}\ \text{L mol}^{-1}\right) + 5.00\ \text{L mol}^{-1} \\
\frac{1}{[A]_t} &= 5.58\ \text{L mol}^{-1} \\
[A]_t &= 1.79 \times 10^{-1}\ \text{mol L}^{-1}
\end{aligned}$$

Því eru 0,179 mól/L af bútadíeni eftir í lok 10,0 mín, borið saman við þau 0,200 mól/L sem voru upphaflega til staðar.

Prófaðu þig

Þetta tvenndarmyndunarhvarf er annars stigs með hraðafasta sem er jafn 5,76 × 10⁻² L mól⁻¹ mín⁻¹ við ákveðnar aðstæður. Ef upphafsstyrkur bútadíens er 0,200 M, hver er þá styrkurinn eftir 10,0 mín?

SVAR:

0,0195 mól/L

Heildarhraðalögmálið fyrir annars stigs hvörf hefur form jöfnu beinnar línu:

$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$
$$y = mx + b$$

Graf af $1/[A]_t$ sem fall af t fyrir annars stigs hvarf er bein lína með hallatöluna k og skurðpunkt við y-ás í $1/[A]_0$. Ef grafið er ekki bein lína, þá er hvarfið ekki annars stigs.

$$\frac{1}{[A]_t}$$

$$\frac{1}{[A]_0}.$$

DÆMI 12.9

Myndræn ákvörðun á stigi efnahvarfs og hraðafasta

Gögnin hér að neðan eiga við um sama hvarf og lýst er í dæmi 12.8. Gerðu og berðu saman tvö viðeigandi gagnalínurit til að ákvarða hvort hvarfið sé fyrsta eða annars stigs. Þegar hvarfstigið hefur verið ákvarðað skaltu meta gildi hraðafastans.

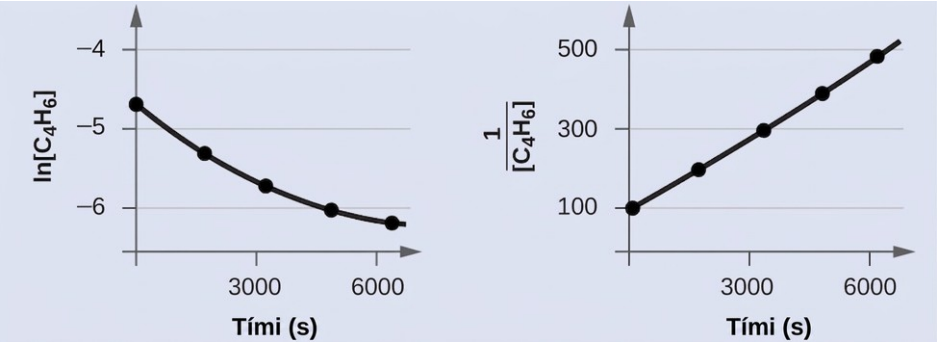
Lausn

Tími (s)	$[C_4H_6]$ (*M*)
0	1.00×10^{-2}
1600	5.04×10^{-3}
3200	3.37×10^{-3}
4800	2.53×10^{-3}
6200	2.08×10^{-3}

Til þess að greina á milli hvarfs af fyrsta stigi og hvarfs af öðru stigi skal útbúa línurit af $\ln[C_4H_6]_t$ sem fall af t og bera það saman við línurit af $1/[C_4H_6]_t$ sem fall af t. Gildin sem þarf fyrir þessi línurit koma hér á eftir.$\frac{1}{\left[\mathrm{C_4H_6}\right)_t}$

Tími (s)	$\frac{1}{\left[\mathrm{C_4H_6}\right)}\left(M^{-1}\right)$	$\ln[C_4H_6]$
0	100	−4.605
1600	198	−5.289
3200	296	−5.692
4800	395	−5.978
6200	481	−6.175

Línuritin eru sýnd á Mynd 12.10, þar sem greinilega sést að línurit af $\ln[C_4H_6]_t$ sem fall af t er ekki línulegt, og því er hvarfið ekki af fyrsta stigi. Línurit af $1/[C_4H_6]_t$ sem fall af t er línulegt, sem gefur til kynna að hvarfið sé af öðru stigi. $\frac{1}{[C_4H_6)_t}$



Þessi tvö línurit sýna fyrsta og annars stigs línurit fyrir tvenndarmyndun C_4H_6. Línulega leitnin í annars stigs línuritinu (til hægri) gefur til kynna að hvarfið fylgi hraðafræði annars stigs.

Samkvæmt heildarhraðalögmálinu fyrir annars stigs hvarf er hraðafastinn jafn hallatölu línurits af $1/[A]_t$ sem fall af t. Með því að nota gögnin fyrir t = 0 s og t = 6200 s er hraðafastinn áætlaður á eftirfarandi hátt: $\frac{1}{[A]_t}$

$$k = \text{slope} = \frac{\left(481\,M^{-1} - 100\,M^{-1}\right)}{\left(6200\,\text{s} - 0\,\text{s}\right)} = 0.0614\,\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

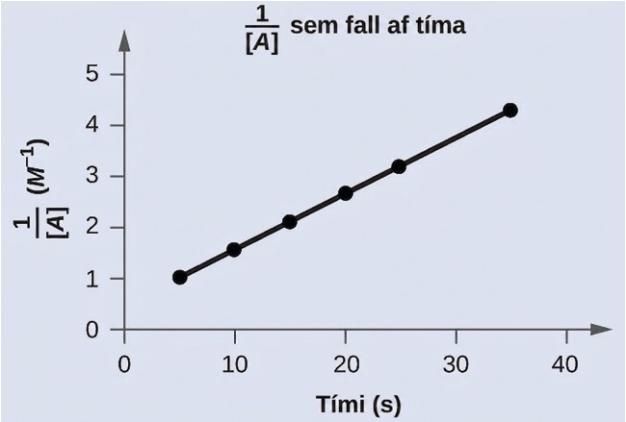
Prófaðu þig

Falla eftirfarandi gögn að annars stigs hraðalögmáli?

Tími (s)	[*A*] (*M*)
5	0.952
10	0.625
15	0.465
20	0.370
25	0.308
35	0.230

SVAR:

Já. Línurit af $1/[A]_t$ á móti t er línulegt: $\frac{1}{[A]_t}$



Núllta stigs efnahvörf

Fyrir núllta stigs efnahvörf er hraðalögmálið:

$$\text{rate} = k$$

Núllta stigs efnahvarf hefur því fastan hvarfhraða, óháð styrk hvarfefna. Þetta kann að virðast óeðlilegt, þar sem hvarfhraðinn getur vissulega ekki verið endanlegur þegar styrkur hvarfefnis er núll. Í þessari inngangsbók nægir að benda á að hvarfhraðafræði núllta stigs kemur aðeins fram í sumum efnahvörfum við ákveðin skilyrði. Sömu efnahvörf sýna aðra hvarfhraðafræðilega hegðun þegar þessum skilyrðum er ekki mætt, og af þeim sökum er stundum notað hið nákvæmara hugtak sýndar-núllta stig.

Heildarhraðalögmálið fyrir núllta stigs efnahvarf er línulegt fall:

$$\begin{aligned} [A]_t &= -kt + [A]_0 \\ y &= mx + b \end{aligned}$$

Línurit af [A] á móti t fyrir núllta stigs efnahvarf er bein lína með hallatöluna –k og skurðpunkt við y-ás í $[A]_0$. Mynd 12.11 sýnir línurit af $[NH_3]$ á móti t fyrir hitaniðurbrot ammóníaks á yfirborði tveggja mismunandi upphitaðra fastra efna. Niðurbrotshvarfið sýnir hegðun fyrsta stigs á yfirborði kvars (SiO_2), eins og veldisvísislega fallandi línurit af styrk á móti tíma gefur til kynna. Á yfirborði volframs er línuritið hins vegar línulegt, sem bendir til hvarfhraðafræði núllta stigs.

SÝNIDÆMI 12.10

Myndræn ákvörðun á hraðafasta núllta stigs

Notaðu gagnalínuritið á mynd 12.11 til að meta myndrænt hraðafasta núllta stigs hvarfs fyrir niðurbrot ammóníaks á yfirborði volframs.

Lausn

til að meta myndrænt hraðafasta núllta stigs hvarfs fyrir niðurbrot ammóníaks á yfirborði volframs.

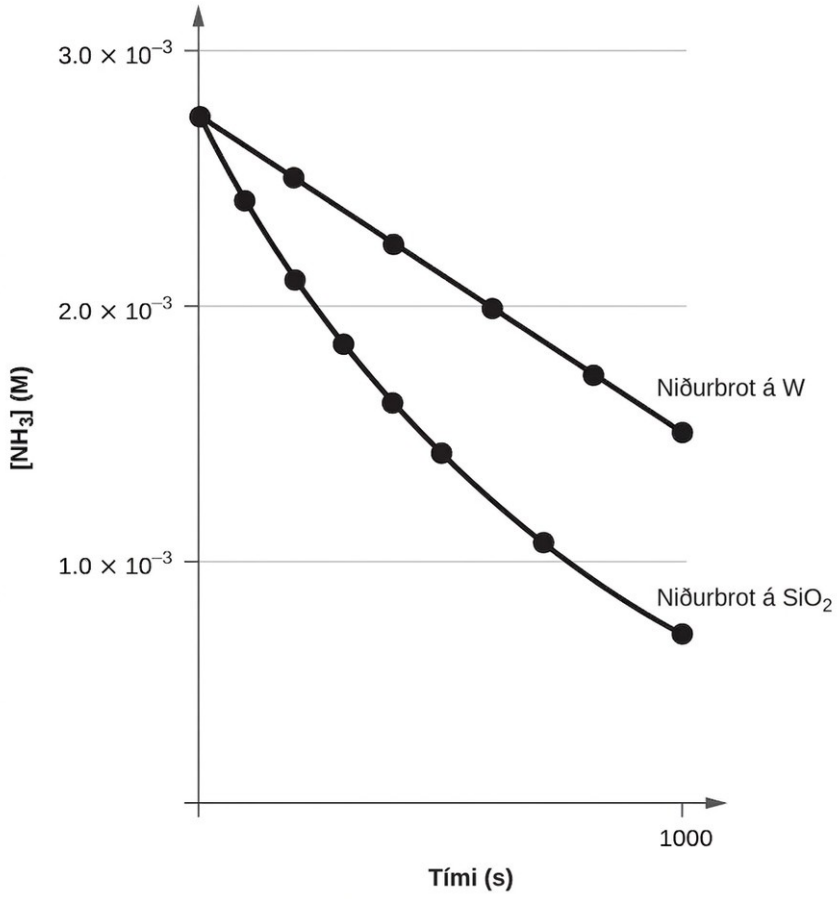
$$k = -\text{slope} = -\frac{\left(0.0015\,\text{mol L}^{-1} - 0.0028\,\text{mol L}^{-1}\right)}{\left(1000\,\text{s} - 0\,\text{s}\right)} = 1.3 \times 10^{-6}\,\text{mol L}^{-1}\,\text{s}^{-1}$$

Prófaðu þig

Núllta stigs línuritið á mynd 12.11 sýnir að upphafsstyrkur ammóníaks, 0,0028 mól L^{-1}, minnkar línulega með tíma í 1000 s. Ef gert er ráð fyrir að þessi hegðun núllta stigs hvarfs breytist ekki, eftir hve langan tíma (mín) mun styrkurinn ná 0,0001 mól L^{-1}?

SVAR:

35 mín



Niðurbrot NH_3 á yfirborði volframs (W) er núllta stigs hvarf, en á yfirborði kvars (SiO_2) er hvarfið fyrsta stigs.

Helmingunartími efnahvarfs

Helmingunartími efnahvarfs ($t_{1/2}$) er sá tími sem það tekur helming af tilteknu magni hvarfefnis að eyðast. Á hverjum eftirfarandi helmingunartíma eyðist helmingur af þeim styrk hvarfefnis sem eftir er. Ef við tökum niðurbrot vetnisperoxíðs (Mynd 12.2) sem dæmi, sjáum við að á fyrsta helmingunartímanum (frá 0,00 klukkustundum til 6,00 klukkustunda)

minnkar styrkur H_2O_2 úr 1,000 M í 0,500 M. Á öðrum helmingunartímanum (frá 6,00 klukkustundum til 12,00 klukkustunda) minnkar hann úr 0,500 M í 0,250 M; á þriðja helmingunartímanum minnkar hann úr 0,250 M í 0,125 M. Styrkur H_2O_2 helmingast á hverju 6,00 klukkustunda tímabili sem á eftir kemur. Niðurbrot vetnisperoxíðs er fyrsta stigs hvarf, og eins og sýna má, er helmingunartími fyrsta stigs hvarfs óháður styrk hvarfefnisins. Helmingunartími hvarfa af öðrum stigum er hins vegar háður styrk hvarfefnanna.

Hvörf af fyrsta stigi

Leiða má út jöfnu sem tengir helmingunartíma fyrsta stigs hvarfs við hraðafasta þess út frá heildarhraðalögmálinu á eftirfarandi hátt:

$$\begin{aligned} \ln \frac{[A]_0}{[A]_t} &= kt \\ t &= \ln \frac{[A]_0}{[A]_t} \times \frac{1}{k} \end{aligned}$$

Ef við notum skilgreiningu helmingunartíma, sem táknaður er með $t_{1/2}$, krefst það þess að styrkur A á þessum tímapunkti sé helmingur af upphaflegum styrk hans: $t = t_{1/2}$, $[A]_t = \frac{1}{2}[A]_0$.

$$t_{1/2},$$

$$t = t_{1/2},$$

$$[A]_t = \frac{1}{2}[A]_0.$$

Með því að setja þessar stærðir inn í umritaða heildarhraðalögmálið og einfalda fæst jafnan fyrir helmingunartíma:

$$\begin{aligned} t_{1/2} &= \ln \frac{[A]_0}{\frac{1}{2}[A]_0} \times \frac{1}{k} \\ &= \ln 2 \times \frac{1}{k} = 0.693 \times \frac{1}{k} \\ t_{1/2} &= \frac{0.693}{k} \end{aligned}$$

Þessi jafna lýsir væntanlegu öfugu hlutfalli milli helmingunartíma hvarfsins og hraðafasta þess, k. Hraðari hvörf hafa stærri hraðafasta og þar af leiðandi styttri helmingunartíma. Hægari hvörf hafa minni hraðafasta og lengri helmingunartíma.

DÆMI 12.11

Útreikningur á hraðafasta fyrsta stigs hvarfs með helmingunartíma

Reiknaðu hraðafasta fyrir fyrsta stigs niðurbrot vetnisperoxíðs í vatni við 40 °C, með því að nota gögnin sem gefin eru í



Mynd 12.12 Niðurbrot H_2O_2 við 40 °C er sýnt. Styrkur litarins táknar styrk H_2O_2 á tilgreindum tímum; H_2O_2 er í raun litlaust.$\left(2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2\right)$

Lausn

Skoðun á styrk/tíma gögnunum í×

$$\begin{aligned} t_{1/2} &= \frac{0.693}{k} \\ k &= \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{2.16 \times 10^4\ \text{s}} = 3.21 \times 10^{-5}\ \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

Prófaðu þig

Fyrsta stigs geislavirk hrörnun joðs-131 hefur hraðafastann 0,138 d

---

SVAR:

5.02 d.

Annars stigs efnahvörf

Með sömu nálgun og notuð var fyrir fyrsta stigs hvörf má leiða út jöfnu sem tengir helmingunartíma annars stigs hvarfs við hraðafasta þess og upphafsstyrk út frá heildarhraðalögmáli þess:

$$\frac{1}{[A]_t} = k\,t + \frac{1}{[A]_0}$$

or

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k\,t$$

Restrict t to $t_{1/2}$

$$t = t_{1/2}$$

define $[A]_t$ as one-half $[A]_0$

$$[A]_t = \frac{1}{2}[A]_0$$

og setjum síðan inn í heildarhraðalögmálið og einföldum:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\frac{1}{2}[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} &= kt_{1/2} \\
\frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} &= kt_{1/2} \\
\frac{1}{[A]_0} &= kt_{1/2} \\
t_{1/2} &= \frac{1}{k[A]_0}
\end{aligned}$$

Fyrir annars stigs hvarf er t1/2 í öfugu hlutfalli við styrk hvarfefnisins og helmingunartíminn lengist eftir því sem hvarfinu vindur fram vegna þess að styrkur hvarfefnisins minnkar. Ólíkt því sem gildir um fyrsta stigs hvörf er ekki hægt að reikna hraðafasta annars stigs hvarfs beint út frá helmingunartímanum nema upphafsstyrkurinn sé þekktur.$t_{1/2}$

Núllta stigs efnahvörf

Eins og fyrir önnur hvarfstig má leiða út jöfnu fyrir helmingunartíma núllta stigs hvarfs út frá heildarhraðalögmáli:

$$[A] = -kt + [A]_0$$

Ef við takmörkum tíma og styrk við þau gildi sem skilgreind eru af helmingunartímanum: t = t1/2 og [A] = [A]0/2. Þegar þessum stærðum er stungið inn í heildarhraðalögmál núllta stigs fæst:

$$t = t_{1/2}$$

$$[A] = \frac{[A]_0}{2}.$$

$$\begin{aligned}
\frac{[\mathrm{A}]_0}{2} &= -kt_{1/2} + [\mathrm{A}]_0 \\
kt_{1/2} &= \frac{[\mathrm{A}]_0}{2} \\
t_{1/2} &= \frac{[A]_0}{2k}
\end{aligned}$$

Eins og fyrir öll hvarfstig er helmingunartími núllta stigs hvarfs í öfugu hlutfalli við hraðafasta þess. Helmingunartími núllta stigs hvarfs lengist hins vegar eftir því sem upphafsstyrkurinn eykst.

Jöfnur fyrir bæði deildar- og heildarhraðalögmál og samsvarandi helmingunartíma fyrir efnahvörf núllta, fyrsta og annars stigs eru teknar saman í Töflu 12.2.

Samantekt á hraðalögmálum fyrir efnahvörf núllta, fyrsta og annars stigs

Tafla 12.2

	Núllta stigs	**Gögnin úr**	**Annars stigs**
hraði	hraði = k	hraði = k[A]	rate = $k[A]^2$
einingar hraðafasta	$M\,s^{-1}$	s^{-1}	$M^{-1}\,s^{-1}$
heildarhraðalögmál	$[A] = -kt + [A]_0$	$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0$	$\frac{1}{[A]} = kt + \left(\frac{1}{[A]_0}\right)$
línurit sem þarf fyrir línulega aðhvarfsgreiningu hraðagagna	[*A*] vs. *t*	ln[*A*] vs. *t*	$\frac{1}{[A]}$ vs. *t*
samband milli hallatölu línulegs grafs og hraðafasta	*k = −halli*	*k = −halli*	*k = halli*
helmingunartími	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$	$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$	$t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0 k}$

DÆMI 12.12

Helmingunartími fyrir núllta stigs og annars stigs efnahvörf

Hver er helmingunartíminn fyrir tvenndarmyndun bútadíens sem lýst er í

Lausn

Efnahvarfið sem um ræðir er annars stigs, hefst með 0,200 mól L

$$t_{1/2} = \frac{1}{[(0.0576\ \text{L mol}^{-1}\ \text{min}^{-1})(0.200\ \text{mol L}^{-1})]} = 86.8\ \text{min}$$

Prófaðu þig

Hver er helmingunartíminn (mín) fyrir hitaniðurbrot ammóníaks á volframi (sjá

SVAR:

18 mín

12.5 Árekstrakenningin

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- nota forsendur árekstrakenningarinnar til að útskýra áhrif eðlisástands, hitastigs og styrks á hvarfhraða
- skilgreina virkjunarorku og útskýra hvernig hún tengist hvarfhraða
- nota jöfnu Arrheníusar í útreikningum sem tengja hraðafasta við hitastig

Það ætti ekki að koma á óvart að atóm, sameindir eða jónir þurfi að rekast saman áður en þau geta hvarfast. Atóm verða að vera nálægt hvert öðru til að geta myndað efnatengi. Þessi einfalda forsenda er grunnurinn að mjög öflugri kenningu sem útskýrir margt af því sem fram kemur í hraðafræði efnahvarfa, þar á meðal þá þætti sem hafa áhrif á hvarfhraða.

Árekstrakenningin byggist á eftirfarandi forsendum:

1. Hraði efnahvarfs er í réttu hlutfalli við tíðni árekstra hvarfefna.

   $$\text{reaction rate} \propto \frac{\#\,\text{collisions}}{\text{time}}$$

2. Hvarfefnin verða að rekast á í stefnu sem gerir þeim atómum kleift að snertast sem munu tengjast saman í myndefninu.
3. Áreksturinn verður að eiga sér stað með nægilegri orku til að gildishvolf hvarfefnanna geti skarast. Þannig geta rafeindirnar raðað sér upp á nýtt og myndað ný efnatengi (og ný efni).

Mikilvægi þeirra tveggja eðlisfræðilegu þátta sem nefndir eru í forsendum 2 og 3, það er stefnu og orku árekstra, kemur vel í ljós þegar efnahvarf kolmónoxíðs við súrefni er skoðað:

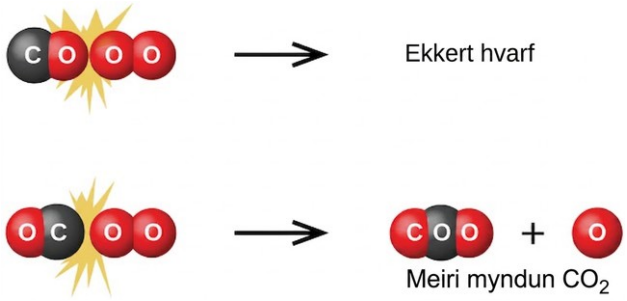
$$2\,CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,CO_2(g)$$

Kolmónoxíð er mengunarvaldur sem verður til við bruna kolvetnaeldsneytis. Til að draga úr þessari mengun eru bifreiðar búnar hvarfakútum sem nota hvata til að láta þetta efnahvarf ganga. Þetta er einnig hliðarhvarf við bruna byssupúðurs og veldur mynnisblossa í mörgum skotvopnum. Ef kolmónoxíð og súrefni eru til staðar í nægilegu magni gengur hvarfið við háan hita og þrýsting.

Fyrsta skrefið í gasfasaefnahvarfi kolmónoxíðs og súrefnis er árekstur milli sameindanna tveggja:

$$CO(g) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + O(g)$$

Þótt sameindirnar tvær geti haft margar mismunandi stefnur hvor gagnvart annarri skulum við skoða þær tvær sem sýndar eru á mynd 12.13. Í fyrra tilvikinu rekst súrefnishlið kolmónoxíðsameindarinnar á súrefnissameindina. Í síðara tilvikinu rekst kolefnishlið kolmónoxíðsameindarinnar á súrefnissameindina. Síðara tilvikið er augljóslega líklegra til að leiða til myndunar koltvíoxíðs, sem hefur kolefnisatóm í miðju tengt tveimur súrefnisatómum (O=C=O). Þetta er fremur einfalt dæmi um það hvernig stefna árekstrar skiptir máli. $(O=C=O)$.



Mynd 12.13 Hér eru sýndir tveir árekstrar sem gætu átt sér stað milli sameinda kolmónoxíðs og súrefnis. Stefna sameindanna sem rekast á ræður því að hluta hvort efnahvarf verði milli þeirra.

Þótt áreksturinn eigi sér stað með réttri stefnu er engin trygging fyrir því að hvarfið haldi áfram og myndi koltvíoxíð. Auk réttrar stefnu verður áreksturinn að eiga sér stað með nægri orku til að myndefni myndist. Þegar hvarfefni rekast saman með réttri stefnu og nægri orku sameinast þau og mynda óstöðugt millistig sem kallast virkjaður flóki eða umbreytingarástand. Slík millistig eru mjög skammlíf og greinast yfirleitt ekki með venjulegum greiningartækjum.

Árekstrakenningin útskýrir hvers vegna flestir hvarfhraðar aukast þegar styrkur eykst. Þegar styrkur hvarfefnis eykst aukast líkurnar á árekstrum milli sameinda, þar sem fleiri sameindir eru í hverri rúmmálseiningu. Fleiri árekstrar þýða meiri hvarfhraða, að því gefnu að orka árekstranna sé nægileg.

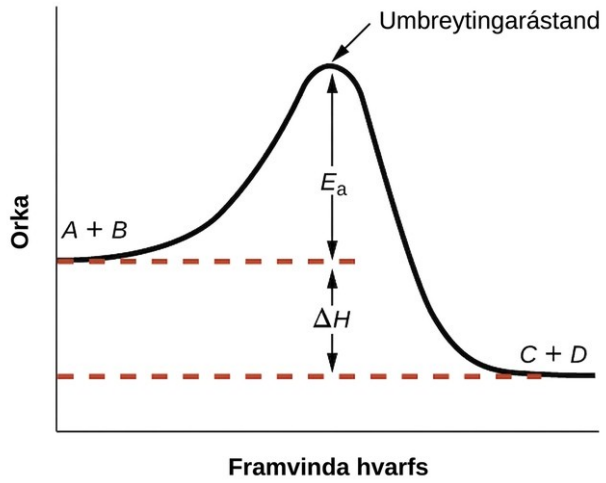
Virkjunarorka og jafna Arrheníusar

Sú lágmarksorka sem þarf til að myndefni myndist við árekstur hvarfefna kallast virkjunarorka (E_a). Samanburður þessarar orku við hreyfiorku hvarfefnasameindanna sem rekast saman er einn helsti þátturinn sem hefur áhrif á hvarfhraða. Ef virkjunarorkan er miklu meiri en meðalhreyfiorka sameindanna munu aðeins fáir árekstrar hafa næga orku til að leiða til hvarfs og hvarfið verður hægt.

Mynd 12.14 sýnir hvernig orka efnakerfis breytist þegar það gengur í gegnum hvarf sem breytir hvarfefnum í myndefni samkvæmt jöfnunni

$$A + B \rightarrow C + D$$

Slík hvarfrit eru mikið notuð í hraðafræði efnahvarfa til að sýna ýmsa eiginleika hvarfsins sem verið er að skoða. Sé ritið lesið frá vinstri til hægri samanstendur kerfið í upphafi aðeins af hvarfefnum, A + B. Hvarfefnasameindir með næga orku geta rekist saman og myndað orkuríkan virkjaðan flóka eða umbreytingarástand. Síðan getur þessi flóki umbreyst í myndefni, C + D.



Mynd 12.14 Hvarfferill fyrir útvermið hvarf $A + B \rightarrow C + D$.

jafna Arrheníusar tengir virkjunarorku og hvarfhraðafastann k fyrir mörg efnahvörf:

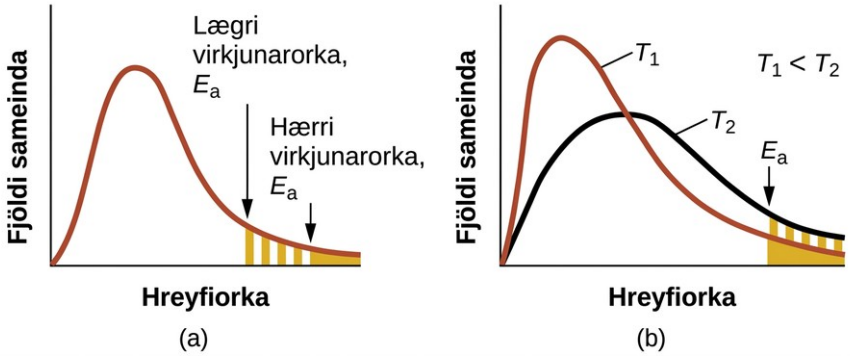
$$k = A\,e^{-E_a/RT}$$

Í þessari jöfnu er R kjörgasfastinn, 8,314 J mól^{-1} K^{-1}, T er hitastig á Kelvin-kvarða, E_a er virkjunarorkan í júlum á mól, e er fastinn 2,7183 og A er fasti sem kallast tíðnistuðull. Hann tengist tíðni árekstra og stefnu hvarfefnasameindanna.

Forsendur árekstrakenningarinnar falla vel að jöfnu Arrheníusar. Tíðnistuðullinn A endurspeglar hversu vel hvarfaðstæður styðja við árekstra hvarfefnasameinda með réttri stefnu. Auknar líkur á rétt stefndum og árangursríkum árekstrum leiða til hærri gilda á A og meiri hvarfhraða.

Veldisvísisliðurinn e^(−E_a/RT) lýsir áhrifum virkjunarorku á hvarfhraða. Samkvæmt hreyfikenningu lofttegunda er hitastig efnis mælikvarði á meðalhreyfiorku þeirra atóma eða sameinda sem það er samsett úr. Dreifing orku meðal sameindanna í efnissýni við tiltekið hitastig er sýnd á mynd 12.15(a). Skyggðu svæðin tvö undir ferlinum tákna fjölda sameinda sem hafa næga orku (RT) til að yfirstíga virkjunarhindranirnar (E_a). Lægri virkjunarorka leiðir til stærra hlutfalls sameinda með næga orku og hraðara hvarfs.

Veldisvísisliðurinn lýsir einnig áhrifum hitastigs á hvarfhraða. Hærra hitastig þýðir að stærri hluti sameinda hefur næga orku, RT, til að yfirstíga virkjunarþröskuldinn E_a, eins og sýnt er á mynd 12.15b. Þetta gefur hærra gildi fyrir hraðafastann og þar með meiri hvarfhraða.



Mynd 12.15 Orkudreifing sameinda sem sýnir fjölda sameinda með orku sem er meiri en (a) tvær mismunandi virkjunarorkur við tiltekið hitastig, og (b) tiltekin virkjunarorka við tvö mismunandi hitastig.

Þægileg aðferð til að ákvarða E_a fyrir efnahvarf er að mæla k við tvö eða fleiri hitastig og nota aðra útgáfu af jöfnu Arrheníusar, sem hefur form línulegrar jöfnu.

$$\begin{aligned} \ln k &= \left(\frac{-E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right)+\ln A \\ y &= mx + b \end{aligned}$$

Línurit af ln k sem falli af 1/T er bein lína með hallatölu $-E_a/R$ og skurðpunkt við y-ás sem er ln A.

$$\frac{1}{T}$$

$$\frac{-E_a}{R}$$

DÆMI 12.13

Determination of E_a

Breyting hraðafastans með hitastigi fyrir sundrun HI(g) í H_2(g) og I_2(g) er gefin hér. Hver er virkjunarorka efnahvarfsins?

$$2\mathrm{HI}(g) \rightarrow \mathrm{H_2}(g)+\mathrm{I_2}(g)$$

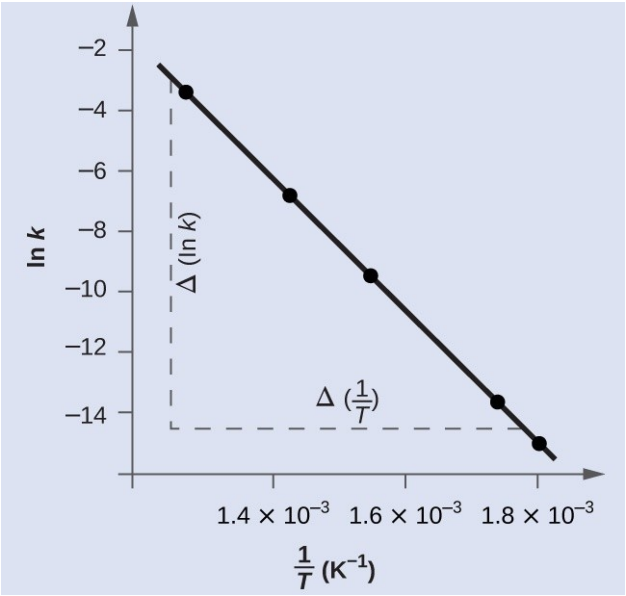
T (K)	k (L mól^{-1} s^{-1})
555	3.52×10^{-7}
575	1.22×10^{-6}
645	8.59×10^{-5}
700	1.16×10^{-3}
781	3.95×10^{-2}

Lausn

Notaðu gefin gögn til að reikna 1/T og ln k: $\frac{1}{T}$

$\frac{1}{\mathrm{T}}\left(\mathrm{K}^{-1}\right)$	**ln *k***
1.80×10^{-3}	−14.860
1.74×10^{-3}	−13.617
1.55×10^{-3}	−9.362
1.43×10^{-3}	−6.759
1.28×10^{-3}	−3.231

Mynd 12.16 sýnir línurit af ln k sem falli af 1/T. Í reynd væri jafna þeirrar línu sem fellur best að gagnapunktunum, þar með talin hallatala og skurðpunktur við y-ás, ákvörðuð með tölfræðilegri aðferð sem kallast aðhvarfsgreining. Þetta er gagnlegt fyrir flest tilraunagögn þar sem sjaldgæft er að allir gagnapunktar falli fullkomlega á beina línu. $\frac{1}{T}$.



Mynd 12.16 Þetta graf sýnir línulegt samband milli ln k og fyrir hvarfið samkvæmt Arrhenius-jöfnunni. $\frac{1}{T}$
$2\mathrm{HI} \rightarrow \mathrm{H}_2 + \mathrm{I}_2$

$$\begin{aligned}\text{Slope} &= \frac{\Delta(\ln k)}{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)} \\ &= \frac{(-14.860)-(-3.231)}{\left(1.80\times10^{-3}\,\text{K}^{-1}\right)-\left(1.28\times10^{-3}\,\text{K}^{-1}\right)} \\ &= \frac{-11.629}{0.52\times10^{-3}\,\text{K}^{-1}} = -2.2\times10^{4}\,\text{K} \\ &= -\frac{E_\text{a}}{R} \\ E_\text{a} &= -\text{slope}\times R = -\left(-2.2\times10^{4}\,\text{K}\times8.314\,\text{J mol}^{-1}\,\text{K}^{-1}\right) \\ & \quad 1.8\times10^{5}\,\text{J mol}^{-1}\text{ or }180\,\text{kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Önnur leið: Fljótlegri aðferð er að leiða virkjunarorkuna út frá mælingum á hraðafastanum við aðeins tvö hitastig. Í þeirri aðferð er jöfnu Arrheníusar umraðað í hentugt tveggja punkta form:

$$\ln\frac{k_1}{k_2}=\frac{E_\text{a}}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$$

Ef þessari jöfnu er umraðað þannig að virkjunarorkan standi ein og sér fæst:

$$E_\text{a}=-R\left(\frac{\ln k_2-\ln k_1}{\left(\frac{1}{T_2}\right)-\left(\frac{1}{T_1}\right)}\right)$$

Hvaða tvö gagnapör sem er má setja inn í þessa jöfnu, til dæmis fyrstu og síðustu færslurnar úr gagnatöflunni hér að ofan:

$$E_\text{a}=-8.314\,\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}\left(\frac{-3.231-\left(-14.860\right)}{1.28\times10^{-3}\text{K}^{-1}-1.80\times10^{-3}\text{K}^{-1}}\right)$$

og niðurstaðan er Ea = 1,8 105 J mol−1 eða 180 kJ mol−1×

Þessi aðferð gefur sömu niðurstöðu og nákvæmari myndræna aðferðin hér að ofan, eins og við er að búast. Í reynd gefur myndræna aðferðin yfirleitt áreiðanlegri niðurstöður þegar unnið er með raunveruleg tilraunagögn.

Prófaðu þig

Hraðafastinn fyrir niðurbrot N_2O_5 í NO og O_2 í gasfasa er 1,66 L mól^{-1} s^{-1} við 650 K og 7,39 L mól^{-1} s^{-1} við 700 K:

$$2\text{N}_2\text{O}_5(g)\rightarrow4\,\text{NO}(g)+3\text{O}_2(g)$$

Reiknaðu virkjunarorku þessa niðurbrots, að því gefnu að hraðafræði efnahvarfsins samræmist jöfnu Arrheníusar.

SVAR:

1.1 × 10^5 J mol^{-1} or 110 kJ mol^{-1}

12.6 Hvarfgangar

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- greina á milli heildarhvarfa og frumhvarfa (skrefa)
- ákvarða sameindafjölda frumhvarfa
- setja upp stillta efnajöfnu fyrir ferli út frá hvarfgangi þess
- leiða út hraðalögmál sem samræmist tilteknum hvarfgangi

Efnahvörf gerast mjög oft í skrefum, þar sem tvö eða fleiri aðskilin hvörf eiga sér stað í röð. Stillt efnajafna sýnir hvaða efni hvarfast og hvaða efni myndast, en hún gefur engar upplýsingar um það hvernig hvarfið á sér raunverulega stað. Hvarfgangurinn (eða hvarfleiðin) veitir nákvæmar upplýsingar um það skrefaskipta ferli sem hvarfið fylgir.

Niðurbrot ósons virðist til dæmis fylgja hvarfgangi í tveimur skrefum:

$$\begin{aligned} \mathrm{O_3}(g) &\longrightarrow \mathrm{O_2}(g) + \mathrm{O} \\ \mathrm{O} + \mathrm{O_3}(g) &\longrightarrow 2\mathrm{O_2}(g) \end{aligned}$$

Hvert skref í hvarfgangi er frumhvarf. Þessi frumhvörf eiga sér stað nákvæmlega eins og skrefajöfnurnar sýna. Þegar þau eru lögð saman verða þau að gefa stilltu efnajöfnuna sem táknar heildarhvarfið:

$$2\,\mathrm{O_3}(g) \rightarrow 3\,\mathrm{O_2}(g)$$

Taktu eftir að súrefnisatómið sem myndast í fyrsta skrefi þessa hvarfgangs eyðist í öðru skrefinu. Það kemur því ekki fram sem myndefni í heildarhvarfinu. Eindir sem myndast í einu skrefi og eyðast í því næsta kallast milliefni.

Þótt jafna heildarhvarfsins fyrir niðurbrot ósons sýni að tvær sameindir ósons hvarfist og gefi þrjár sameindir súrefnis, felur hvarfgangurinn ekki í sér beinan árekstur og hvarf tveggja ósonsameinda. Þess í stað sundrast ein O3-sameind og gefur O2 og eitt súrefnisatóm. Önnur O3-sameind hvarfast síðan við súrefnisatómið og myndar tvær O2-sameindir.

Ólíkt stilltum jöfnum sem tákna heildarhvarf, eru jöfnur fyrir frumhvörf nákvæm framsetning á þeirri efnabreytingu sem á sér stað. Hvarfefnin í jöfnu frumhvarfs gangast aðeins undir þau tengjarofs- og/eða tengjamyndunarferli sem sýnd eru til að gefa myndefnin. Af þessari ástæðu er hægt að leiða hraðalögmál frumhvarfs beint út frá stilltri efnajöfnu sem lýsir hvarfinu. Þetta á þó ekki við um dæmigerð efnahvörf, þar sem aðeins er hægt að ákvarða hraðalögmál með áreiðanlegum hætti með tilraunum.

Einsameinda frumhvörf

Sameindafjöldi frumhvarfs er fjöldi hvarfefniseinda, það er atóma, sameinda eða jóna. Til dæmis felur einsameinda hvarf í sér hvarf einnar hvarfefniseindar sem gefur eina eða fleiri sameindir myndefnis:

$$A \rightarrow \text{products}$$

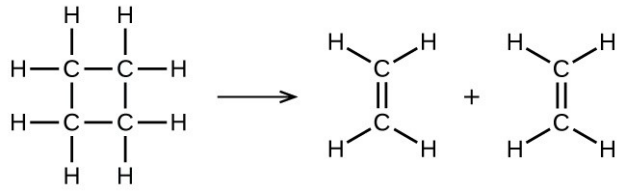
Hraðalögmál einsameinda hvarfs er af fyrsta stigi:

$$\text{rate} = k[A]$$

Einsameinda hvarf getur verið eitt af mörgum frumhvörfum í flóknum hvarfgangi. Til dæmis sýnir hvarfið:

$$O_3 \rightarrow O_2 + O$$

sýnir einsameinda frumhvarf sem á sér stað sem hluti af tveggja skrefa hvarfgangi eins og lýst er hér að ofan. Sum einsameinda hvörf geta þó verið eina skrefið í eins skrefs hvarfgangi. (Með öðrum orðum getur „heildarhvarf“ einnig verið frumhvarf í sumum tilfellum.) Til dæmis er niðurbrot sýklóbútans, C_4H_8, í etýlen, C_2H_4, í gasfasa táknað með eftirfarandi efnajöfnu:



Þessi jafna táknar það heildarhvarf sem sést, og hún gæti einnig táknað raunverulegt einsameinda frumhvarf. Hraðalögmálið sem spáð er fyrir um út frá þessari jöfnu, að því gefnu að hún sé frumhvarf, reynist vera það sama og hraðalögmálið sem leitt er út með tilraunum fyrir heildarhvarfið, það er að segja lögmál sem sýnir hegðun fyrsta stigs.

$$\text{rate} = -\frac{\Delta[C_4H_8]}{\Delta t} = k[C_4H_8]$$

Þetta samræmi milli mældra og spáðra hraðalögmála er túlkað þannig að hið fyrirhugaða einsameinda, eins skrefs ferli sé raunhæfur hvarfgangur fyrir bútadíenhvarfið.

Tvísameinda frumhvörf

Tvísameinda hvarf felur í sér tvær hvarfefniseindir, til dæmis:

$$A + B \longrightarrow \text{products}$$
$$\text{and}$$
$$2A \longrightarrow \text{products}$$

Fyrir fyrstu gerðina, þar sem hvarfefnasameindirnar tvær eru ólíkar, er hraðalögmálið af fyrsta stigi með tilliti til A og af fyrsta stigi með tilliti til B (af öðru stigi í heild):

$$\text{rate} = k[A][B]$$

Fyrir aðra gerðina, þar sem tvær eins sameindir árekast og hvarfast, er hraðalögmálið af öðru stigi með tilliti til A:

$$\text{rate} = k[A][A] = k[A]^2$$

Sum efnahvörf eiga sér stað með hvarfgangi sem samanstendur af einu tvísameinda frumhvarfi. Eitt dæmi er hvarf köfnunarefnisdíoxíðs við kolmónoxíð:

$$NO_2(g) + CO(g) \rightarrow NO(g) + CO_2(g)$$

(sjá Mynd 12.17)



Mynd 12.17 Líklegur gangur hvarfsins milli NO2 og CO sem myndar NO og CO2.

Tvísameinda frumhvörf geta einnig verið skref í fjölskrefa hvarfgangi. Hvarf atómsúrefnis við óson er annað skrefið í tveggja skrefa hvarfgangi ósonsundrunar sem ræddur var fyrr í þessum kafla:

$$O(g) + O_3(g) \rightarrow 2O_2(g)$$

Þrísameinda frumhvörf

Þrísameinda frumhvarf felur í sér samtímis árekstur þriggja atóma, sameinda eða jóna. Þrísameinda frumhvörf eru sjaldgæf því líkurnar á því að þrjár agnir rekist saman samtímis eru minni en einn þúsundasti af líkunum á því að tvær agnir rekist saman. Til eru þó nokkur staðfest þrísameinda frumhvörf. Hvarf nituroxíðs við súrefni virðist til dæmis vera þrísameinda:

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$$
$$\text{rate} = k[NO]^2[O_2]$$

Sömuleiðis virðist hvarf nituroxíðs við klór fela í sér þrísameinda skref:

$$2NO + Cl_2 \longrightarrow 2NOCl$$
$$\text{rate} = k[NO]^2[Cl_2]$$

Tengsl hvarfganga og hraðalögmála

Oft er það svo að eitt skref í fjölskrefa hvarfgangi er mun hægara en hin. Þar sem efnahvarf getur ekki gengið hraðar en hægasta skref þess takmarkar þetta skref hraða heildarhvarfsins. Hægasta skrefið kallast því hraðatakmarkandi skref, eða hraðaákvarðandi skref, efnahvarfsins; sjá mynd 12.18.



Mynd 12.18 Nautgripaganga er dæmi um hraðaákvarðandi skref sem ekki tengist efnafræði. Aðeins er hægt að færa nautgripi úr einni kví í aðra jafn hratt og eitt dýr kemst í gegnum gönguna. (mynd: Loren Kerns)

Eins og áður hefur komið fram er hægt að leiða hraðalögmál beint út frá efnajöfnum fyrir frumhvörf. Þetta á þó ekki við um venjuleg efnahvörf. Stilltu jöfnurnar sem oftast koma fyrir sýna heildarbreytingu í einhverju efnakerfi, og mjög oft er þetta afleiðing fjölskrefa hvarfgangs. Í öllum tilvikum verður að ákvarða hraðalögmálið út frá tilraunagögnum og síðan leiða hvarfganginn út frá hraðalögmálinu (og stundum öðrum gögnum). Hvarf NO_2 og CO er gott dæmi um þetta:

$$NO_2(g) + CO(g) \rightarrow CO_2(g) + NO(g)$$

Fyrir hitastig yfir 225 °C hefur hraðalögmálið reynst vera:

$$\text{rate} = k\left[NO_2\right][CO]$$

Hvarfið er af fyrsta stigi með tilliti til NO_2 og af fyrsta stigi með tilliti til CO. Þetta er í samræmi við eins skrefs tvísameinda hvarfgang og hugsanlegt er að þetta sé hvarfgangurinn fyrir þetta efnahvarf við hátt hitastig.

Við hitastig undir 225 °C er hvarfinu lýst með hraðalögmáli sem er af öðru stigi með tilliti til NO_2:

$$\text{rate} = k\left[NO_2\right]^2$$

Þetta hraðalögmál er ekki í samræmi við eins skrefs hvarfganginn, en er í samræmi við eftirfarandi tveggja skrefa hvarfgang:

$$NO_2(g) + NO_2(g) \longrightarrow NO_3(g) + NO(g) \text{ (slow)}$$
$$NO_3(g) + CO(g) \longrightarrow NO_2(g) + CO_2(g) \text{ (fast)}$$

Hraðaákvarðandi, hægara skrefið gefur hraðalögmál sem er af öðru stigi með tilliti til styrks NO_2, og summa jöfnunnar tveggja gefur nettóheildarhvarfið.

Almennt gildir að þegar hraðaákvarðandi, hægara skrefið er fyrsta skrefið í hvarfgangi er hraðalögmál heildarhvarfsins það sama og hraðalögmál þessa skrefs. Þegar hraðaákvarðandi skrefinu fer hins vegar á undan skref sem felur í sér hratt afturkræft hvarf getur verið erfiðara að leiða út hraðalögmál heildarhvarfsins.

Eins og rætt hefur verið í nokkrum köflum þessarar bókar er afturkræft hvarf í jafnvægi þegar hraði framhvarfs og bakhvarfs er sá sami. Lítum á afturkræfa frumhvarfið þar sem NO tvíliðar og myndar milliefnið N_2O_2:

$$\begin{aligned}
&\mathrm{NO} + \mathrm{NO} \rightleftharpoons \mathrm{N_2O_2} \\
&\mathrm{rate}_{\mathrm{forward}} = \mathrm{rate}_{\mathrm{reverse}} \\
&k_1[\mathrm{NO}]^2 = k_{-1}\,[\mathrm{N_2O_2}]
\end{aligned}$$

Þessari jöfnu má umraða til að tjá styrk milliefnisins út frá hvarfefninu NO:

$$\left(\frac{\mathrm{k_1[\,NO\,]^2}}{\mathrm{k_{-1}}}\right) = \left[\mathrm{N_2O_2}\right]$$

Þar sem styrkir milliefna eru ekki notaðir þegar hraðalögmál heildarhvarfa eru sett fram er þessi aðferð stundum nauðsynleg, eins og sýnt er í næsta dæmi.

DÆMI 12.14

Útleiðsla hraðalögmáls út frá hvarfgangi

Eftirfarandi tveggja skrefa hvarfgangur hefur verið lagður til fyrir efnahvarf milli köfnunarefnismónoxíðs og klórsameinda:

$$\begin{aligned}
&\text{Step 1: } \mathrm{NO}(g) + \mathrm{Cl_2}(g) \rightleftharpoons \mathrm{NOCl_2}(g) && \text{fast} \\
&\text{Step 2: } \mathrm{NOCl_2}(g) + \mathrm{NO}(g) \longrightarrow 2\mathrm{NOCl}(g) && \text{slow}
\end{aligned}$$

Notaðu þennan hvarfgang til að leiða út jöfnuna og spá fyrir um hraðalögmál heildarefnahvarfsins.

Lausn

Jafna heildarefnahvarfsins fæst með því að leggja saman frumhvörfin tvö:

$$\mathrm{2NO}(g) + \mathrm{Cl_2}(g) \rightarrow \mathrm{2NOCl}(g)$$

Til að leiða hraðalögmál út frá þessum hvarfgangi skal fyrst skrifa hraðalögmál fyrir hvort skref fyrir sig.

$$\begin{aligned}
\mathrm{rate}_1 &= k_1[\mathrm{NO}][\mathrm{Cl_2}] \text{ for the forward reaction of step 1} \\
\mathrm{rate}_{-1} &= k_{-1}[\mathrm{NOCl_2}] \text{ for the reverse reaction of step 1} \\
\mathrm{rate}_2 &= k_2[\mathrm{NOCl_2}][\mathrm{NO}] \text{ for step 2}
\end{aligned}$$

Skref 2 er hraðaákvarðandi skrefið og því ætti hraðalögmál heildarhvarfsins að vera hið sama og fyrir þetta skref. Hraðalögmál skrefs 2, eins og það er skrifað, inniheldur hins vegar styrk milliefnisins [$NOCl_2$]. Til að laga þetta eru hraðalögmál fyrsta skrefs notuð til að leiða út jöfnu fyrir styrk milliefnisins.

Ef gert er ráð fyrir að skref 1 sé í jafnvægi:

$$\begin{aligned} \text{rate}_1 &= \text{rate}_{-1} \\ k_1[\text{NO}][\text{Cl}_2] &= k_{-1}[\text{NOCl}_2] \\ [\text{NOCl}_2] &= \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)[\text{NO}][\text{Cl}_2] \end{aligned}$$

Með því að setja þessa stæðu inn í hraðalögmálið fyrir skref 2 fæst:

$$\text{rate}_2 = \text{rate}_{\text{overall}} = \left(\frac{k_2 k_1}{k_{-1}}\right)[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]$$

Prófaðu þig

Fyrsta skrefið í fyrirhuguðum fjölskrefa hvarfgangi er:

$$\text{F}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{F}(g)\,\text{fast})$$

Leiddu út jöfnuna sem sýnir samband milli styrks flúoratóma og styrks flúorsameinda.

SVAR:

$$[\text{F}] = \left(\frac{k_1[\text{F}_2]}{k_{-1}}\right)^{1/2}$$

12.7 Hvötun

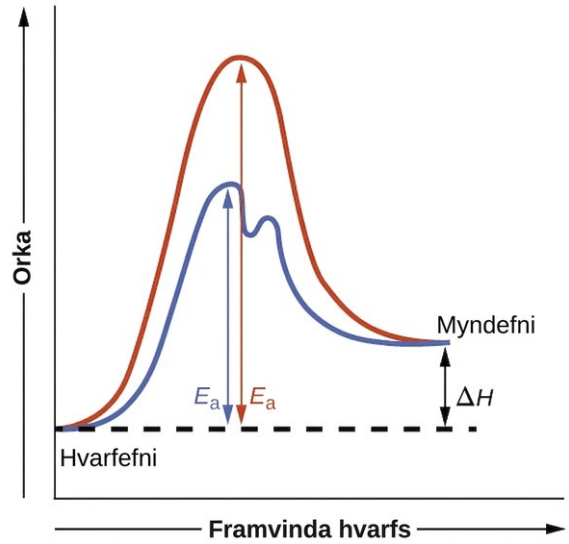
NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- útskýra hlutverk hvata með tilliti til hvarfgangs og stöðuorkurita
- nefna dæmi um hvötun í náttúrulegum ferlum og iðnaðarferlum

Meðal þeirra þátta sem hafa áhrif á hraða efnahvarfa, og ræddir voru fyrr í þessum kafla, er tilvist hvata. Hvati er efni sem getur aukið hvarfhraðann án þess að eyðast í hvarfinu. Hugtökin sem kynnt voru í fyrri kafla um hvarfganga leggja grunninn að því að skilja hvernig hvatar gegna þessu mikilvæga hlutverki.

Mynd 12.19 sýnir hvarfrit fyrir efnaferli bæði með og án hvata. Við skoðun á ritunum koma í ljós nokkur einkenni þessara hvarfa. Þar sem bæði ritin sýna sama heildarhvarfið byrja og enda báðir ferlarnir á sömu orkugildum; í þessu tilviki er hvarfið innvermið þar sem myndefnin hafa meiri orku en hvarfefnin. Hvarfgangurinn með hvata hefur lægri virkjunarorku og getur því gengið hraðar.

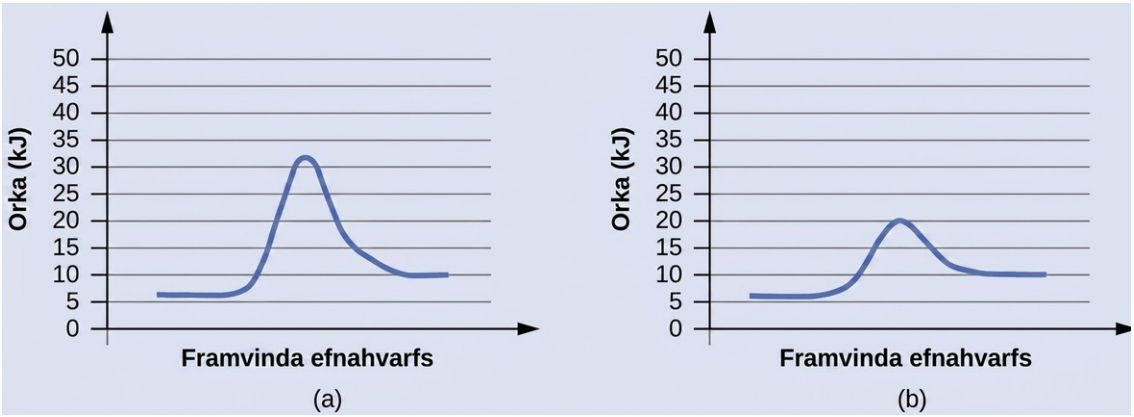


Mynd 12.19 Hvarfrit fyrir innvermið ferli án hvata (rauður ferill) og með hvata (blár ferill). Hvataða leiðin felur í sér tveggja skrefa hvarfgang (takið eftir tveimur umbreytingarástöndum) og milliefni (sem táknað er með dalnum milli umbreytingarástandanna tveggja).

DÆMI 12.15

Hvarfrit fyrir hvötuð efnahvörf

Hvarfritin tvö hér sýna sama efnahvarfið: annað er án hvata en hitt með hvata. Metið virkjunarorku hvors ferlis fyrir sig og greinið hvort þeirra notast við hvata.



Lausn

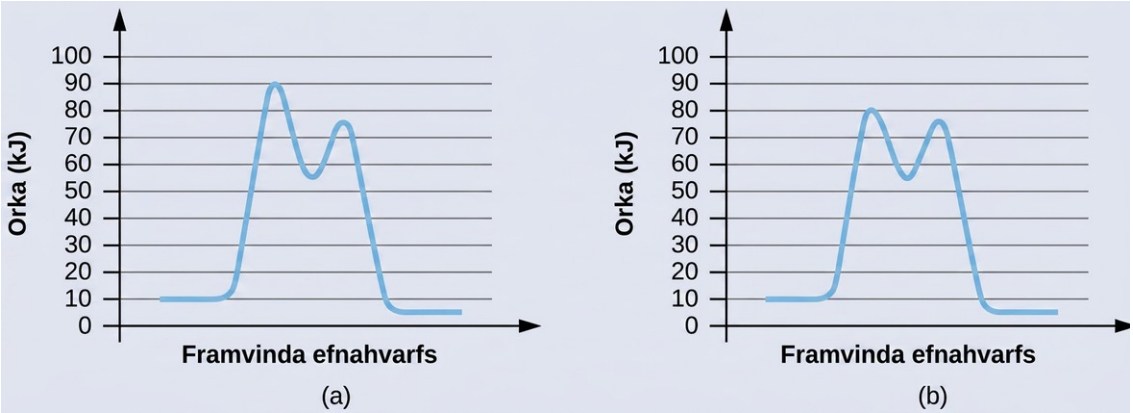
Virkjunarorka er reiknuð með því að draga orku hvarfefnanna frá orku umbreytingarástandsins.

$$\text{diagram (a)}: E_a = 32\,\text{kJ} - 6\,\text{kJ} = 26\,\text{kJ}$$
$$\text{diagram (b)}: E_a = 20\,\text{kJ} - 6\,\text{kJ} = 14\,\text{kJ}$$

Hvataða efnahvarfið hefur minni virkjunarorku og er í þessu tilviki sýnt á riti b.

Prófaðu þig

Hvarfrit fyrir efnaferli með og án hvata eru sýnd hér að neðan. Bæði efnahvörfin gerast í tveimur skrefum þar sem fyrra skrefið er hraðaákvarðandi. Reiknið virkjunarorku fyrir fyrsta skref hvors hvarfgangs og greinið hvort þeirra samsvarar hvataða efnahvarfinu. Hvernig ber öðru skrefi hvarfganganna tveggja saman?



SVAR:

Fyrir fyrsta skrefið er E_a = 80 kJ fyrir (a) og 70 kJ fyrir (b), þannig að rit (b) sýnir hvataða efnahvarfið. Virkjunarorka fyrir annað skref beggja hvarfganga er sú sama, 20 kJ.

Einsleitir hvatar

Einsleitur hvati er í sama fasa og hvarfefnin. Hann verkar á hvarfefni og myndar milliefni, sem brotnar síðan niður eða hvarfast við annað hvarfefni í einu eða fleiri skrefum þannig að upphaflegi hvatinn endurmyndast og myndefni myndast.

Sem mikilvægt dæmi um einsleita hvötun má skoða ósonlag jarðar. Óson í efri lögum lofthjúpsins, sem verndar jörðina fyrir útfjólublárri geislun, myndast þegar súrefnissameindir gleypa útfjólublátt ljós og gangast undir eftirfarandi efnahvarf:

$$3\,O_2(g) \overset{h\nu}{\rightarrow} 2\,O_3(g)$$

Óson er tiltölulega óstöðug sameind sem sundrast og myndar tvíatóma súrefni með gagnstæðu hvarfi þessarar jöfnu. Þetta sundrunarhvarf samræmist eftirfarandi tveggja skrefa hvarfgangi:

$$O_3 \longrightarrow O_2 + O$$
$$O + O_3 \longrightarrow 2O_2$$

Fjöldi efna getur hvatað sundrun ósons. Til dæmis er talið að sundrun ósons, hvötuð af nituroxíði, eigi sér stað með eftirfarandi þriggja skrefa hvarfgangi:

$$NO(g) + O_3(g) \longrightarrow NO_2(g) + O_2(g)$$
$$O_3(g) \longrightarrow O_2(g) + O(g)$$
$$NO_2(g) + O(g) \longrightarrow NO(g) + O_2(g)$$

Eins og krafist er, er heildarhvarfið það sama fyrir bæði tveggja skrefa óhvataða hvarfganginn og þriggja skrefa hvarfganginn sem NO hvatar:

$$2O_3(g) \rightarrow 3O_2(g)$$

Taktu eftir að NO er hvarfefni í fyrsta skrefi hvarfgangsins og myndefni í því síðasta. Þetta er annað einkenni hvata: Þótt hann taki þátt í efnahvarfinu eyðist hann ekki í því.

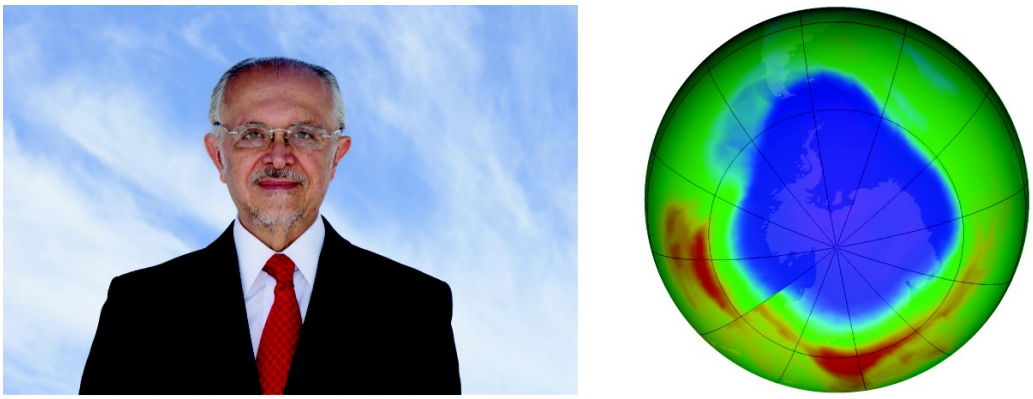
SVIPMYND AF EFNAFRÆÐINGI

Mario J. Molina

Nóbelsverðlaununum í efnafræði árið 1995 var deilt milli Paul J. Crutzen, Mario J. Molina (mynd 12.20) og F. Sherwood Rowland „fyrir rannsóknir þeirra í lofthjúpsefnafræði, sérstaklega varðandi myndun og sundrun ósons.“ 1 Molina, sem var mexíkóskur ríkisborgari, vann stærstan hluta rannsókna sinna við Massachusetts Institute of Technology (MIT).

1

“The Nobel Prize in Chemistry 1995,” Nobel Prize.org, accessed February 18, 2015, http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1995/.



(a) (b)

Mynd 12.20 (a) Mexíkóski efnafræðingurinn Mario Molina (1943 – 2020) deildi Nóbelsverðlaununum í efnafræði árið 1995 fyrir rannsóknir sínar á (b) ósonholunni yfir Suðurskautslandinu. (mynd a: með leyfi Mario Molina; mynd b: breytt verk frá NASA)

Árið 1974 birtu Molina og Rowland grein í tímaritinu Nature þar sem greint var frá þeirri ógn sem klórflúorkolefnisgös stafa að stöðugleika ósonlagsins í efri lögum lofthjúps jarðar. Ósonlagið verndar jörðina fyrir sólargeislun með því að gleypa útfjólublátt ljós. Þegar efnahvörf eyða ósoni í efri lögum lofthjúpsins myndast mælanleg „hola“ yfir Suðurskautslandinu og aukið magn útfjólublárrar sólargeislunar — sem tengist mjög tíðni húðkrabbameins — nær yfirborði jarðar. Rannsóknir Molina og Rowland áttu stóran þátt í

samþykkt Montreal-bókunarinnar, alþjóðlegs sáttmála sem undirritaður var árið 1987 og hóf með góðum árangri að fasa út framleiðslu efna sem tengjast eyðingu ósons.

Molina og Rowland sýndu fram á að klóratóm úr manngerðum efnum geta hvatað eyðingu ósons í ferli sem svipar til þess hvernig NO flýtir fyrir eyðingu ósons. Klóratóm myndast þegar klórkolefni eða klórflúorkolefni — sem áður voru mikið notuð sem kælimiðlar og drifefni — sundrast ljósefnafræðilega af völdum útfjólublás ljóss eða hvarfast við hýdroxýlstakeindir. Dæmi um hvarfgang er sýnt hér með því að nota metýlklóríð:

$$\mathrm{CH_3Cl + OH \rightarrow Cl + \text{other products}}$$

Klórstakeindir brjóta niður óson og endurmyndast í eftirfarandi hvatahringrás:

$$\begin{aligned}
&\mathrm{Cl + O_3 \longrightarrow ClO + O_2} \\
&\mathrm{ClO + O \longrightarrow Cl + O_2} \\
&\text{overall Reaction: } \mathrm{O_3 + O \longrightarrow 2O_2}
\end{aligned}$$

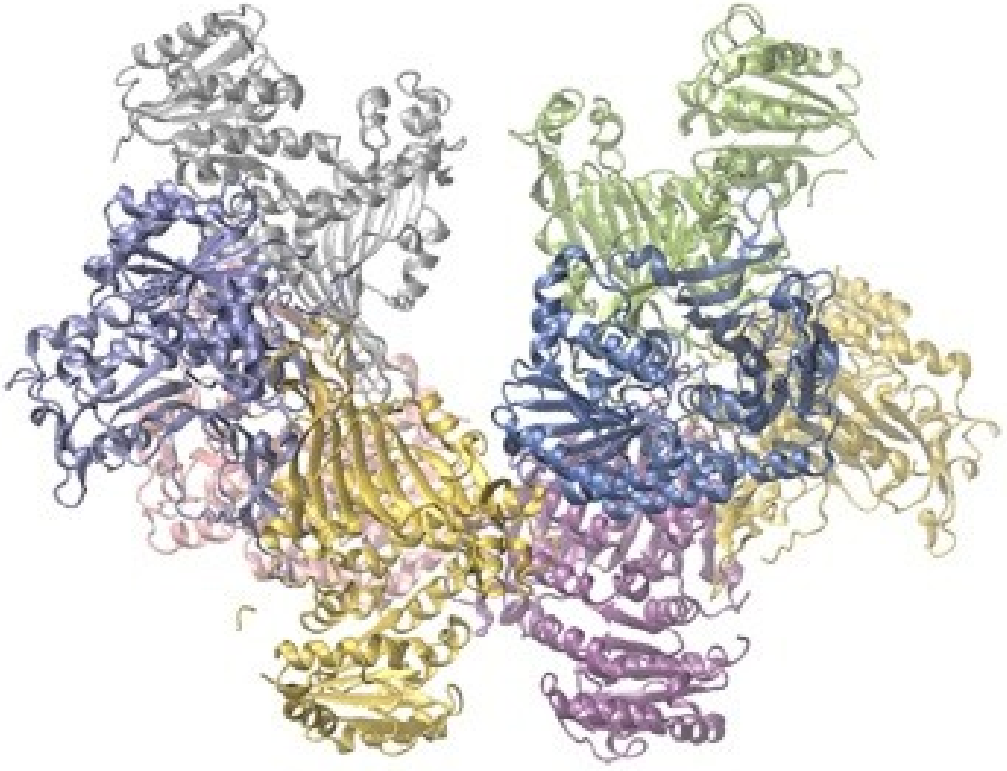
Ein einatóma klóratóm getur brotið niður þúsundir ósonsameinda. Sem betur fer er meirihluti klórs í lofthjúpnum á formi hvatalausra efna, $\mathrm{Cl_2}$ og $\mathrm{ClONO_2}$.

Eftir að hafa tekið við sínum hluta Nóbelsverðlaunanna hélt Molina áfram rannsóknum sínum í lofthjúpsefnafræði við MIT.

HVERNIG VÍSINDAGREINAR TENGJAST

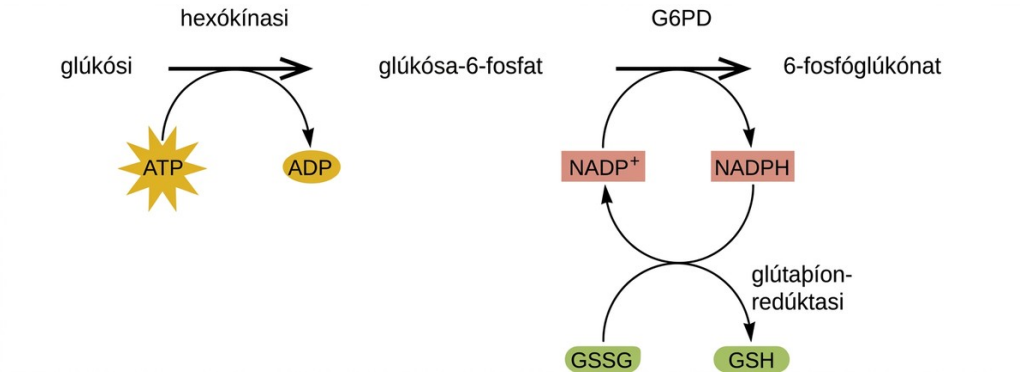
Skortur á glúkósa-6-fosfat-dehýdrógenasa

Ensím í mannslíkamanum verka sem hvatar fyrir mikilvæg efnahvörf í efnaskiptum frumna. Þess vegna getur skortur á tilteknu ensími leitt til lífshættulegs sjúkdóms. Skortur á G6PD (glúkósa-6-fosfat-dehýdrógenasa), sem er arfgengur sjúkdómur sem veldur skorti á ensíminu glúkósa-6-fosfat-dehýdrógenasa, er algengasti ensímskortur í mönnum. Þetta ensím, sem sýnt er á mynd 12.21, er hraðatakmarkandi ensím fyrir þau efnaskiptaferli sem sjá frumum fyrir NADPH (mynd 12.22).



Mynd 12.21 Glúkósa-6-fosfat-dehýdrógenasa er hraðatakmarkandi ensím fyrir þau efnaskiptaferli sem sjá frumum fyrir NADPH.

Truflun á þessu ferli getur leitt til minnkaðs magns glútaþíons í rauðum blóðkornum. Þegar allt glútaþíon hefur verið nýtt eru ensím og önnur prótein, eins og blóðrauði, viðkvæm fyrir skemmdum. Til dæmis getur blóðrauði brotnað niður í gallrauða, sem leiðir til gulu, ástands sem getur orðið alvarlegt. Fólk sem þjáist af skorti á G6PD verður að forðast ákveðin matvæli og lyf sem innihalda efni sem geta valdið skemmdum á rauðum blóðkornum þeirra sem skortir glútaþíon.



Mynd 12.22 Í hvarfgangi pentósafosfatferlisins hvatar G6PD það efnahvarf sem stýrir NADPH, kóensími sem stýrir glútaþíoni, andoxunarefni sem verndar rauð blóðkorn og aðrar frumur gegn oxunarskemmdum.

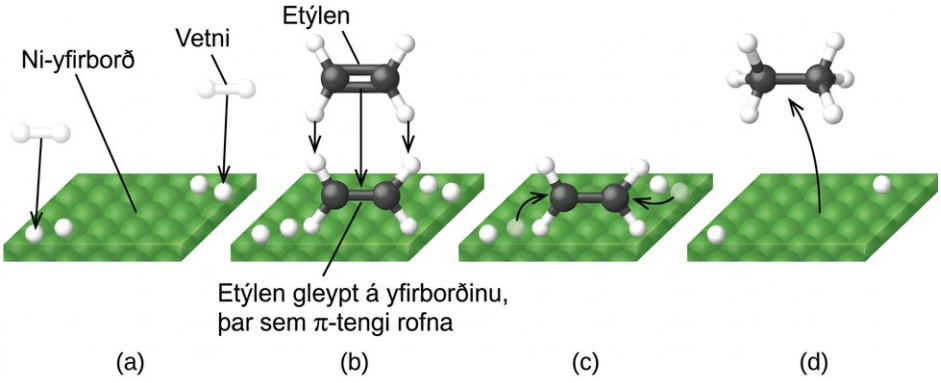
Misleitir hvatar

Misleitur hvati er hvati sem er í öðrum fasa, venjulega föstu formi, en hvarfefnin. Slíkir hvatar virka almennt þannig að þeir veita virkt yfirborð þar sem efnahvarf getur átt sér stað. Efnahvörf í gas- og vökvafasa sem misleitir hvatar hvata eiga sér stað á yfirborði hvatans fremur en inni í gas- eða vökvafasanum.

Misleit hvötun felur venjulega í sér eftirfarandi ferli:

1. Aðsog hvarfefnis eða hvarfefna á yfirborð hvatans
2. Virkjun yfirborðsgleyptra hvarfefna
3. Hvarf yfirborðsgleyptra hvarfefna
4. Losun myndefnis eða myndefna af yfirborði hvatans

Mynd 12.23 sýnir skrefin í hvarfgangi fyrir efnahvarf efnasambanda sem innihalda kolefnis-kolefnis tvítengi við vetni á nikkelhvata. Nikkel er hvatinn sem notaður er við vetnun fjölómettaðrar fitu og olíu til að framleiða mettaða fitu og olíu.



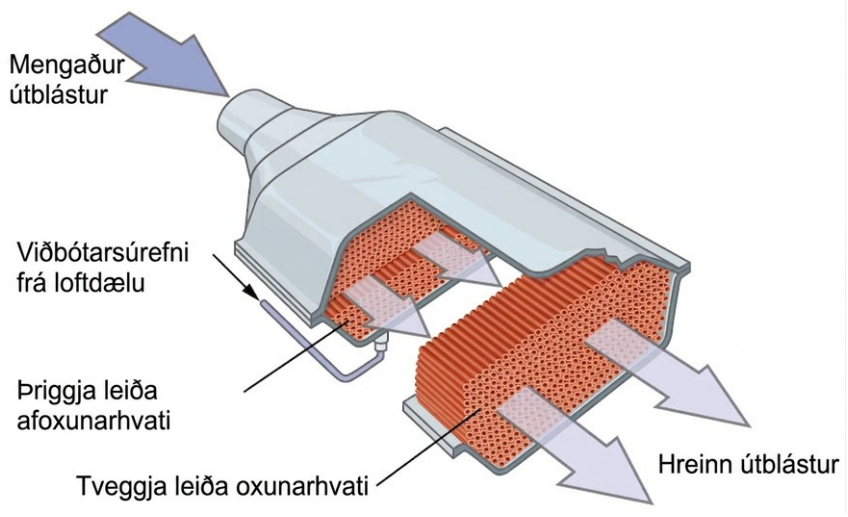
Hvarfgangur fyrir efnahvarfið $C_2H_4 + H_2 \longrightarrow C_2H_6$ sem Ni hvatar. (a) Vetni gleypist á yfirborðið, sem rýfur H–H tengin og myndar Ni–H tengi. (b) Etýlen gleypist á yfirborðið, sem rýfur C–C π-tengið og myndar Ni–C tengi. (c) Atóm sveima yfir yfirborðið og mynda ný C–H tengi þegar þær rekast saman. (d) C_2H_6 sameindir losna af Ni-yfirborðinu.
$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$.

Mörg mikilvæg efni eru framleidd með iðnaðarferlum sem nýta misleita hvata, þar á meðal ammoníak, saltpéturssýra, brennisteinssýra og metanól. Misleitir hvatar eru einnig notaðir í hvarfakútum sem finna má í flestum bensínbílum.

EFNAFRÆÐI Í DAGLEGU LÍFI

Hvarfakútar í bifreiðum

Vísindamenn þróuðu hvarfakúta til að draga úr magni eitraðs útblásturs sem verður til við bruna bensíns í brunahreyflum. Með því að nýta vandlega valda blöndu af hvatavirkum málmum er hægt að ná fram fullkomnum bruna allra kolefnissambanda yfir í koldíoxíð, um leið og dregið er úr losun köfnunarefnisoxíða. Þetta er sérstaklega athyglisvert þegar haft er í huga að eitt skrefið felur í sér að bæta meira súrefni við sameindina en annað felur í sér að fjarlægja súrefnið (mynd 12.24).



Mynd 12.24 Hvarfakútur gerir kleift að brenna öllum kolefnissamböndum yfir í koldíoxíð, um leið og hann dregur úr losun köfnunarefnisoxíðs og annarra mengandi efna í útblæstri frá bensínvélum.

Flestir nútímalegir þriggja leiða hvarfakútar hafa yfirborð sem er gegndreypt með platínu-ródínhvata. Hann hvatar umbreytingu nituroxíðs í tvínitur og súrefni, auk þess að hvata umbreytingu kolmónoxíðs og kolvetna á borð við oktan í koldíoxíð og vatnsgufu:

$$2NO_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2O_2(g)$$
$$2CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g)$$
$$2C_8H_{18}(g) + 25O_2(g) \longrightarrow 16CO_2(g) + 18H_2O(g)$$

Til að ná fram sem mestri skilvirkni eru flestir hvarfakútar forhitaðir með rafmagnshitara. Þetta tryggir að málmarnir í hvatanum séu að fullu virkir jafnvel áður en útblástur bílsins er orðinn nógu heitur til að viðhalda viðeigandi hvarfhitastigi.

TENGILL Á NÁMSEFNI

„ChemWiki“ á vegum Kaliforníuháskóla í Davis veitir ítarlega útskýringu á því hvernig hvarfakútar virka.

HVERNIG VÍSINDAGREINAR TENGJAST

Bygging og starfsemi ensíma

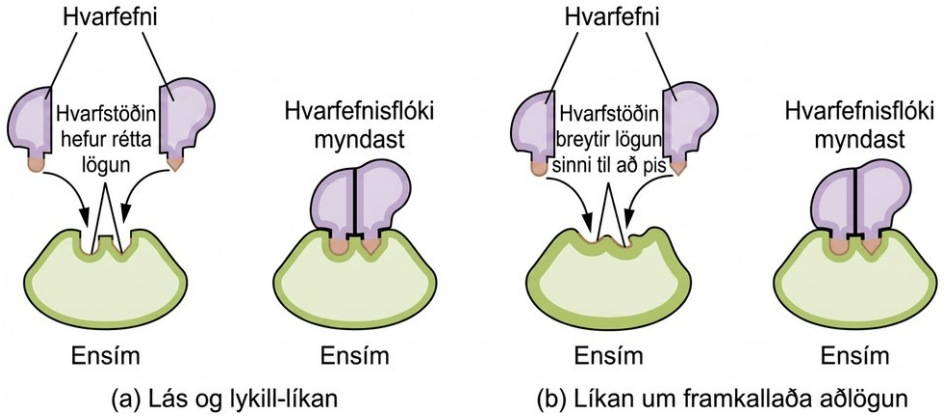
Rannsóknir á ensímum eru mikilvæg samtenging milli líffræði og efnafræði. Ensím eru venjulega prótein (fjölpeptíð) sem hjálpa til við að stjórna hraða efnahvarfa milli líffræðilega mikilvægra efnasambanda, einkum þeirra sem koma við sögu í efnaskiptum frumna. Mismunandi flokkar ensíma gegna margvíslegum hlutverkum, eins og sýnt er í töflu 12.3.

Flokkar ensíma og hlutverk þeirra

Tafla 12.3

Flokkur	Hlutverk
oxunar- og afoxunarensím	oxunar- og afoxunarhvörf
flutningsensím	flutningur virkra hópa
vatnsrofsensím	vatnsrofshvörf
sundrunarensím	brottnám hópa til að mynda tvítengi
ísómerasar	ísómerun
lígasar	myndun tengja með vatnsrofi ATP

Ensímsameindir hafa hvarfstöð, sem er sá hluti sameindarinnar sem hefur lögun sem gerir henni kleift að tengjast ákveðnu hvarfefni. Þannig myndast ensím-hvarfefnisflóki sem millistig í efnahvarfinu. Tvö líkön reyna að skýra hvernig þessi hvarfstöð virkar. Einfaldasta líkanið kallast lás og lykill-tilgátan. Hún gerir ráð fyrir að sameindalögun hvarfstöðvarinnar og hvarfefnisins séu samsvarandi, þannig að þau passi saman eins og lykill í lás. Tilgátan um framkallaða aðlögun gerir hins vegar ráð fyrir að ensímsameindin sé sveigjanleg og breyti lögun sinni til að geta tengst hvarfefninu. Þetta þýðir þó ekki að hvarfstöð ensíms sé algjörlega mótanleg. Bæði lás og lykill-líkanið og líkanið um framkallaða aðlögun skýra hvers vegna ensím geta aðeins tengst ákveðnum hvarfefnum, þar sem tiltekið ensím hvatar að jafnaði aðeins tiltekið efnahvarf (mynd 12.25).



Mynd 12.25 (a) Samkvæmt lás og lykill-líkaninu passar lögun hvarfstöðvar ensímsins fullkomlega við hvarfefnið. (b) Samkvæmt líkaninu um framkallaða aðlögun er hvarfstöðin nokkuð sveigjanleg og getur breytt lögun sinni til að tengjast hvarfefninu.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Breska efnafræðifélagið (Royal Society of Chemistry) býður upp á frábæra kynningu á ensímum fyrir nemendur og kennara.

Lykilhugtök

virkjaður flóki
(einnig umbreytingarástand) óstöðug samsetning hvarfefnaeinda sem myndast á meðan efnahvarf fer fram

virkjunarorka (E_a)
lágmarksorka sem þarf til að efnahvarf geti átt sér stað

jafna Arrheníusar
stærðfræðilegt samband milli hraðafasta, virkjunarorku og hitastigs efnahvarfs

meðalhraði
hraði efnahvarfs reiknaður sem hlutfall mældrar breytingar á magni eða styrk efnis og tímabilsins sem breytingin varð á

tvísameindahvarf
frumhvarf þar sem tvær hvarfefniseindir taka þátt

hvati
efni sem eykur hraða efnahvarfs án þess að eyðast sjálft í hvarfinu

árekstrakenning
líkan sem skýrir og spáir fyrir um hvarfhraða út frá orku og afstöðu sameinda þegar þær rekast saman

frumhvarf
efnahvarf sem fer fram í einu skrefi, nákvæmlega eins og efnajafna þess sýnir

tíðnistuðull (A)
hlutfallsfasti í jöfnu Arrheníusar sem tengist hlutfallslegum fjölda árekstra með rétta afstöðu til að myndefni geti myndast

helmingunartími efnahvarfs ($t_{1/2}$)
tíminn sem þarf til að helmingur tiltekins magns hvarfefnis eyðist

misleitur hvati
hvati sem er í öðrum fasa en hvarfefnin og veitir yfirborð þar sem efnahvarf getur átt sér stað

einsleitur hvati
hvati sem er í sama fasa og hvarfefnin

upphafshraði
augnablikshraði efnahvarfs við $t = 0$ s, strax eftir að hvarfið hefst

augnablikshraði
hraði efnahvarfs á tilteknu augnabliki, ákvarðaður af halla snertils við feril sem sýnir styrk sem fall af tíma

heildarhraðalögmál
jafna sem tengir styrk hvarfefnis við liðinn hvarftíma

milliefni
eind sem myndast í einu skrefi hvarfgangs og eyðist í síðara skrefi

aðferð upphafshraða
algeng tilraunaaðferð til að ákvarða hraðalögmál með því að mæla hvarfhraða við mismunandi upphafsstyrk hvarfefna

sameindafjöldi
fjöldi hvarfefniseinda sem taka þátt í frumhvarfi

heildarhvarfstig
summa hvarfstiga allra efna sem koma fyrir í hraðalögmálinu

hraðafasti (k)
hlutfallsfasti í hraðalögmáli

hraðaframsetning
stærðfræðileg framsetning sem skilgreinir hvarfhraða sem breytingu á magni, styrk eða þrýstingi hvarfefnis eða myndefnis á tímaeiningu

hraðalögmál
(einnig hraðajafna) stærðfræðileg jafna sem sýnir hvernig hvarfhraði er háður hraðafasta og styrk eins eða fleiri hvarfefna

hvarfhraði
mælikvarði á hversu hratt efnahvarf gengur

hraðaákvarðandi skref
(einnig hraðatakmarkandi skref) hægasta frumhvarfið í hvarfgangi; það ákvarðar hraða heildarhvarfsins

hvarfrit
skýringarmynd sem er notuð í hvarfhraðafræði til að sýna ýmsa eiginleika efnahvarfs

hvarfgangur
skrefaskipt röð frumhvarfa sem efnabreyting fer fram eftir

hvarfstig
gildi veldisvísis í hraðalögmáli, til dæmis núllta stig fyrir 0, fyrsta stig fyrir 1 og annað stig fyrir 2

þrísameindahvarf
frumhvarf þar sem þrjár hvarfefniseindir taka þátt

einsameindahvarf
frumhvarf þar sem ein hvarfefniseind tekur þátt

Lykiljöfnur

relative reaction rates for $a\,\mathrm{A} \rightarrow b\,\mathrm{B} = -\frac{1}{a}\frac{\Delta[\mathrm{A}]}{\Delta t} = \frac{1}{b}\frac{\Delta[\mathrm{B}]}{\Delta t}$
heildað hraðalögmál fyrir núllta stigs hvörf: $[A]_t = -k\,t + [A]_0$,
half-life for a zero-order reaction $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$
heildað hraðalögmál fyrir fyrsta stigs hvörf: $\ln[A]_t = -k\,t + \ln[A]_0$,
half-life for a first-order reaction $t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$
heildað hraðalögmál fyrir annars stigs hvörf: $\frac{1}{[A]_t} = k\,t + \frac{1}{[A]_0}$,
half-life for a second-order reaction $t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0 k}$
$k = A\,e^{-E_a/RT}$
$\ln k = \left(\frac{-E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \ln A$
$\ln\frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$

Samantekt

12.1 Hraði efnahvarfa

Hraða efnahvarfs má setja fram annaðhvort sem minnkun á magni hvarfefnis eða aukningu á magni myndefnis á tímaeiningu. Tengsl milli mismunandi hraðajafna fyrir tiltekið efnahvarf eru leidd beint af hlutfallsstuðlum efnajöfnunnar sem lýsir hvarfinu.

12.2 Þættir sem hafa áhrif á hvarfhraða

Nokkrir þættir hafa áhrif á hvarfhraða. Hvörf sem fela í sér tvo fasa ganga hraðar þegar snertiflötur fasanna er stærri. Ef hitastig eða styrkur hvarfefnis er hækkaður eykst hraði tiltekins hvarfs yfirleitt einnig. Hvati getur aukið hvarfhraða með því að bjóða upp á aðra hvarfleið með lægri virkjunarorku.

12.3 Hraðalögmál

Hraðalögmál gefa stærðfræðilega lýsingu á því hvernig breytingar á styrk efnis hafa áhrif á hraða efnahvarfs. Hraðalögmál eru ákvörðuð með tilraunum og ekki er hægt að spá fyrir um þau út frá efnamagnfræði hvarfsins. Hvarfstig lýsir því hversu mikil áhrif breyting á styrk hvers efnis hefur á heildarhraðann, og heildarhvarfstig er summa hvarfstiga allra efna sem koma fyrir í hvarfinu. Hvarfstig eru venjulega fyrsta stigs, annars stigs eða núllta stigs, en brotastig og jafnvel neikvæð hvarfstig eru möguleg.

12.4 Heildarhraðalögmál

Heildarhraðalögmál eru leidd stærðfræðilega út frá hraðalögmálum á afleiðuformi og lýsa því hvernig styrkur hvarfefna og myndefna breytist með tíma.

Helmingunartími efnahvarfs er sá tími sem þarf til að minnka magn tiltekins hvarfefnis um helming. Helmingunartími hvarfs er breytilegur eftir hraðafasta og, fyrir sum hvarfstig, styrk hvarfefnis. Helmingunartími núllta stigs hvarfs styttist þegar upphafsstyrkur hvarfefnisins lækkar. Helmingunartími fyrsta stigs hvarfs er óháður styrk, en helmingunartími annars stigs hvarfs styttist þegar styrkurinn eykst.

12.5 Árekstrakenningin

Efnahvörf krefjast yfirleitt árekstra milli hvarfefniseinda. Þessir árekstrar þurfa að hafa rétta afstöðu og næga orku til að myndefni geti myndast. Árekstrakenningin gefur einfalda en gagnlega skýringu á áhrifum margra tilraunaþátta á hvarfhraða. Jafna Arrheníusar lýsir sambandi hraðafasta, virkjunarorku, hitastigs og árekstra með rétta afstöðu.

12.6 Hvarfgangar

Röð einstakra skrefa, eða frumhvarfa, þar sem hvarfefni breytast í myndefni meðan á efnahvarfi stendur kallast hvarfgangur. Sameindafjöldi frumhvarfs er fjöldi hvarfefniseinda sem taka þátt í því, venjulega ein (einsameinda), tvær (tvísameinda) eða, sjaldnar, þrjár (þrísameinda). Heildarhraði efnahvarfs ákvarðast af hraða hægasta skrefsins í hvarfganginum, sem kallast hraðaákvarðandi skref. Einsameinda frumhvörf fylgja fyrsta stigs hraðalögmálum, en tvísameinda frumhvörf fylgja annars stigs hraðalögmálum. Með því að bera saman hraðalögmál sem leidd eru út frá hvarfgangi við hraðalögmál sem eru ákvörðuð með tilraunum má meta hvort hvarfgangurinn sé rangur eða sennilegur.

12.7 Hvötun

Hvatar hafa áhrif á hraða efnahvarfs með því að breyta hvarfgangi þess og bjóða upp á hvarfleið með lægri virkjunarorku. Hvatar geta verið einsleitir (í sama fasa og hvarfefnin) eða misleitir (í öðrum fasa en hvarfefnin).

Æfingar

12.1 Hraði efnahvarfa

1. Hver er munurinn á meðalhraða, upphafshraða og augnablikshraða?

2. Óson brotnar niður í súrefni samkvæmt jöfnunni $2O_3\,(g) \longrightarrow 3O_2\,(g)$. Skrifaðu jöfnuna sem tengir hraðastæður þessa efnahvarfs við eyðingu O_3 og myndun súrefnis.
$2O_3(g) \rightarrow 3O_2(g)$.

3. Í kjarnorkuiðnaði er klórþríflúoríð notað til að framleiða úranhexaflúoríð, sem er rokgjarnt efnasamband úrans sem notað er við aðskilnað úransamsæta. Klórþríflúoríð er framleitt með efnahvarfinu $Cl_2\,(g) + 3F_2\,(g) \longrightarrow 2ClF_3\,(g)$. Skrifaðu jöfnuna sem tengir hraðastæður þessa efnahvarfs við eyðingu Cl_2 og F_2 og myndun ClF_3.
$Cl_2(g) + 3F_2(g) \rightarrow 2ClF_3(g)$.

4. Rannsókn á hraða tvenndarmyndunar C_4H_6 gaf gögnin sem sýnd eru í töflunni: $2C_4H_6 \longrightarrow C_8H_{12}$
$2C_4H_6 \rightarrow C_8H_{12}$

Tími (s)	0	1600	3200	4800	6200
$[C_4H_6]$ (M)	1.00×10^{-2}	5.04×10^{-3}	3.37×10^{-3}	2.53×10^{-3}	2.08×10^{-3}

(a) Ákvarðaðu meðalhraða tvenndarmyndunar milli 0 s og 1600 s, og milli 1600 s og 3200 s.

(b) Mettu augnablikshraða tvenndarmyndunar við 3200 s út frá línuriti af tíma á móti $[C_4H_6]$. Hverjar eru einingar þessa hraða?

(c) Ákvarðaðu meðalhraða myndunar C_8H_{12} við 1600 s og augnablikshraða myndunar við 3200 s út frá hröðunum sem fundust í liðum (a) og (b).

5. Rannsókn á hraða hvarfsins $2\,A \longrightarrow B$ gaf eftirfarandi gögn: $2\,A \rightarrow B$

Tími (s)	0.0	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0	35.0
[*A*] (*M*)	1.00	0.775	0.625	0.465	0.360	0.285	0.230

(a) Ákvarðaðu meðalhraða eyðingar A milli 0,0 s og 10,0 s, og milli 10,0 s og 20,0 s.

(b) Mettu augnablikshraða eyðingar A við 15,0 s út frá línuriti af tíma á móti [A]. Hverjar eru einingar þessa hraða?

(c) Notaðu hraðana sem fundust í liðum (a) og (b) til að ákvarða meðalhraða myndunar B milli 0,00 s og 10,0 s, og augnablikshraða myndunar B við 15,0 s.

6. Íhugaðu eftirfarandi hvarf í vatnslausn: $5Br^-\,(aq) + BrO_3^-\,(aq) + 6H^+\,(aq) \longrightarrow 3Br_2\,(aq) + 3H_2O(l)$

$$5Br^-(aq) + BrO_3^-(aq) + 6H^+(aq) \rightarrow 3Br_2(aq) + 3H_2O(l)$$

Ef hraði eyðingar Br^- (aq) á tilteknu augnabliki meðan á hvarfinu stendur er $3{,}5 \times 10^{-4}$ mól L^{-1} s^{-1}, hver er þá hraði myndunar Br_2 (aq) á því augnabliki?×

12.2 Þættir sem hafa áhrif á hvarfhraða

7. Lýstu áhrifum hvers eftirfarandi þátta á hraða hvarfs magnesíummálms við saltsýrulausn: mólstyrk saltsýrunnar, hitastig lausnarinnar og stærð magnesíumbitanna.

8. Útskýrðu hvers vegna egg sýður hægar í sjóðandi vatni í Denver en í New York-borg. (Ábending: Íhugaðu áhrif hitastigs á hvarfhraða og áhrif þrýstings á suðumark.)

9. Farðu í gagnvirka hermilíkanið PhET Reactions & Rates. Notaðu flipann „Single Collision“ til að sýna hvernig árekstur milli einatóma súrefnis (O) og kolmónoxíðs (CO) veldur því að eitt tengi rofnar og annað myndast. Dragðu rauða stimpilinn aftur til að sleppa atóminu og fylgstu með niðurstöðunum. Smelltu síðan á „Reload Launcher“ og breyttu í „Angled shot“ til að sjá muninn.

(a) Hvað gerist þegar horni árekstursins er breytt?
(b) Útskýrðu hvernig þetta tengist hvarfhraða.

10. Í gagnvirka hermilíkaninu PhET Reactions & Rates skaltu nota flipann „Many Collisions“ til að fylgjast með því hvernig mörg atóm og sameindir víxlverka við mismunandi aðstæður. Veldu sameind til að dæla inn í hólfið. Stilltu upphafshitastig og veldu núverandi magn hvers hvarfefnis. Veldu „Show bonds“ undir Options. Hvernig hafa styrkur og hitastig áhrif á hvarfhraðann?

11. Í hermilíkaninu PhET Reactions & Rates, á flipanum „Many Collisions“, skaltu setja upp hermun með 15 sameindum af A og 10 sameindum af BC. Veldu „Show Bonds“ undir Options.

(a) Haltu upphafshitastiginu á sjálfgefnu stillingunni. Fylgstu með efnahvarfinu. Er hvarfhraðinn mikill eða lítill?

(b) Smelltu á „Pause“ og síðan á „Reset All“ og sláðu svo aftur inn 15 sameindir af A og 10 sameindir af BC. Veldu „Show Bonds“ undir Options. Aukaðu nú upphafshitastigið þar til línan fyrir heildarmeðalorku á línuritinu er alveg fyrir ofan feril stöðuorkunnar. Lýstu því sem gerist í efnahvarfinu.

12.3 Hraðalögmál

12. Hver er munurinn á hvarfhraða og hraðafasta efnahvarfs?

13. Ef styrkur hvarfefnis er tvöfaldaður fjórfaldast hvarfhraðinn. Svaraðu eftirfarandi spurningum með þessa vitneskju í huga:

(a) Hvert er stig efnahvarfsins með tilliti til þessa hvarfefnis?

(b) Ef styrkur annars hvarfefnis er þrefaldaður þrefaldast hvarfhraðinn. Hvert er stig efnahvarfsins með tilliti til þessa hvarfefnis?

14. Ef styrkur hvarfefnis er þrefaldaður nífaldast hvarfhraðinn. Svaraðu eftirfarandi spurningum með þessa vitneskju í huga:

(a) Hvert er stig efnahvarfsins með tilliti til þessa hvarfefnis?

(b) Ef styrkur hvarfefnis er fjórfaldaður fjórfaldast hvarfhraðinn. Hvert er stig efnahvarfsins með tilliti til þessa hvarfefnis?

15. Hvernig mun hvarfhraðinn breytast fyrir ferlið: $CO(g) + NO_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + NO(g)$ ef hraðalögmál hvarfsins er hraði = $k[NO_2]^2$?

$$CO(g) + NO_2(g) \rightarrow CO_2(g) + NO(g)$$

$$\text{rate} = k\left[NO_2\right]^2 ?$$

(a) Með því að minnka þrýsting NO_2 úr 0,50 atm í 0,250 atm.

(b) Með því að auka styrk CO úr 0,01 M í 0,03 M.

16. Hvernig mun hvert af eftirfarandi atriðum hafa áhrif á hvarfhraðann: $CO(g) + NO_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + NO(g)$ ef hraðalögmál hvarfsins er hraði = $k[NO_2][CO]$?

$$CO(g) + NO_2(g) \rightarrow CO_2(g) + NO(g)$$

$$\text{rate} = k\left[NO_2\right]\left[CO\right]$$

(a) Með því að auka þrýsting NO_2 úr 0,1 atm í 0,3 atm.

(b) Með því að auka styrk CO úr 0,02 M í 0,06 M.

17. Reglulegt flug yfirhljóðsflugvéla í heiðhvolfinu veldur áhyggjum þar sem slíkar flugvélar framleiða niturmónoxíð, NO, sem aukaafurð í útblæstri hreyfla sinna. Niturmónoxíð hvarhratt við óson og hefur verið bent á að þetta gæti stuðlað að eyðingu ósonlagsins. Hvarfið $NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2$ er fyrsta stigs hvarf með tilliti til bæði NO og O_3 með hraðafastann $2{,}20 \times 10^7$ L mól^{-1} s. Hver er augnablikshraði eyðingar NO þegar $[NO] = 3{,}3 \times 10^{-6}$ M og $[O_3] = 5{,}9 \times 10^{-7}$ M?

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$$

$$\times$$

$$\times$$

$$\times$$

18. Geislavirkur fosfór er notaður við rannsóknir á lífefnafræðilegum hvarfgöngum vegna þess að fosfóratóm eru hluti af mörgum lífefnafræðilegum sameindum. Hægt er að greina staðsetningu fosfórsins (og staðsetningu sameindarinnar sem það er bundið í) út frá rafeindunum (betaögnunum) sem það gefur frá sér: $^{32}_{15}P \longrightarrow {}^{32}_{16}S + e^-$ hraði = $4{,}85 \times 10^{-2}$ dag^{-1} [^{32}P]

$$^{32}_{15}\mathrm{P} \rightarrow {}^{32}_{16}\mathrm{S} + \mathrm{e}^-$$

×

$$\text{day}^{-1}\left[{}^{32}\text{P}\right)$$

Hver er augnablikshraði myndunar rafeinda í sýni með fosfórstyrkinn 0,0033 M?

19. Hraðafastinn fyrir geislavirka hrörnun ^{14}C er $1{,}21 \times 10^{-4}$ ár^{-1}. Myndefni hrörnunarinnar eru köfnunarefnisatóm og rafeindir (betaeindir): $^{14}_{6}C \longrightarrow {}^{14}_{7}N + e^{-}$ hraði = k [$^{14}_{6}C$]

×

$$^{14}_{6}\text{C} \rightarrow {}^{14}_{7}\text{N} + \text{e}^{-}$$

$$\text{rate} = k\left[{}^{14}_{6}\text{C}\right)$$

Hver er augnablikshraði myndunar N-atóma í sýni þar sem styrkur kolefnis-14 er $6{,}5 \times 10^{-9}$ M?×

20. Sundrun asetaldehýðs er annars stigs hvarf með hraðafastann $4{,}71 \times 10^{-8}$ L mól^{-1} s^{-1}. Hver er augnablikshraði sundrunar asetaldehýðs í lausn með styrkinn $5{,}55 \times 10^{-4}$ M?

×

×

21. Áfengi brotnar niður í blóðrásinni í röð efnaskiptahvarfa. Fyrsta hvarfið myndar asetaldehýð og í kjölfarið myndast önnur efni. Eftirfarandi gögn sýna hraðann sem áfengi hverfur úr blóði meðalkarlmanns, þótt einstaklingsbundinn hraði geti verið breytilegur um 25–30%. Konur brjóta áfengi niður aðeins hægar en karlar:

$[C_2H_5OH]$ (*M*)	4.4×10^{-2}	3.3×10^{-2}	2.2×10^{-2}
Rate (mol L^{-1} h^{-1})	2.0×10^{-2}	2.0×10^{-2}	2.0×10^{-2}

Ákvarðaðu hraðalögmálið, hraðafastann og heildarstig þessa hvarfs.

22. Við ákveðnar aðstæður gefur niðurbrot ammoníaks á málmyfirborði eftirfarandi gögn:

$[NH_3]$ (*M*)	1.0×10^{-3}	2.0×10^{-3}	3.0×10^{-3}
Rate (mol L^{-1} h^{-1})	1.5×10^{-6}	1.5×10^{-6}	1.5×10^{-6}

Ákvarðaðu hraðalögmálið, hraðafastann og heildarstig þessa hvarfs.

23. Nítrósýlklóríð, NOCl, brotnar niður í NO og Cl_2. $2NOCl(g) \longrightarrow 2NO(g) + Cl_2(g)$
$2\text{NOCl}(g) \rightarrow 2\text{NO}(g) + \text{Cl}_2(g)$

Ákvarðaðu hraðalögmálið, hraðafastann og heildarstig þessa hvarfs út frá eftirfarandi gögnum:

[NOCl] (*M*)	0.10	0.20	0.30
Rate (mol L^{-1} h^{-1})	8.0×10^{-10}	3.2×10^{-9}	7.2×10^{-9}

24. Út frá eftirfarandi gögnum, ákvarðaðu hraðalögmálið, hraðafastann og stig hvarfsins með tilliti til A fyrir hvarfið A ⟶ 2 C.$A \rightarrow 2C$.

[*A*] (*M*)	1.33×10^{-2}	2.66×10^{-2}	3.99×10^{-2}
Rate (mol L^{-1} h^{-1})	3.80×10^{-7}	1.52×10^{-6}	3.42×10^{-6}

25. Köfnunarefnismónoxíð hvarhratt við klór samkvæmt jöfnunni: 2NO(g) + Cl_2 (g) ⟶ 2NOCl(g)

$2NO(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2NOCl(g)$

Eftirfarandi upphafshraði hvarfs hefur mælst fyrir tiltekinn styrk hvarfefna:

[NO] (mól/L)	**[Cl_2] (mol/L)**	**Rate (mol L^{-1} h^{-1})**
0.50	0.50	1.14
1.00	0.50	4.56
1.00	1.00	9.12

Hver er hraðajafnan sem lýsir því hvernig hraðinn er háður styrk NO og Cl_2? Hver er hraðafastinn? Hvert er stig hvarfsins með tilliti til hvers hvarfefnis?

26. Vetni hvarhratt við köfnunarefnismónoxíð og myndar tvíköfnunarefnismónoxíð (hláturgas) samkvæmt jöfnunni: H_2 (g) + 2NO(g) ⟶ N_2O(g) + H_2O(g)

$H_2(g) + 2NO(g) \rightarrow N_2O(g) + H_2O(g)$

Ákvarðaðu hraðajöfnuna, hraðafastann og stig hvarfsins með tilliti til hvers hvarfefnis út frá eftirfarandi gögnum:

[NO] (*M*)	0.30	0.60	0.60
[H_2] (*M*)	0.35	0.35	0.70
Rate (mol L^{-1} s^{-1})	2.835×10^{-3}	1.134×10^{-2}	2.268×10^{-2}

27. Fyrir hvarfið A ⟶ B + C, fengust eftirfarandi gögn við 30 °C:$A \rightarrow B + C$,

[*A*] (*M*)	0.230	0.356	0.557
Rate (mol L^{-1} s^{-1})	4.17×10^{-4}	9.99×10^{-4}	2.44×10^{-3}

(a) Hvert er stig hvarfsins með tilliti til [A] og hver er hraðajafnan?

(b) Hver er hraðafastinn?

28. Fyrir hvarfið A ⟶ B + C, fengust eftirfarandi gögn við 30 °C:$Q \rightarrow W + X$,

$[Q]_{initial}$ (*M*)	0.170	0.212	0.357
Rate (mol L^{-1} s^{-1})	6.68×10^{-3}	1.04×10^{-2}	2.94×10^{-2}

(a) Hvert er stig hvarfsins með tilliti til [A] og hver er hraðajafnan?
(b) Hver er hraðafastinn?

29. Hraðafastinn fyrir fyrsta stigs niðurbrot díniturpentoxíðs, N_2O_5, leyst í klóróformi, $CHCl_3$, við 45 °C er $6{,}2 \times 10^{-4}$ mín^{-1}. $2N_2O_5 \longrightarrow 4NO_2 + O_2$

×

$$2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$$

Hver er hraði hvarfsins þegar $[N_2O_5] = 0{,}40$ M?

30. Árleg framleiðsla á HNO_3 árið 2013 var 60 milljónir metríska tonna. Stærstur hluti þess var framleiddur með eftirfarandi hvarfaröð, þar sem hvert hvarf fór fram í aðskildu hvarfíláti.

(a) $4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$
(b) $2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$
(c) $3NO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow 2HNO_3(aq) + NO(g)$

Fyrsta hvarfið fer fram með því að brenna ammoníaki í lofti yfir platínuhvata. Þetta hvarf er hratt. Hvarfið í jöfnu (c) er einnig hratt. Annað hvarfið takmarkar þann hraða sem hægt er að framleiða saltpéturssýru úr ammoníaki. Ef jafna (b) er annars stigs fyrir NO og fyrsta stigs fyrir O_2, hver er þá myndunarhraði NO_2 þegar styrkur súrefnis er 0,50 M og styrkur niturmónoxíðs er 0,75 M? Hraðafasti hvarfsins er $5{,}8 \times 10^{-6}$ L² mól^{-2} s^{-1}.×

31. Eftirfarandi gögn hafa verið ákvörðuð fyrir hvarfið: $I^- + OCl^- \longrightarrow IO^- + Cl^-$
$I^- + OCl^- \rightarrow IO^- + Cl^-$

	1	2	3
$[I^-]_{initial}$ (M)	0.10	0.20	0.30
$[OCl^-]_{initial}$ (M)	0.050	0.050	0.010
Rate (mol L^{-1} s^{-1})	3.05×10^{-4}	6.20×10^{-4}	1.83×10^{-4}

Ákvarðaðu hraðalögmálið og hraðafastann fyrir þetta hvarf.

12.4 Heildarhraðalögmál

32. Lýstu því hvernig nota má myndrænar aðferðir til að ákvarða stig hvarfs og hraðafasta þess út frá gagnaröð sem inniheldur styrk A á mismunandi tímum.

33. Notaðu meðfylgjandi gögn til að ákvarða myndrænt stig og hraðafasta eftirfarandi hvarfs: $SO_2Cl_2 \longrightarrow SO_2 + Cl_2$$SO_2Cl_2 \rightarrow SO_2 + Cl_2$

Tími (s)	0	5.00×10^{3}	1.00×10^{4}	1.50×10^{4}
$[SO_2Cl_2]$ (*M*)	0.100	0.0896	0.0802	0.0719
Tími (s)	2.50×10^{4}	3.00×10^{4}	4.00×10^{4}	
$[SO_2Cl_2]$ (*M*)	0.0577	0.0517	0.0415	

34. Hreint óson brotnar hægt niður í súrefni, $2O_3$ (g) ⟶ $3O_2$ (g). Notaðu meðfylgjandi gögn í myndrænni aðferð og ákvarðaðu stig og hraðafasta hvarfsins.$2O_3(g) \rightarrow 3O_2(g)$.

Tími (klst.)	0	2.0×10^{3}	7.6×10^{3}	1.00×10^{4}
$[O_3]$ (*M*)	1.00×10^{-5}	4.98×10^{-6}	2.07×10^{-6}	1.66×10^{-6}
Tími (klst.)	1.23×10^{4}	1.43×10^{4}	1.70×10^{4}	
$[O_3]$ (*M*)	1.39×10^{-6}	1.22×10^{-6}	1.05×10^{-6}	

35. Út frá gefnum gögnum skaltu nota myndræna aðferð til að ákvarða stig og hraðafasta eftirfarandi hvarfs: 2 X ⟶ Y + Z
$2\,X \rightarrow Y + Z$

Tími (s)	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0	30.0	35.0	40.0
[*X*] (*M*)	0.0990	0.0497	0.0332	0.0249	0.0200	0.0166	0.0143	0.0125

36. Hver er helmingunartími fyrsta stigs hrörnunar fosfórs-32? ($^{32}_{15}P \longrightarrow {}^{32}_{16}S + e^-$) Hraðafasti hrörnunarinnar er $4{,}85 \times 10^{-2}$ dag^{-1}.

$$\left({}^{32}_{15}\mathrm{P} \rightarrow {}^{32}_{16}\mathrm{S} + \mathrm{e}^{-}\right)$$

×

37. Hver er helmingunartími fyrsta stigs hrörnunar kolefnis-14? ($^{14}_{6}C \longrightarrow {}^{14}_{7}N + e^-$) Hraðafasti hrörnunarinnar er $1{,}21 \times 10^{-4}$ $ár^{-1}$.

$$\left({}^{14}_{6}\mathrm{C} \rightarrow {}^{14}_{7}\mathrm{N} + \mathrm{e}^{-}\right)$$

×

38. Hver er helmingunartími niðurbrots NOCl þegar styrkur NOCl er 0,15 M? Hraðafasti þessa annars stigs hvarfs er $8{,}0 \times 10^{-8}$ L $mól^{-1}$ s^{-1}.×

39. Hver er helmingunartími niðurbrots O_3 þegar styrkur O_3 er $2{,}35 \times 10^{-6}$ M? Hraðafasti þessa annars stigs hvarfs er 50,4 L $mól^{-1}$ $klst.^{-1}$.×

40. Í ljós kom að hvarf efnasambands A til að mynda efnasambönd C og D er annars stigs með tilliti til A. Hraðafasti hvarfsins var ákvarðaður sem 2,42 L $mól^{-1}$ s^{-1}. Ef upphafsstyrkurinn er 0,500 mól/L, hvert er þá gildið á $t_{1/2}$?

41. Helmingunartími hvarfs efnasambands A til að mynda efnasambönd D og E er 8,50 mín. þegar upphafsstyrkur A er 0,150 M. Hversu langan tíma tekur það fyrir styrkinn að falla niður í 0,0300 M ef hvarfið er (a) fyrsta stigs með tilliti til A eða (b) annars stigs með tilliti til A?

42. Sumar bakteríur eru ónæmar fyrir sýklalyfinu pensilíni vegna þess að þær framleiða pensilínasa, ensím með mólmassann 3×10^4 g/mól sem breytir pensilíni í óvirkar sameindir. Þótt hvarfhraðafræði ensímhvataðra hvarfa geti verið flókin, er hægt að lýsa þessu hvarfi við lágan styrk með hraðalögmáli sem er fyrsta stigs með tilliti til hvatans (pensilínasa) og tekur einnig til styrks pensilíns. Út frá eftirfarandi gögnum: 1,0 L af lausn sem inniheldur 0,15 μg ($0{,}15 \times 10^{-6}$ g) af pensilínasa, ákvarðaðu stig hvarfsins með tilliti til pensilíns og gildi hraðafastans.

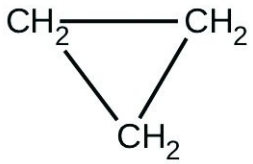
×

×

[Penisillín] (M)	Rate (mol L^{-1} min^{-1})
2.0×10^{-6}	1.0×10^{-10}
3.0×10^{-6}	1.5×10^{-10}
4.0×10^{-6}	2.0×10^{-10}

43. Bæði teknetín-99 og þallín-201 eru notuð til að mynda hjartavöðva hjá sjúklingum þar sem grunur leikur á hjartavandamálum. Helmingunartímarnir eru 6 klst. og 73 klst., í þessari röð. Hversu mörg prósent af geislavirkninni væru eftir fyrir hvora samsætu eftir 2 daga (48 klst.)?

44. Til eru tvær sameindir með formúluna C_3H_6. Própen, $CH_3CH{=}CH_2$, er einliða fjölliðunnar pólýprópýlens, sem notuð er í teppi bæði innan- og utandyra. Sýklóprópan er notað sem svæfingarlyf:$CH_3CH=CH_2$,



Þegar sýklóprópan er hitað í 499 °C umraðast það (ísómerast) og myndar própen með hraðafastann $5{,}95 \times 10^{-4}$ s^{-1}. Hver er helmingunartími þessa efnahvarfs? Hvaða hlutfall sýklóprópans er eftir að 0,75 klst. liðnum við 499 °C?

×

45. Flúor-18 er geislavirk samsæta sem hrörnar með jáeindageislun og myndar súrefni-18 með helmingunartímann 109,7 mín. (Jáeind er eind með sama massa og rafeind og eina jákvæða grunnhleðslu; jafnan er 9 18 F ⟶ 8 18 O + +1 0 e) Læknar nota 18 F til að rannsaka heilann með því að sprauta ákveðnu magni af flúorútskiptum glúkósa í blóð sjúklings. Glúkósinn safnast fyrir á þeim svæðum þar sem heilinn er virkur og þarfnast næringar. $\left({}^{18}_{9}\mathrm{F} \rightarrow {}^{18}_{8}\mathrm{O} + {}^{0}_{+1}\mathrm{e}\right)$

(a) Hver er hraðafastinn fyrir niðurbrot flúors-18?

(b) Ef sýni af glúkósa sem inniheldur geislavirkt flúor-18 er sprautað í blóðið, hversu mörg prósent af geislavirkninni verða eftir að 5,59 klst. liðinni?

(c) Hversu langan tíma tekur það fyrir 99,99% af 18 F að hrörna?

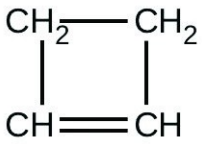
46. Gerum ráð fyrir að helmingunartími stera sem íþróttamaður tekur inn sé 42 dagar. Ef gert er ráð fyrir að sterarnir brotni niður líffræðilega samkvæmt fyrsta stigs ferli, hversu langan tíma myndi það taka þar til 1/64 af upphaflegum skammti væri eftir í líkama íþróttamannsins? $\frac{1}{64}$

47. Nýlega fannst beinagrind Ríkharðs 3. konungs undir bílastæði á Englandi. Ef vefjasýni úr beinagrindinni innihalda um það bil 93,79% af því kolefni-14 sem búast mætti við í lifandi vef, hvaða ár dó Ríkharður 3. konungur? Helmingunartími kolefnis-14 er 5730 ár.

48. Nítróglýserín er afar viðkvæmt sprengiefni. Í röð vandlega stýrðra tilrauna voru sýni af sprengiefninu hituð í 160 °C og fyrsta stigs niðurbrot þeirra rannsakað. Ákvarðaðu meðalhraðafasta fyrir hverja tilraun með því að nota eftirfarandi gögn:

Initial [$C_3H_5N_3O_9$] (*M*)	4.88	3.52	2.29	1.81	5.33	4.05	2.95	1.72
t (s)	300	300	300	300	180	180	180	180
% niðurbrotið	52.0	52.9	53.2	53.9	34.6	35.9	36.0	35.4

49. Síðustu 10 árin hefur ómettaða kolvetnið 1,3-bútadíen ($CH_2 = CH - CH = CH_2$) verið í 38. sæti meðal 50 helstu iðnaðarefna. Það er aðallega notað til framleiðslu á gervigúmmíi. Hverfa er einnig til sem sýklóbúten: $\left(CH_2 = CH - CH = CH_2\right)$



Ísómerun sýklóbútens í bútadíen er fyrsta stigs og hraðafastinn hefur verið mældur sem 2,0 × 10^{-4} s^{-1} við 150 °C í 0,53 L flösku. Ákvarðaðu hlutþrýsting sýklóbútens og styrk þess eftir 30,0 mínútur ef ísómerunarhvarf er framkvæmt við 150 °C með upphafsþrýstinginn 55 torr.×

12.5 Árekstrakenningin

50. Efnahvörf eiga sér stað þegar hvarfefni rekast á. Hvaða tveir þættir geta komið í veg fyrir að árekstur leiði til efnahvarfs?

51. Þegar sérhver árekstur milli hvarfefna leiðir til efnahvarfs, hvað ákvarðar þá hraðann sem hvarfið gerist á?

52. Hvað er virkjunarorka efnahvarfs og hvernig tengist þessi orka virkjaða flókanum í hvarfinu?

53. Gerðu grein fyrir sambandinu milli hraða efnahvarfs og virkjunarorku þess.

54. Lýstu því hvernig nota má myndrænar aðferðir til að ákvarða virkjunarorku efnahvarfs út frá gagnaröð sem inniheldur hvarfhraða við mismunandi hitastig.

55. Hvernig hefur hækkun hitastigs áhrif á hvarfhraða? Útskýrðu þessi áhrif út frá árekstrakenningunni um hvarfhraða.

56. Hraði tiltekins efnahvarfs tvöfaldast fyrir hverja 10 °C hækkun á hitastigi.

(a) Hversu mikið hraðar gengur hvarfið fyrir sig við 45 °C en við 25 °C?
(b) Hversu mikið hraðar gengur efnahvarfið fyrir sig við 95 °C en við 25 °C?

57. Í tilraun var sýni af $NaClO_3$ 90% niðurbrotið á 48 mín. Um það bil hversu langan tíma hefði þetta niðurbrot tekið ef sýnið hefði verið hitað 20 °C meira? (Vísbending: Gerðu ráð fyrir að hraðinn tvöfaldist við hverja 10 °C hækkun á hitastigi.)

58. Hraðafastinn við 325 °C fyrir niðurbrotshvarfið $C_4H_8 \longrightarrow 2\ C_2H_4$ er 6,1 × 10^{-8} s^{-1}, og virkjunarorkan er 261 kJ á mól af C_4H_8. Ákvarðaðu tíðnistuðul efnahvarfsins.

$$C_4H_8 \rightarrow 2\,C_2H_4$$

×

59. Hraðafastinn fyrir niðurbrot asetaldehýðs, CH_3CHO, í metan, CH_4, og kolmónoxíð, CO, í gasfasa er 1,1 × 10^{-2} L $mól^{-1}$ s^{-1} við 703 K og 4,95 L $mól^{-1}$ s^{-1} við 865 K. Ákvarðaðu virkjunarorku þessa niðurbrots.×

60. Hækkað magn ensímsins alkalísks fosfatasa (ALP) í blóðvatni manna er vísbending um hugsanlegan lifrar- eða beinasjúkdóm. Magn ALP í blóðvatni er svo lítið að mjög erfitt er að mæla það beint. Hins vegar hvatar ALP fjölda efnahvarfa og hægt er að ákvarða hlutfallslegan styrk þess með því að mæla hraða eins þessara efnahvarfa við stýrðar aðstæður. Eitt slíkt efnahvarf er umbreyting p-nítrófenýlfosfats (PNPP) í p-nítrófenoxíðjón (PNP) og fosfatjón. Hitastýring meðan á prófuninni stendur er mjög mikilvæg; hraði efnahvarfsins eykst 1,47 sinnum ef hitastigið breytist úr 30 °C í 37 °C. Hver er virkjunarorkan fyrir umbreytingu PNPP í PNP og fosfat sem hvötuð er af ALP?

61. Samkvæmt árekstrakenningunni, hverju er hraði efnahvarfs í réttu hlutfalli við?

(a) breytingu á frjálsri orku á sekúndu
(b) breytingu á hitastigi á sekúndu
(c) fjölda árekstra á sekúndu
(d) fjölda myndefnasameinda

62. Vetnisjoðíð, HI, brotnar niður í gasfasa og myndar vetni, H_2, og joð, I_2. Gildi hraðafastans, k, fyrir efnahvarfið var mælt við nokkur mismunandi hitastig og gögnin eru sýnd hér:

Hitastig (K)	k (L mol^{-1} s^{-1})
555	6.23×10^{-7}
575	2.42×10^{-6}
645	1.44×10^{-4}
700	2.01×10^{-3}

Hvert er gildi virkjunarorkunnar (í kJ/mól) fyrir þetta efnahvarf?

63. Frumefnið Co er til í tveimur oxunarstigum, Co(II) og Co(III), og jónirnar mynda margar fléttur. Mældur var hraðinn þegar ein af fléttum Co(III) var afoxuð með Fe(II) í vatni. Ákvarðaðu virkjunarorku efnahvarfsins út frá eftirfarandi gögnum:

T (K)	k (s^{-1})
293	0.054
298	0.100

64. Vatnsrof sykursins súkrósa í sykrurnar glúkósa og frúktósa, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

fylgir fyrsta stigs hraðalögmáli fyrir eyðingu súkrósa: hraði = k [$C_{12}H_{22}O_{11}$] (Myndefni hvarfsins, glúkósi og frúktósi, hafa sömu sameindaformúlur en eru ólík hvað varðar uppröðun atóma í sameindum sínum.)

(a) Í hlutlausri lausn er k = 2,1 × 10^{-11} s^{-1} við 27 °C og 8,5 × 10^{-11} s^{-1} við 37 °C. Ákvarðaðu virkjunarorkuna, tíðnistuðulinn og hraðafastann fyrir þessa jöfnu við 47 °C (að því gefnu að hvarfhraðafræðin fylgi áfram jöfnu Arrheníusar við þetta hitastig).

×

×

(b) Þegar lausn af súkrósa með upphafsstyrkinn 0,150 M nær jafnvægi er styrkur súkrósa 1,65 × 10^{-7} M. Hversu langan tíma tekur það lausnina að ná jafnvægi við 27 °C án hvata? Þar sem styrkur súkrósa við jafnvægi er svo lágur skal gera ráð fyrir að efnahvarfið sé óafturkræft.
×

(c) Hvers vegna einfaldar það útreikninginn í lið (b) að gera ráð fyrir að efnahvarfið sé óafturkræft?

65. Notaðu gagnvirka hermilíkanið PhET Reactions & Rates til að herma eftir kerfi. Á flipanum „Single collision“ í hermilíkaninu skaltu virkja „Energy view“ með því að smella á „+“ táknið. Veldu fyrsta A + BC ⟶ AB + C efnahvarfið (A er gult, B er fjólublátt og C er dökkblátt). Notaðu sjálfgefna valkostinn „straight shot“ og prófaðu að skjóta A-atóminu af stað með mismikilli orku. Hvað breytist þegar línan fyrir heildarorku við upphaf er neðan við umbreytingarástandi stöðuorkulínunnar? Hvers vegna? Hvað gerist þegar hún er ofan við hvarfstöðuna? Hvers vegna? $A + BC \rightarrow AB + C$

66. Notaðu gagnvirka hermilíkanið PhET Reactions & Rates til að herma eftir kerfi. Á flipanum „Single collision“ í hermilíkaninu skaltu virkja „Energy view“ með því að smella á „+“ táknið. Veldu fyrsta A + BC ⟶ AB + C efnahvarfið (A er gult, B er fjólublátt og C er dökkblátt). Notaðu valkostinn „angled shot“ og prófaðu að skjóta A-atóminu af stað frá mismunandi hornum, en með meiri heildarorku en hvarfstaðan krefst. Hvað gerist þegar A-atómið rekst á BC-sameindina úr mismunandi áttum? Hvers vegna? $A + BC \rightarrow AB + C$

12.6 Hvarfgangar

67. Hvers vegna eru frumhvörf sem fela í sér þrjú eða fleiri hvarfefni mjög sjaldgæf?

68. Getum við almennt séð fyrir áhrifin af því að tvöfalda styrk A á hraða heildarhvarfsins A + B ⟶ C? Getum við séð áhrifin fyrir ef vitað er að efnahvarfið er frumhvarf? $A + B \rightarrow C$

69. Skilgreindu þessi hugtök:

(a) einsameindahvarf
(b) tvísameindahvarf
(c) frumhvarf
(d) heildarhvarf

70. Hver er hraðajafnan fyrir þrísameinda frumhvarfið A + 2 B ⟶ myndefni? Fyrir 3 A ⟶ myndefni?

$$A + 2\,B \rightarrow \text{products?}$$

$$3\,A \rightarrow \text{products?}$$

71. Í hvaða tilvikum gætu frumhvarfið og heildarhvarfið verið sama hvarfið, miðað við eftirfarandi hvörf og samsvarandi hraðalögmál?

$$\text{(a)}\quad \mathrm{Cl_2 + CO \longrightarrow Cl_2CO}$$
$$\text{rate} = k[\mathrm{Cl_2}]^{3/2}\,[\mathrm{CO}]$$

$$\text{(b)}\quad \mathrm{PCl_3 + Cl_2 \longrightarrow PCl_5}$$
$$\text{rate} = k\,[\mathrm{PCl_3}]\,[\mathrm{Cl_2}]$$

$$\text{(c)}\quad \mathrm{2NO + H_2 \longrightarrow N_2 + H_2O_2}$$
$$\text{rate} = k\,[\mathrm{NO}]\,[\mathrm{H_2}]$$

$$\text{(d)}\quad \mathrm{2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2}$$
$$\text{rate} = k[\mathrm{NO}]^2\,[\mathrm{O_2}]$$

$$\text{(e)}\quad \mathrm{NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2}$$
$$\text{rate} = k\,[\mathrm{NO}]\,[\mathrm{O_3}]$$

72. Skrifaðu hraðalögmál fyrir hvert eftirfarandi frumhvarf:

(a) $\mathrm{O_3} \xrightarrow{\text{sunlight}} \mathrm{O_2 + O}$

(b) $\mathrm{O_3 + Cl \rightarrow O_2 + ClO}$

(c) $\mathrm{ClO + O \rightarrow Cl + O_2}$

(d) $\mathrm{O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2}$

(e) $\mathrm{NO_2 + O \rightarrow NO + O_2}$

73. Köfnunarefnismónoxíð, NO, hvarhratt við vetni, H2, samkvæmt eftirfarandi jöfnu: 2 NO + 2 H2 ⟶ N2 + 2 H2O
$\mathrm{2\,NO + 2\,H_2 \rightarrow N_2 + 2\,H_2O}$

Hver væri hraðajafnan ef hvarfgangurinn fyrir þetta efnahvarf væri: 2 NO + H2 ⟶ N2 + H2O2 (hægt) H2O2 + H2 ⟶ 2 H2O (hratt)
$\mathrm{2NO + H_2 \longrightarrow N_2 + H_2O_2}$ (slow)
$\mathrm{H_2O_2 + H_2 \longrightarrow 2H_2O}$ (fast)

74. Tilraunir voru gerðar til að rannsaka hraða eftirfarandi efnahvarfs: 2NO (g) + 2 H2 (g) ⟶ N2 (g) + 2 H2O (g)
$\mathrm{2NO}(g) + \mathrm{2\,H_2}(g) \rightarrow \mathrm{N_2}(g) + \mathrm{2\,H_2O}(g)$

2

Þessi spurning er tekin úr Chemistry Advanced Placement-prófinu og er notuð með leyfi Educational Testing Service.

Upphafsstyrkur og hvarfhraði eru gefnir hér.

Tilraun	Initial Concentration [NO] (mol L^{-1})	Initial Concentration, [H_2] (mol L^{-1})	Initial Rate of Formation of N_2 (mol L^{-1} min^{-1})
1	0.0060	0.0010	1.8×10^{-4}
2	0.0060	0.0020	3.6×10^{-4}
3	0.0010	0.0060	0.30×10^{-4}
4	0.0020	0.0060	1.2×10^{-4}

Skoðaðu eftirfarandi spurningar:

(a) Ákvarðaðu stig hvers hvarfefnis, NO og H2, út frá gefnum gögnum og sýndu rökstuðning þinn.

(b) Skrifaðu heildarhraðalögmálið fyrir hvarfið.

(c) Reiknaðu gildi hraðafastans, k, fyrir hvarfið. Tilgreindu mælieiningar.

(d) Fyrir tilraun 2, reiknaðu styrk NO sem er eftir þegar nákvæmlega helmingur upphaflegs magns H2 hefur eyðst.

(e) Eftirfarandi röð frumhvarfa er tillaga að hvarfgangi fyrir hvarfið.

Step 1: $NO + NO \rightleftharpoons N_2O_2$

Step 2: $N_2O_2 + H_2 \rightleftharpoons H_2O + N_2O$

Step 3: $N_2O + H_2 \rightleftharpoons N_2 + H_2O$

Hvert þessara skrefa er hraðatakmarkandi skrefið, miðað við framlögð gögn? Sýndu fram á að hvarfgangurinn sé í samræmi við mælda hraðajöfnu hvarfsins og heildarefnamagnfræði þess.

75. Hvarf CO við Cl2 myndar fosgen ($COCl_2$), sem er eitruð lofttegund notuð sem efnavopn í fyrri heimsstyrjöldinni. Notaðu hvarfganginn sem sýndur er hér til að leysa eftirfarandi dæmi: Cl2 (g) ⇌ 2 Cl (g) (hratt, k_1 táknar hraðafasta framhvarfs, k_{-1} hraðafasta bakhvarfs) CO (g) + Cl (g) ⟶ COCl (g) (hægt, k_2 hraðafastinn) COCl (g) + Cl (g) ⟶ $COCl_2$ (g) (hratt, k_3 hraðafastinn)

$$Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,Cl(g)$$

$$CO(g) + Cl(g) \rightarrow COCl(g)$$

$$COCl(g) + Cl(g) \rightarrow COCl_2(g)$$

(a) Skrifaðu heildarhvarfið.

(b) Tilgreindu öll milliefni.

(c) Skrifaðu hraðalögmál fyrir hvert frumhvarf.

(d) Skrifaðu heildarhraðalögmálið.

12.7 Hvötun

76. Útskýrðu aukningu hvarfhraða sem hvati veldur.

77. Berðu saman hlutverk einsleitra og misleitra hvata.

78.

Skoðaðu þessar aðstæður og svaraðu eftirfarandi spurningum: Klóratóm sem verða til við niðurbrot klórflúormetana, eins og CCl_2F_2, hvata niðurbrot ósons í andrúmsloftinu. Einn einfaldaður hvarfgangur fyrir niðurbrotið er: $O_3 \longrightarrow$ sólarljós $O_2 + O$ $O_3 + Cl \longrightarrow O_2 + ClO$ $ClO + O \longrightarrow Cl + O_2$

$$O_3 \xrightarrow{\text{sunlight}} O_2 + O$$
$$O_3 + Cl \longrightarrow O_2 + ClO$$
$$ClO + O \longrightarrow Cl + O_2$$

(a) Útskýrðu hvers vegna klóratóm eru hvatar í gasfasabreytingunni: $2\,O_3 \longrightarrow 3\,O_2$

$2\,O_3 \rightarrow 3\,O_2$

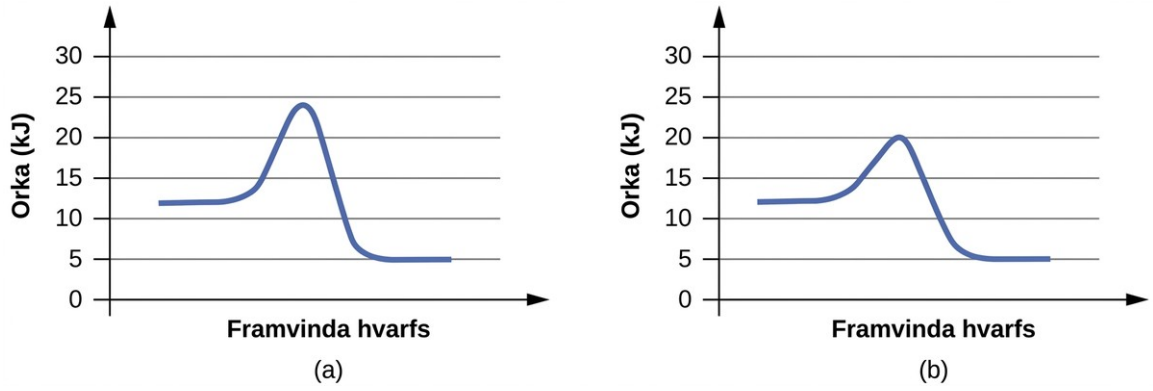
(b) Niturmónoxíð tekur einnig þátt í niðurbroti ósons með eftirfarandi hvarfgangi: $O_3 \longrightarrow$ sólarljós $O_2 + O$ $O_3 + NO \longrightarrow NO_2 + O_2$ $NO_2 + O \longrightarrow NO + O_2$

$$O_3 \xrightarrow{\text{sunlight}} O_2 + O$$
$$O_3 + NO \longrightarrow NO_2 + O_2$$
$$NO_2 + O \longrightarrow NO + O_2$$

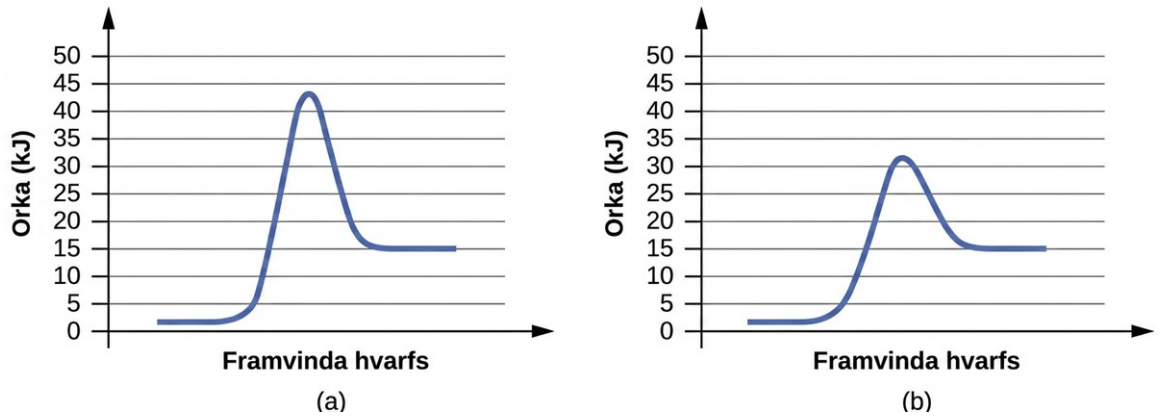
Er NO hvati fyrir niðurbrotið? Útskýrðu svarið.

79. Fyrir hvert af eftirfarandi pörum hvarfrita skal tilgreina hvort hvarfið í parinu er hvatað:

(a)

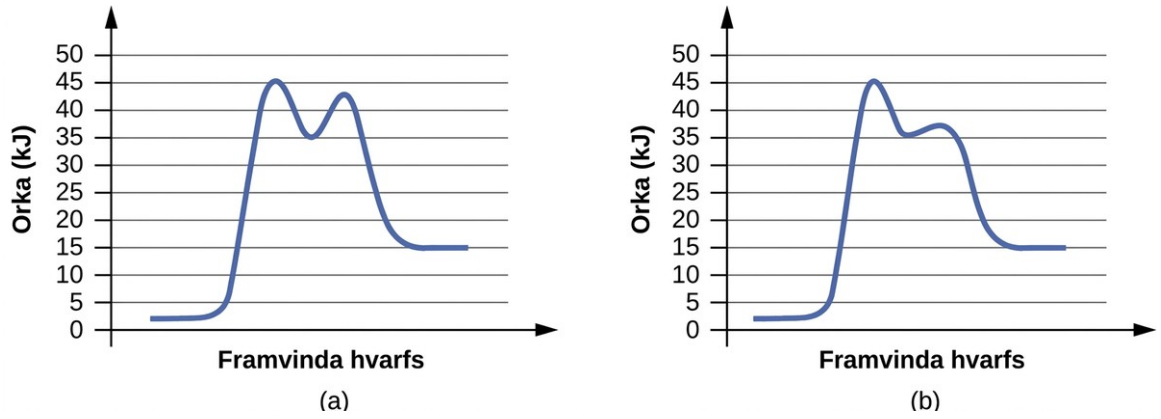


(b)

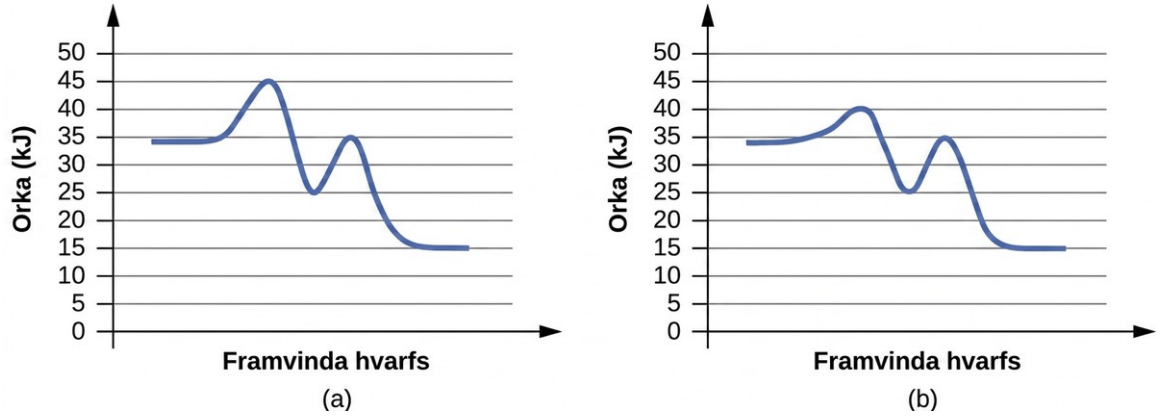


80. Fyrir hvert af eftirfarandi pörum hvarfrita skal tilgreina hvort hvarfið í parinu er hvatað:

(a)

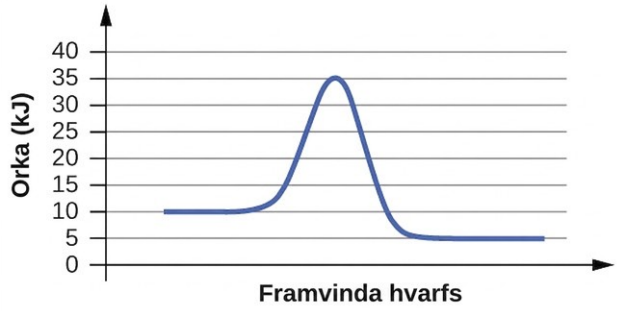


(b)

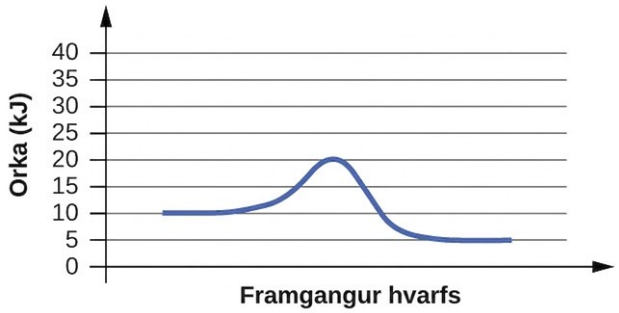


81. Fyrir hvert af eftirfarandi hvarfritum skal meta virkjunarorku (E_a) hvarfsins:

(a)

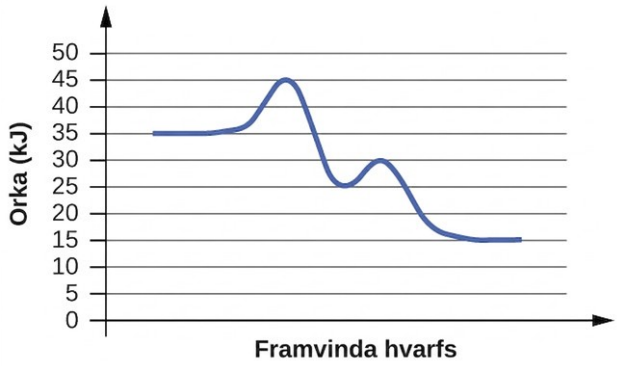


(b)

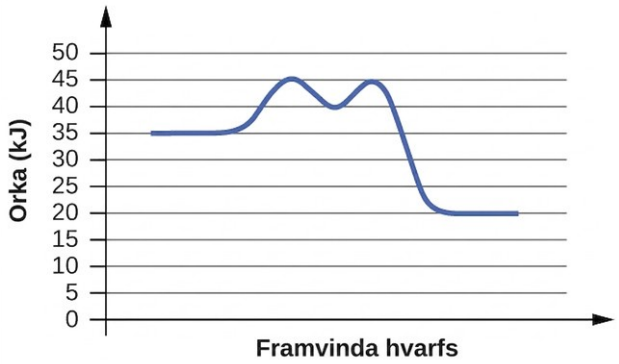


82. Fyrir hvert af eftirfarandi hvarfritum skal meta virkjunarorku (E_a) hvarfsins:

(a)



(b)

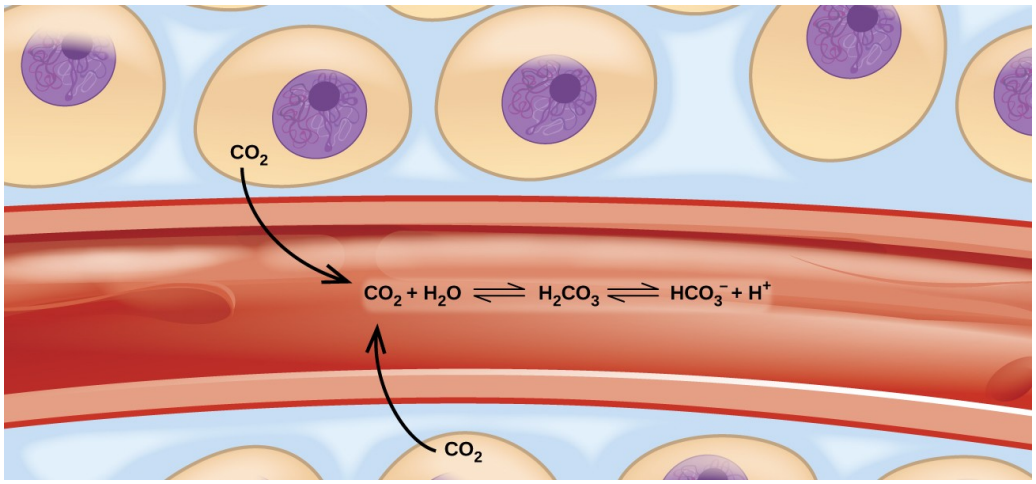


83. Gerðu ráð fyrir að hvarfritin í æfingu 12.81 sýni mismunandi hvarfganga fyrir sama efnahvarf. Hvert hvarfanna er hraðast?

84. Berðu saman líkindi og mun á hvarfritunum tveimur í æfingu 12.82. Sýna þau tvö mismunandi heildarhvörf eða sama heildarhvarf eftir tveimur mismunandi hvarfgöngum? Útskýrðu svarið.

13. KAFLI

Grundvallarhugtök jafnvægis



Mynd 13.1 Flutningur koltvíoxíðs í líkamanum felur í sér nokkur afturkræf efnahvörf, meðal annars vötnun og sýrujónun.

Yfirlit kaflans

- 13.1 Efnajafnvægi
- 13.2 Jafnvægisfastar
- 13.3 Hliðrun jafnvægis: Lögmál Le Châteliers
- 13.4 Jafnvægisútreikningar

Inngangur

Ímyndaðu þér strönd fulla af sólbaðsfólki og sundfólki. Þegar þeim sem liggja í sólbaði verður of heitt fara þeir út í sjóinn til að synda og kæla sig. Þegar sundfólkið þreytist snýr það aftur upp á strönd til að hvílast. Ef sólbaðsfólk færi út í sjóinn á sama hraða og sundfólk sneri aftur á sandinn héldist fjöldi sólbaðsfólks og sundfólks stöðugur, þótt einstaklingarnir væru ekki alltaf þeir sömu. Þetta dæmi sýnir kvikt fyrirbæri sem kallast jafnvægi, þar sem gagnstæð ferli ganga jafnhratt. Efna- og eðlisfræðileg ferli geta verið í slíku jafnvægi; þau eru í jafnvægi

þegar fram- og bakhvarf ganga jafnhratt. Jafnvægiskerfi eru víða í náttúrunni; ýmis efnahvörf sem tengjast koltvíoxíði uppleystu í blóði eru dæmi um slíkt (sjá mynd 13.1). Þessi kafli veitir ítarlegan inngang að helstu þáttum efnajafnvægis.

13.1 Efnajafnvægi

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

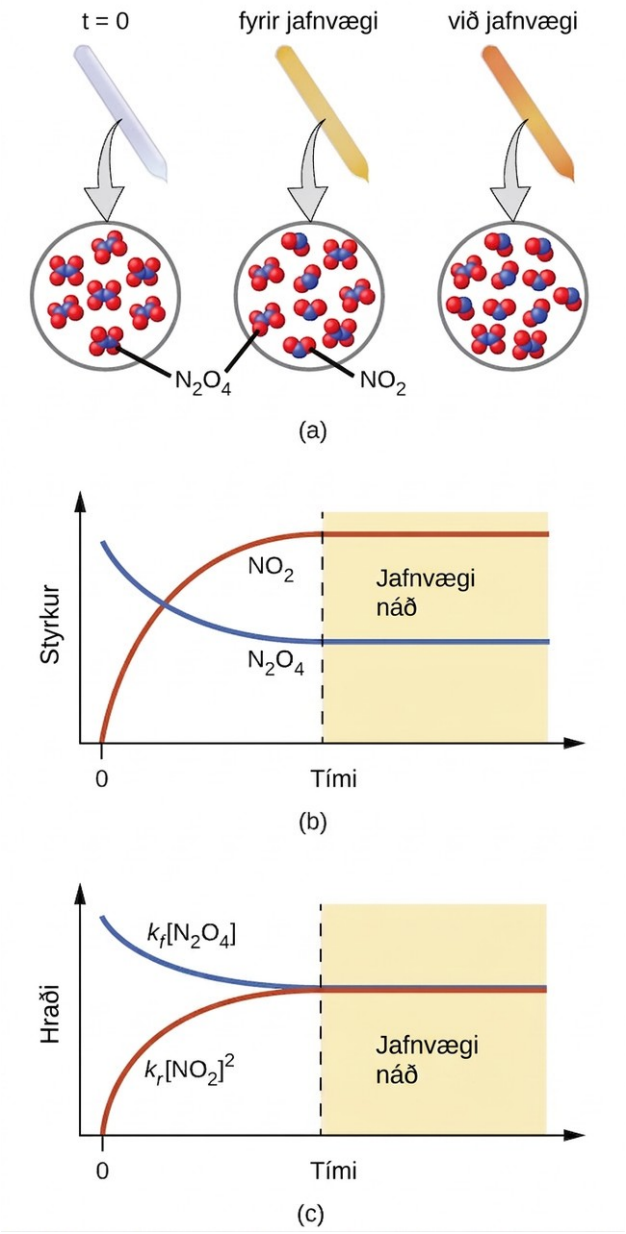
- lýsa eðli jafnvægiskerfa
- útskýra hið kvika eðli efnajafnvægis

Venjan við ritun efnajafna er að setja formúlur hvarfefna vinstra megin við hvarfsörina og formúlur myndefna hægra megin. Samkvæmt þessari venju, og skilgreiningunum á hvarfefni og myndefni, sýnir efnajafna viðkomandi efnahvarf sem ferli frá vinstri til hægri. Afturkræf efnahvörf geta hins vegar gengið bæði áfram, frá vinstri til hægri, og til baka, frá hægri til vinstri. Þegar hraði framhvarfs og bakhvarfs er jafn haldast styrkir hvarfefna og myndefna stöðugir með tíma og kerfið er í jafnvægi. Hlutfallslegir styrkir hvarfefna og myndefna í jafnvægiskerfum eru mjög breytilegir; sum kerfi innihalda aðallega myndefni við jafnvægi, önnur aðallega hvarfefni og sum umtalsvert magn af hvoru tveggja.

Mynd 13.2 sýnir grundvallarhugtök jafnvægis með afturkræfu niðurbroti litlausa efnisins díniturtetroxíðs, N_2O_4, sem myndar brúnt niturdíoxíð, NO_2. Þetta grunnhvarf er lýst með jöfnunni:

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$$

Taktu eftir að sérstök tvíátta ör er notuð til að leggja áherslu á að efnahvarfið er afturkræft.



(a) Lokað rör sem inniheldur litlaust N_2O_4 dökknar þegar það brotnar niður og myndar brúnt NO_2. (b) Breytingar á styrk með tíma þegar niðurbrotshvarfið nær jafnvægi. (c) Við jafnvægi er hraði framhvarfs og bakhvarfs jafn.

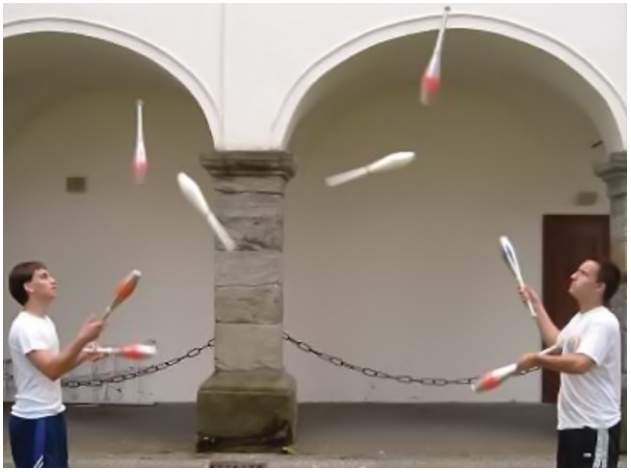
Fyrir þetta grunnhvarf má leiða hraðalögmál fram- og bakhvarfs beint af efnamagnfræði hvarfsins:

$$\text{rate}_f = k_f[\,N_2O_4\,]$$

$$\text{rate}_r = k_r[\,NO_2\,]^2$$

Þegar hvarfið hefst (t = 0) er styrkur hvarfefnisins N_2O_4 endanlegur og styrkur myndefnisins NO_2 núll. Framhvarfið gengur því með endanlegum hraða en hraði bakhvarfsins er núll. Þegar tíminn líður eyðist N_2O_4 og styrkur þess minnkar, en NO_2 myndast og styrkur þess eykst (mynd 13.2b). Minnkandi styrkur hvarfefnisins hægir á

framhvarfinu og aukinn styrkur myndefnisins flýtir fyrir bakhvarfinu (mynd 13.2c). Þetta heldur áfram þar til hraði fram- og bakhvarfs verður jafn; þá hefur hvarfið náð jafnvægi, sem einkennist af stöðugum styrk hvarfefna og myndefna (skyggðu svæðin á mynd 13.2b og mynd 13.2c). Mikilvægt er að leggja áherslu á að efnajafnvægi er kvikt: hvarf í jafnvægi hefur ekki stöðvast, heldur gengur það áfram og til baka á sama hraða. Þetta kvika eðli er lykilatriði í skilningi á hegðun jafnvægiskerfa, eins og fjallað er um í þessum og síðari köflum bókarinnar.



Mynd 13.3 Tveggja manna sirkusatriði með keilum sýnir kvikt eðli efnajafnvægis. Hvor aðili kastar og grípur keilur á sama hraða og hvor um sig heldur því á um það bil föstum fjölda keila.

Eðlisfræðilegar breytingar, svo sem fasaskipti, eru einnig afturkræfar og geta myndað jafnvægi. Þetta hugtak var kynnt fyrr í bókinni í umfjöllun um gufuþrýsting þéttfasa, það er vökva eða fasts efnis. Sem dæmi má skoða uppgufun bróms:

$$\mathrm{Br_2}(l) \rightleftharpoons \mathrm{Br_2}(g)$$

Þegar fljótandi brómi er bætt í annars tómt ílát og því lokað hefst framferlið sem lýst er hér að ofan, uppgufun. Það heldur áfram á nokkurn veginn jöfnum hraða svo lengi sem yfirborðsflatarmál vökvans og hitastig hans haldast stöðug. Eftir því sem meira brómgas myndast eykst hraði bakferlisins, þéttingar, þar til hann verður jafn uppgufunarhraðanum og jafnvægi kemst á. Ljósmynd af þessu fasajafnvægi er sýnd á mynd 13.4.



Mynd 13.4 Lokað rör sem inniheldur jafnvægisblöndu af fljótandi brómi og brómgasi. (heimild: http://images-of-elements.com/bromine.php)

13.2 Jafnvægisfastar

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- leiða út hvarfkvóta frá efnajöfnum sem lýsa einsleitum og misleitum efnahvörfum
- reikna gildi hvarfkvóta og jafnvægisfasta með því að nota styrk og þrýsting
- tengja stærð jafnvægisfasta við eiginleika efnakerfisins

Hægt er að meta stöðu afturkræfs efnahvarfs með því að reikna hvarfkvóta þess (Q). Fyrir afturkræft efnahvarf sem lýst er með

$$m\,\mathrm{A} + n\,\mathrm{B} \rightleftharpoons x\,\mathrm{C} + y\,\mathrm{D}$$

er hvarfkvótinn leiddur beint af efnamagnfræði stilltu efnajöfnunnar:

$$Q_c = \frac{[\mathrm{C}]^x[\mathrm{D}]^y}{[\mathrm{A}]^m[\mathrm{B}]^n}$$

þar sem lágvísirinn c táknar að mólstyrkir séu notaðir í stæðunni. Ef hvarfefni og myndefni eru lofttegundir má leiða hvarfkvóta út á svipaðan hátt með því að nota hlutþrýsting:

$$Q_p = \frac{{P_C}^x {P_D}^y}{{P_A}^m {P_B}^n}$$

Athugið að jöfnurnar fyrir hvarfkvóta hér að ofan eru einföldun á nákvæmari stæðum sem nota afstæð gildi fyrir styrk og þrýsting í stað algilda. Þessi afstæðu gildi styrks og þrýstings eru víddarlaus (þau hafa engar mælieiningar); þar af leiðandi eru hvarfkvótarnir það líka. Í þessari inngangsumfjöllun nægir að nota einfölduðu jöfnurnar og sleppa mælieiningum við útreikning á Q. Í flestum tilvikum veldur þetta aðeins óverulegum skekkjum í útreikningum sem fela í sér hvarfkvóta.

DÆMI 13.1

Að rita hvarfkvótastæður

Ritið stæðu fyrir styrktengdan hvarfkvóta fyrir hvert af eftirfarandi efnahvörfum:

(a) $3\,O_2(g) \rightleftharpoons 2\,O_3(g)$

(b) $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$

(c) $4\,NH_3(g) + 7\,O_2(g) \rightleftharpoons 4\,NO_2(g) + 6\,H_2O(g)$

Lausn

(a) $Q_c = \frac{[O_3]^2}{[O_2]^3}$

(b) $Q_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$

(c) $Q_c = \frac{[NO_2]^4[H_2O]^6}{[NH_3]^4[O_2]^7}$

Prófaðu þig

Ritið stæðu fyrir styrktengdan hvarfkvóta fyrir hvert af eftirfarandi efnahvörfum:

(a) $2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$

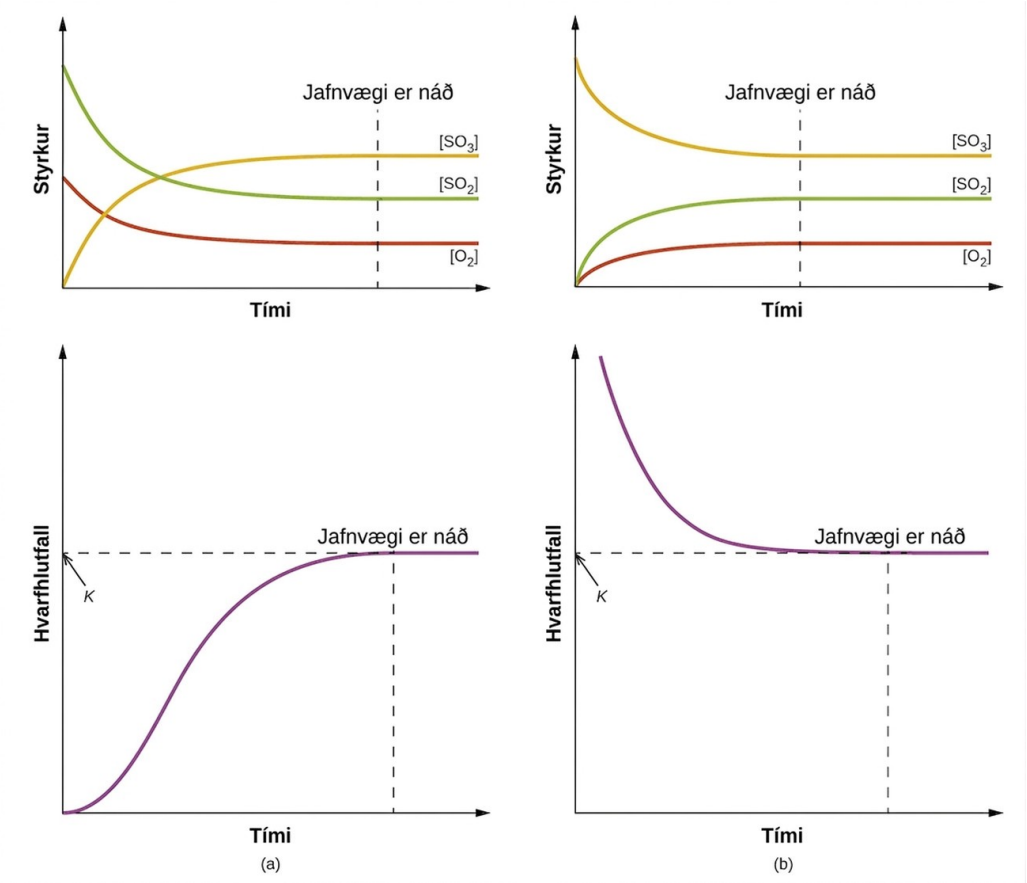
(b) $C_4H_8(g) \rightleftharpoons 2\,C_2H_4(g)$

(c) $2\,C_4H_{10}(g) + 13\,O_2(g) \rightleftharpoons 8\,CO_2(g) + 10\,H_2O(g)$

SVAR:

(a) $Q_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2]}$; (b) $Q_c = \frac{[C_2H_4]^2}{[C_4H_8]}$; (c)

$$Q_c = \frac{[CO_2]^8[H_2O]^{10}}{[C_4H_{10}]^2[O_2]^{13}}$$



Mynd 13.5 Breytingar á styrk og Q_c fyrir efnajafnvægi sem næst þegar byrjað er með (a) blöndu af hvarfefnum eingöngu og (b) myndefnum eingöngu.

Tölugildi Q breytist eftir því sem efnahvarf nálgast jafnvægi og getur því verið gagnlegur mælikvarði á stöðu hvarfsins. Til að skýra þetta skulum við skoða oxun brennisteinsdíoxíðs:

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

Tvær mismunandi tilraunaaðstæður eru sýndar á mynd 13.5. Í annarri hefst hvarfið eingöngu með blöndu hvarfefna, SO2 og O2, en í hinni hefst það eingöngu með myndefni, SO3. Fyrir hvarfið sem hefst eingöngu með blöndu hvarfefna er Q upphaflega jafnt og núll:

$$Q_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2]} = \frac{0^2}{[SO_2]^2[O_2]} = 0$$

Þegar hvarfið stefnir að jafnvægi í stefnu framhvarfsins minnkar styrkur hvarfefna (og þar með nefnari Q_c), styrkur myndefnis eykst (og þar með teljari Q_c) og hvarfkvótinn stækkar. Þegar jafnvægi er náð haldast styrkir hvarfefna og myndefnis stöðugir, líkt og gildi Q_c.

Ef hvarfið hefst þegar aðeins myndefni er til staðar er gildi Q_c upphaflega óskilgreint (ómælanlega stórt eða óendanlegt):

$$Q_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2]} = \frac{[SO_3]^2}{0} \to \infty$$

Í þessu tilviki stefnir hvarfið að jafnvægi í stefnu bakhvarfsins. Styrkur myndefnis og teljari Q_c minnka með tímanum, styrkur hvarfefna og nefnari Q_c stækka og hvarfkvótinn minnkar þar af leiðandi þar til hann verður stöðugur við jafnvægi.

Hið fasta gildi Q sem kerfi sýnir við jafnvægi kallast jafnvægisfasti, K:

$$K \equiv Q \text{ at equilibrium}$$

Samanburður á línuritunum á mynd 13.5 sýnir að báðar tilraunaaðstæður gáfu sama gildi fyrir jafnvægisfastann. Þetta er almenn regla fyrir öll jafnvægiskerfi og kallast lögmálið um massaverkun: Við tiltekið hitastig er hvarfkvóti kerfis við jafnvægi fastur.

DÆMI 13.2

Mat á hvarfkvóta

Köfnunarefnistvíoxíð á gasformi myndar tvíköfnunarefnisfjóroxíð samkvæmt þessari jöfnu:

$$2\,NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$$

Þegar 0,10 mól af NO2 er bætt í 1,0 L-flösku við 25 °C breytist styrkurinn þannig að við jafnvægi er [NO2] = 0,016 M og [N2O4] = 0,042 M.

(a) Hvert er gildi hvarfkvótans áður en nokkurt hvarf á sér stað?

(b) Hvert er gildi jafnvægisfastans fyrir hvarfið?

Lausn

Eins og við alla útreikninga á jafnvægi í þessari bók skal nota einfölduðu jöfnurnar fyrir Q og K og líta fram hjá öllum einingum fyrir styrk eða þrýsting, eins og fram hefur komið áður í þessum kafla.

(a) Áður en nokkurt myndefni myndast er [NO2] = 0,10 mól / 1,0 L = 0,10 M og [N2O4] = 0 M. Þar af leiðandi er $[NO_2] = \frac{0.10\,\text{mol}}{1.0\,\text{L}} = 0.10\,M$,

$$Q_c = \frac{[N_2O_4)}{[NO_2)^2} = \frac{0}{0.10^2} = 0$$

(b) Við jafnvægi er K_c = Q_c = [N2O4] / [NO2]² = 0,042 / 0,016² = 1,6 × 10².
Jafnvægisfastinn er 1,6 × 10².

$$K_c = Q_c = \frac{[N_2O_4)}{[NO_2)^2} = \frac{0.042}{0.016^2} = 1.6 \times 10^2.$$

×

Prófaðu þig

Fyrir efnahvarfið 2SO2(g) + O2(g) ⇌ 2SO3(g) eru styrkirnir við jafnvægi [SO2] = 0,90 M, [O2] = 0,35 M og [SO3] = 1,1 M. Hvert er gildi jafnvægisfastans, K_c?

$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$,

SVAR:

$K_c = 4.3$

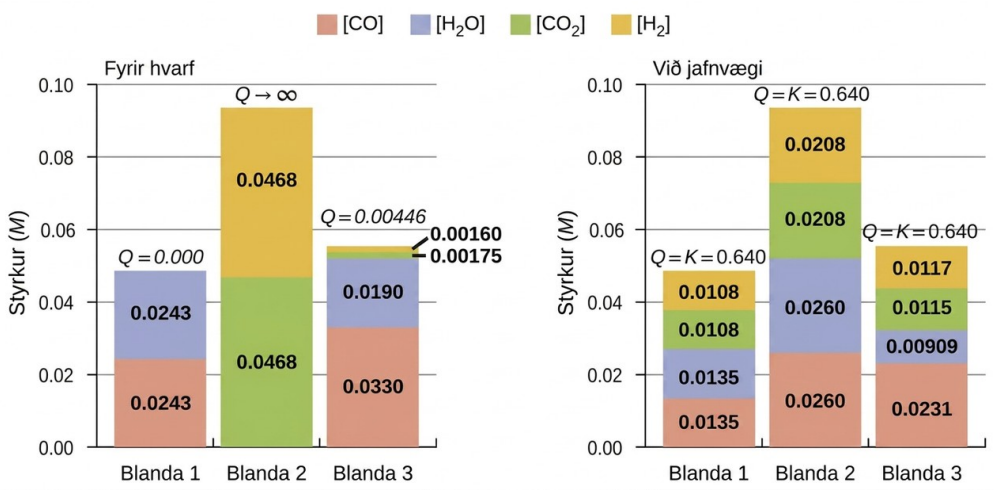
Samkvæmt skilgreiningu endurspeglar stærð jafnvægisfasta samsetningu hvarfblöndu við jafnvægi og má túlka hana með tilliti til þess hversu langt framhvarfið gengur. Hvarf með stórt K nær jafnvægi þegar stærsti hluti hvarfefnisins hefur breyst í myndefni, en lítið K gefur til kynna að jafnvægi náist eftir að mjög lítið af hvarfefninu hefur breyst. Mikilvægt er að hafa í huga að stærð K segir ekki til um hversu hratt eða hægt jafnvægi næst. Sum jafnvægi komast á svo hratt að það gerist nánast samstundis, en önnur svo hægt að engin sjáanleg breyting verður á dögum, árum eða lengri tíma.

Hægt er að nota jafnvægisfasta hvarfs til að spá fyrir um hegðun blandna sem innihalda hvarfefni þess og/eða myndefni. Eins og oxun brennisteinsdíoxíðs hér að ofan sýnir gengur efnahvarf í þá átt sem þarf til að ná jafnvægi. Með því að bera Q saman við K fyrir tiltekið jafnvægiskerfi er hægt að spá fyrir um hvaða hvarf (framhvarf eða bakhvarf) á sér stað, ef nokkurt.

Til að skýra þetta mikilvæga atriði frekar skulum við skoða afturkræfa hvarfið sem sýnt er hér að neðan:

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g) \; K_c = 0.640 \; \mathrm{T} = 800\,^{\circ}\mathrm{C}$$

Súluritin á mynd 13.6 sýna breytingar á styrk hvarfefna og myndefna fyrir þrjár mismunandi hvarfblöndur. Hvarfkvótar fyrir blöndur 1 og 3 eru í upphafi minni en jafnvægisfasti hvarfsins, þannig að í hvorri blöndu verður nettóhvarf í stefnu framhvarfsins til að ná jafnvægi. Hvarfkvóti fyrir blöndu 2 er í upphafi stærri en jafnvægisfastinn, þannig að sú blanda gengur í stefnu bakhvarfsins þar til jafnvægi er náð.



Mynd 13.6 Samsetning þriggja blandna fyrir (Qc ≠ Kc) og eftir (Qc = Kc) að jafnvægi kemst á fyrir hvarfið $\mathrm{CO}(g)+\mathrm{H_2O}(g)\rightleftharpoons\mathrm{CO_2}(g)+\mathrm{H_2}(g)$.

DÆMI 13.3

Spá um stefnu hvarfs

Hér eru gefnir upphafsstyrkir hvarfefna og myndefna fyrir þrjár tilraunir sem fela í sér þetta hvarf:

$$\mathrm{CO}(g)+\mathrm{H_2O}(g)\rightleftharpoons\mathrm{CO_2}(g)+\mathrm{H_2}(g)$$

$$K_c=0.64$$

Ákvarðaðu í hvaða átt hvarfið gengur þegar það leitar jafnvægis í hverri af tilraununum þremur sem sýndar eru.

Hvarfefni/Myndefni	Tilraun 1	Tilraun 2	Tilraun 3
$[CO]_i$	0.020 *M*	0.011 *M*	0.0094 *M*
$[H_2O]_i$	0.020 *M*	0.0011 *M*	0.0025 *M*
$[CO_2]_i$	0.0040 *M*	0.037 *M*	0.0015 *M*
$[H_2]_i$	0.0040 *M*	0.046 *M*	0.0076 *M*

Lausn

Tilraun 1:

$$Q_c=\frac{[\mathrm{CO_2}][\mathrm{H_2}]}{[\mathrm{CO}][\mathrm{H_2O}]}=\frac{(0.0040)(0.0040)}{(0.020)(0.020)}=0.040.$$

Q_c < K_c (0,040 < 0,64)

Hvarfið gengur í stefnu framhvarfsins.

Tilraun 2:

$$Q_c = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]} = \frac{(0.037)(0.046)}{(0.011)(0.0011)} = 1.4 \times 10^2$$

Q_c > K_c (140 > 0,64)

Hvarfið gengur í stefnu bakhvarfsins.

Tilraun 3:

$$Q_c = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]} = \frac{(0.0015)(0.0076)}{(0.0094)(0.0025)} = 0.48$$

Q_c < K_c (0,48 < 0,64)

Hvarfið gengur í stefnu framhvarfsins.

Prófaðu þig

Reiknaðu hvarfkvótann og ákvarðaðu í hvaða átt hvert af eftirfarandi hvörfum mun ganga til að ná jafnvægi.

(a) 1,00 L-flaska sem inniheldur 0,0500 mól af NO(g), 0,0155 mól af Cl_2(g) og 0,500 mól af NOCl:

$$2\,NO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,NOCl(g)\ K_c = 4.6 \times 10^4$$

(b) 5,0 L-flaska sem inniheldur 17 g af NH_3, 14 g af N_2 og 12 g af H_2:

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)\ K_c = 0.060$$

(c) A 2.00-L flask containing 230 g of SO_3(g):

$$2\,SO_3(g) \rightleftharpoons 2\,SO_2(g) + O_2(g)\ K_c = 0.230$$

SVAR:

(a) Q_c = 6,45 × 10³, í stefnu framhvarfsins. (b) Q_c = 0,23, í stefnu bakhvarfsins. (c) Q_c = 0, í stefnu framhvarfsins.×

Einsleit jafnvægi

Einsleitt jafnvægi er jafnvægi þar sem öll hvarfefni og myndefni (og hugsanlegir hvatar) eru í sama fasa. Samkvæmt þessari skilgreiningu eiga einsleit jafnvægi sér stað í lausnum. Þessar lausnir eru oftast annaðhvort í vökva- eða gasfasa, eins og sýnt er í dæmunum hér að neðan:

$$\begin{aligned}
\mathrm{C_2H_2}(aq) + 2\mathrm{Br_2}(aq) &\rightleftharpoons \mathrm{C_2H_2Br_4}(aq) & K_c &= \frac{[\mathrm{C_2H_2Br_4}]}{[\mathrm{C_2H_2}]\,[\mathrm{Br_2}]^2} \\
\mathrm{I_2}(aq) + \mathrm{I^-}(aq) &\rightleftharpoons \mathrm{I_3{}^-}(aq) & K_c &= \frac{[\mathrm{I_3{}^-}]}{[\mathrm{I_2}][\mathrm{I^-}]} \\
\mathrm{HF}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) &\rightleftharpoons \mathrm{H_3O^+}(aq) + \mathrm{F^-}(aq) & K_c &= \frac{[\mathrm{H_3O^+}][\mathrm{F^-}]}{[\mathrm{HF}]} \\
\mathrm{NH_3}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) &\rightleftharpoons \mathrm{NH_4{}^+}(aq) + \mathrm{OH^-}(aq) & K_c &= \frac{[\mathrm{NH_4{}^+}][\mathrm{OH^-}]}{[\mathrm{NH_3}]}
\end{aligned}$$

Öll þessi dæmi fela í sér vatnslausnir, þar sem vatn er leysirinn. Í síðustu tveimur dæmunum kemur vatn einnig fram sem hvarfefni, en styrkur þess er ekki tekinn með í hvarfkvótanum. Ástæðan tengist nákvæmari framsetningu Q- (eða K-) stæðunnar sem minnst var á fyrr í þessum kafla: afstæður styrkur vökva og fastra efna er jafn 1 og þarf því ekki að koma fram. Þar af leiðandi innihalda hvarfkvótar aðeins styrk- eða þrýstingsliði fyrir lofttegundir og leyst efni.

Jafnvægin hér að neðan fela öll í sér lausnir í gasfasa:

$$\begin{aligned}
\mathrm{C_2H_6}(g) &\rightleftharpoons \mathrm{C_2H_4}(g) + \mathrm{H_2}(g) & K_c &= \frac{[\mathrm{C_2H_4}]\,[\mathrm{H_2}]}{[\mathrm{C_2H_6}]} \\
3\mathrm{O_2}(g) &\rightleftharpoons 2\mathrm{O_3}(g) & K_c &= \frac{[\mathrm{O_3}]^2}{[\mathrm{O_2}]^3} \\
\mathrm{N_2}(g) + 3\mathrm{H_2}(g) &\rightleftharpoons 2\mathrm{NH_3}(g) & K_c &= \frac{[\mathrm{NH_3}]^2}{[\mathrm{N_2}]\,[\mathrm{H_2}]^3} \\
\mathrm{C_3H_8}(g) + 5\mathrm{O_2}(g) &\rightleftharpoons 3\mathrm{CO_2}(g) + 4\mathrm{H_2O}(g) & K_c &= \frac{[\mathrm{CO_2}]^3[\mathrm{H_2O}]^4}{[\mathrm{C_3H_8}][\mathrm{O_2}]^5}
\end{aligned}$$

Fyrir lausnir í gasfasa má setja jafnvægisfastann fram annaðhvort með mólstyrk (K_c) eða hlutþrýstingi (K_p) hvarfefna og myndefna. Hægt er að leiða samband þessara tveggja K-gilda út á einfaldan hátt frá kjörgasjöfnunni og skilgreiningu á mólstyrk:

$$P\,V = n\,R\,T$$

$$P = \left(\frac{n}{V}\right) R\,T$$

$$= M\,R\,T$$

þar sem P er hlutþrýstingur, V er rúmmál, n er efnismagn, R er gasfasti, T er hitastig og M er mólstyrkur.

Fyrir gasfasa-hvarfið $a\,\mathrm{A} + b\,\mathrm{B} \rightleftharpoons c\,\mathrm{C} + d\,\mathrm{D}$:

$$K_P = \frac{\left(P_C\right)^c \left(P_D\right)^d}{\left(P_A\right)^a \left(P_B\right)^b}$$

$$= \frac{\left([\mathrm{C}] \times R\,T\right)^c \left([\mathrm{D}] \times R\,T\right)^d}{\left([\mathrm{A}] \times R\,T\right)^a \left([\mathrm{B}] \times R\,T\right)^b}$$

$$= \frac{[\mathrm{C}]^c [\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a [\mathrm{B}]^b} \times \frac{\left(R\,T\right)^{c+d}}{\left(R\,T\right)^{a+b}}$$

$$= K_c \left(R\,T\right)^{(c+d)-(a+b)}$$

$$= K_c (RT)^{\Delta n}$$

Þannig er sambandið milli K_c og K_p:

$$K_P = K_c (RT)^{\Delta n}$$

þar sem Δn er mismunurinn á efnismagni myndefna og hvarfefna á gasformi, í þessu tilfelli:

$$\Delta n = (c + d) - (a + b)$$

DÆMI 13.4

Útreikningur á K_p

Skrifaðu jöfnurnar sem tengja K_c við K_p fyrir hvert af eftirfarandi efnahvörfum:

(a) $C_2H_6(g) \rightleftharpoons C_2H_4(g) + H_2(g)$

(b) $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$

(c) $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

(d) K_c er jafnt og 0,28 fyrir eftirfarandi efnahvarf við 900 °C:

$$CS_2(g) + 4H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g) + 2H_2S(g)$$

Hvað er K_p við þetta hitastig?

Lausn

(a) Δn = (2) − (1) = 1; K_p = K_c(RT)^Δn = K_c(RT)^1 = K_c(RT)

(b) Δn = (2) − (2) = 0; K_p = K_c(RT)^Δn = K_c(RT)^0 = K_c

(c) Δn = (2) − (1 + 3) = −2; K_p = K_c(RT)^Δn = K_c(RT)$^{-2}$ = K_c / (RT)²

$$\frac{K_c}{(RT)^2}$$

(d) $K_P = K_c\,(RT)^{\Delta n} = (0.28)[(0.0821)(1173)]^{-2} = 3.0 \times 10^{-5}$

Prófaðu þig

Skrifaðu jöfnurnar sem tengja K_c við K_p fyrir hvert af eftirfarandi efnahvörfum:

(a) $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$

(b) $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$

(c) $C_3H_8(g) + 5O_2(g) \rightleftharpoons 3CO_2(g) + 4H_2O(g)$

(d) Við 227 °C hefur eftirfarandi efnahvarf K_c = 0,0952:

$$\mathrm{CH_3OH}(g) \rightleftharpoons \mathrm{CO}(g) + 2\,\mathrm{H_2}(g)$$

Hvert væri gildi K_p við þetta hitastig?

SVAR:

(a) K_p = K_c(RT)⁻¹; (b) K_p = K_c(RT); (c) K_p = K_c(RT); (d) 160 eða 1,6 × 10² ×

Misleit jafnvægi

Í misleitu jafnvægi eru hvarfefni og myndefni í tveimur eða fleiri mismunandi fösum, eins og eftirfarandi dæmi sýna:

$$\begin{aligned}
\mathrm{PbCl_2}(s) &\rightleftharpoons \mathrm{Pb^{2+}}(aq) + 2\mathrm{Cl^-}(aq) & K_c &= [\mathrm{Pb^{2+}}]\left[\mathrm{Cl^-}\right]^2 \\
\mathrm{CaO}(s) + \mathrm{CO_2}(g) &\rightleftharpoons \mathrm{CaCO_3}(s) & K_c &= \frac{1}{[\mathrm{CO_2}]} \\
\mathrm{C}(s) + 2\mathrm{S}(g) &\rightleftharpoons \mathrm{CS_2}(g) & K_c &= \frac{[\mathrm{CS_2}]}{[\mathrm{S}]^2} \\
\mathrm{Br_2}(l) &\rightleftharpoons \mathrm{Br_2}(g) & K_c &= [\mathrm{Br_2}(g)]
\end{aligned}$$

Aftur skal bent á að styrkþættir eru aðeins hafðir með fyrir gastegundir og leyst efni, eins og áður hefur verið rætt.

Í tveimur dæmanna hér að ofan koma aðeins liðir fyrir lofttegundir fram í jafnvægisföstunum og því má einnig rita K_p-stæður:

$$\begin{aligned}
\mathrm{CaO}(s) + \mathrm{CO_2}(g) &\rightleftharpoons \mathrm{CaCO_3}(s) & K_P &= \frac{1}{P_{\mathrm{CO_2}}} \\
\mathrm{C}(s) + 2\mathrm{S}(g) &\rightleftharpoons \mathrm{CS_2}(g) & K_P &= \frac{P_{\mathrm{CS_2}}}{(P_{\mathrm{S}})^2}
\end{aligned}$$

Tengd jafnvægi

Jafnvægiskerfin sem rætt hefur verið um hingað til hafa öll verið tiltölulega einföld og falið í sér stök, afturkræf efnahvörf. Mörg kerfi fela þó í sér tvö eða fleiri tengd jafnvægishvörf, það er hvörf sem eiga sameiginlegt eitt eða fleiri hvarfefni eða myndefni. Þar sem lögmálið um massaverkun gerir kleift að leiða stæður fyrir jafnvægisfasta beint út frá stilltum efnajöfnum má tengja K-gildi fyrir kerfi með tengdum jafnvægum við K-gildi einstakra hvarfa. Þrjár grunnaðgerðir koma við sögu í þessari nálgun, eins og lýst er hér að neðan.

1. Ef stefnu efnajöfnu er snúið við víxlast hlutverk „hvarfefna“ og „myndefna“. Því er jafnvægisfasti öfuga hvarfsins einfaldlega margföldunarandhverfa fastans fyrir framhvarfið.

$$\begin{aligned}
\mathrm{A} \rightleftharpoons \mathrm{B} \qquad & \mathrm{K_c} = \frac{[\mathrm{B}]}{[\mathrm{A}]} \\
\mathrm{B} \rightleftharpoons \mathrm{A} \qquad & \mathrm{K_{c'}} = \frac{[\mathrm{A}]}{[\mathrm{B}]}
\end{aligned}$$

$$\mathrm{K_{c'}} = \frac{1}{\mathrm{K_c}}$$

2. Ef stuðlum í efnajöfnu er breytt með einhverjum þætti x breytist jafnvægisfastinn í sama veldi:

$$\begin{aligned} A \rightleftharpoons B \qquad & K_c = \frac{[B]}{[A]} \\ xA \rightleftharpoons xB \qquad & K_{c'} = \frac{[B]^x}{[A]^x} \end{aligned}$$

$$K_{c'} = K_c{}^x$$

3. Ef tvær eða fleiri jafnvægisjöfnur eru lagðar saman fæst heildarjafna þar sem jafnvægisfastinn er margfeldi K-gilda einstakra hvarfa:

$$\begin{aligned} A \rightleftharpoons B \qquad & K_{c1} = \frac{[B]}{[A]} \\ B \rightleftharpoons C \qquad & K_{c2} = \frac{[C]}{[B]} \end{aligned}$$

Nettóhvarf þessara tengdu jafnvæga fæst með því að leggja saman jafnvægisjöfnurnar tvær og stytta út sameiginlega þætti:

$$\begin{aligned} & A + B \rightleftharpoons B + C \\ & A + \cancel{B} \rightleftharpoons \cancel{B} + C \\ & A \rightleftharpoons C \qquad K_{c'} = \frac{[C]}{[A]} \end{aligned}$$

Samanburður á jafnvægisfasta nettóhvarfsins og jafnvægisföstum tengdra jafnvægishvarfanna tveggja leiðir í ljós eftirfarandi samband:

$$K_{c1}K_{c2} = \frac{[B]}{[A]} \times \frac{[C]}{[B]} = \frac{[B][C]}{[A][B]} = \frac{[C]}{[A]} = K_{c'}$$

$$K_{c'} = K_{c1}K_{c2}$$

Dæmi 13.5 sýnir hvernig þessari aðferð er beitt til að lýsa tengdum jafnvægisferlum.

DÆMI 13.5

Jafnvægisfastar fyrir tengd efnahvörf

Blanda sem inniheldur köfnunarefni, vetni og joð náði eftirfarandi jafnvægi við 400 °C:

$$2NH_3(g) + 3I_2(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 6HI(g)$$

Notaðu upplýsingarnar hér að neðan til að reikna K_c fyrir þetta efnahvarf.

$$\mathrm{N_2}(g) + 3\mathrm{H_2}(g) \rightleftharpoons 2\mathrm{NH_3}(g) \qquad \mathrm{K_{c1}} = 0.50 \text{ at } 400\ ^\circ\mathrm{C}$$
$$\mathrm{H_2}(g) + \mathrm{I_2}(g) \rightleftharpoons 2\mathrm{HI}(g) \qquad \mathrm{K_{c2}} = 50 \text{ at } 400\ ^\circ\mathrm{C}$$

Lausn

Jafnvægisjöfnuna sem um ræðir og K-gildi hennar má leiða út frá jöfnunum fyrir tengdu efnahvörfin tvö á eftirfarandi hátt.

Snúum fyrst við jöfnu fyrsta tengda efnahvarfsins:

$$2\mathrm{NH_3}(g) \rightleftharpoons \mathrm{N_2}(g) + 3\,\mathrm{H_2}(g) \quad \mathrm{K_{c1'}} = \frac{1}{\mathrm{K_{c1}}} = \frac{1}{0.50} = 2.0$$

Margföldum annað tengda efnahvarfið með 3:

$$3\mathrm{H_2}(g) + 3\,\mathrm{I_2}(g) \rightleftharpoons 6\,\mathrm{HI}(g) \quad \mathrm{K_{c2'}} = \mathrm{K_{c2}^3} = 50^3 = 1.2 \times 10^5$$

Að lokum leggjum við breyttu jöfnurnar tvær saman:

$$2\mathrm{NH_3}(g) + \cancel{3\mathrm{H_2}(g)} + 3\mathrm{I_2}(g) \rightleftharpoons N_2(g) + \cancel{3\mathrm{H_2}(g)} + 6\mathrm{HI}(g)$$
$$2\mathrm{NH_3}(g) + 3\mathrm{I_2}(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 6\mathrm{HI}(g)$$
$$\mathrm{K_c} = \mathrm{K_{c1'}}\,\mathrm{K_{c2'}} = (2.0)(1.2 \times 10^5) = 2.5 \times 10^5$$

Prófaðu þig

Notaðu meðfylgjandi upplýsingar til að reikna K_c fyrir eftirfarandi efnahvarf við 550 °C:

$$\mathrm{H_2}(g) + \mathrm{CO_2}(g) \rightleftharpoons \mathrm{CO}(g) + \mathrm{H_2O}(g) \qquad \mathrm{K_c} = ?$$
$$\mathrm{CoO}(s) + \mathrm{CO}(g) \rightleftharpoons \mathrm{Co}(s) + \mathrm{CO_2}(g) \qquad \mathrm{K_{c1}} = 490$$
$$\mathrm{CoO}(s) + \mathrm{H_2}(g) \rightleftharpoons \mathrm{Co}(s) + \mathrm{H_2}O(g) \qquad \mathrm{K_{c1}} = 67$$

SVAR:

$\mathrm{K_c}$ = 0.14

13.3 Hliðrun jafnvægis: Lögmál Le Châteliers

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- lýsa því hvernig hægt er að beita álagi á jafnvægiskerfi
- spá fyrir um viðbrögð jafnvægiskerfis við álagi með því að nota lögmál Le Châteliers

Kerfi í jafnvægi er í kviku jafnvægisástandi þar sem framhvarf og bakhvarf eiga sér stað með sama hraða. Ef aðstæðum jafnvægiskerfis er breytt þannig að hvarfhraðarnir raskast mismikið (röskun), verða hraðarnir ekki lengur jafnir og kerfið er ekki í jafnvægi. Kerfið gengur þá tímabundið í þá átt þar sem hvarfhraðinn er meiri (hliðrun) þar til jafnvægi kemst

aftur á. Þetta fyrirbæri er dregið saman í lögmáli Le Châteliers: ef jafnvægiskerfi verður fyrir röskun hliðrast kerfið þannig að það vinnur gegn röskuninni og kemur á jafnvægi að nýju.

Hvarfhraði ræðst fyrst og fremst af styrk, eins og lýst er í hraðalögmáli hvarfsins, og hitastigi, eins og lýst er með jöfnu Arrheníusar. Þar af leiðandi eru breytingar á styrk og hitastigi þær tvær raskanir sem geta hliðrað jafnvægi.

Áhrif styrkbreytingar

Ef jafnvægiskerfi verður fyrir breytingu á styrk hvarfefnis eða myndefnis mun hraði annaðhvort fram- eða bakhvarfsins breytast. Sem dæmi skulum við skoða jafnvægishvarfið

$$\mathrm{H_2}(g) + \mathrm{I_2}(g) \rightleftharpoons 2\,\mathrm{HI}(g) \quad K_c = 50.0 \text{ at } 400\,^\circ\mathrm{C}$$

Hraðalögmál framhvarfsins og bakhvarfsins eru

$$\begin{aligned} &forward\ \ \mathrm{H_2}(g) + \mathrm{I_2}(g) \rightarrow 2\mathrm{HI}(g) && \text{rate}_f = k_f[\mathrm{H_2}]^m[\mathrm{I_2}]^n \\ &reverse\ \ 2\mathrm{HI}(g) \rightarrow \mathrm{H_2}(g) + \mathrm{I_2}(g) && \text{rate}_r = k_r[\mathrm{HI}]^x \end{aligned}$$

Þegar þetta kerfi er í jafnvægi eru hraðar framhvarfsins og bakhvarfsins jafnir.

$$\text{rate}_f = \text{rate}_r$$

Ef kerfinu er raskað með því að bæta við hvarfefni, annaðhvort H2 eða I2, veldur styrkaukningin því að hraði framhvarfsins eykst og verður meiri en hraði bakhvarfsins:

$$\text{rate}_f > \text{rate}_r$$

Kerfið gengur tímabundið í stefnu framhvarfsins til að koma aftur á jafnvægi (jafnvægið hliðrast til hægri). Sama hliðrun verður ef eitthvað af myndefninu HI er fjarlægt úr kerfinu; þá minnkar hraði bakhvarfsins og sama ójafnvægi í hröðum myndast.

Sömu rök má nota til að útskýra hliðrun til vinstri þegar hvarfefni er fjarlægt eða myndefni bætt við jafnvægiskerfi. Báðar raskanirnar auka hraða bakhvarfsins

$$\text{rate}_f < \text{rate}_r$$

og valda tímabundnu nettóhvarfi í stefnu bakhvarfsins til að koma aftur á jafnvægi.

Í stað þessarar hreyfifræðilegu túlkunar má einnig skýra áhrif styrkbreytinga á jafnvægi með hvarfkvótum. Þegar kerfið er í jafnvægi,

$$Q_c = \frac{[\mathrm{HI}]^2}{[\mathrm{H_2}][\mathrm{I_2}]} = K_c$$

Ef hvarfefni er bætt við (nefnari hvarfkvótans stækkar) eða myndefni fjarlægt (teljarinn minnkar), þá er Q_c < K_c og jafnvægið hliðrast til hægri. Athugið að þessar þrjár leiðir til að kalla fram röskun leiða til þriggja ólíkra breytinga á samsetningu jafnvægisblöndunnar. Ef H2 er bætt við mun hliðrunin til hægri eyða I2 og mynda HI þegar jafnvægi kemst aftur á. Ef I2 er bætt við mun hliðrunin til hægri eyða H2 og mynda HI. Ef HI er fjarlægt mun hliðrunin til hægri eyða bæði H2 og I2 og mynda meira HI.

Fyrir jafnvægi í gasfasa, eins og þetta, er vert að nefna nokkur viðbótarsjónarmið um breytingar á styrk hvarfefna og myndefna. Hlutþrýstingur P kjörgass er í réttu hlutfalli við mólstyrk þess M,

$$M = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$$

og því jafngilda breytingar á hlutþrýstingi hvarfefnis eða myndefnis í raun breytingum á styrk og hafa sömu áhrif á jafnvægi. Fyrir utan að bæta við eða fjarlægja hvarfefni eða myndefni má einnig breyta þrýstingi (styrk) efna í gasfasajafnvægi með því að breyta rúmmáli kerfisins. Þar sem allar tegundir í gasfasajafnvægi fylla sama rúmmál veldur tiltekin rúmmálsbreyting sömu styrkbreytingu hjá öllum tegundum.

Í jafnvægi er hvarfinu $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ lýst með hvarfkvótanum

$$Q_P = \frac{P_{HI}{}^2}{P_{H_2} P_{I_2}} = K_P$$

Ef rúmmál jafnvægisblöndu þessara efna er minnkað um stuðulinn 3 mun hlutþrýstingur allra þriggja efnanna aukast um stuðulinn 3:

$$Q_P' = \frac{(3P_{HI})^2}{3P_{H_2}\,3P_{I_2}} = \frac{9P_{HI}{}^2}{9P_{H_2}\,P_{I_2}} = \frac{P_{HI}{}^2}{P_{H_2}\,P_{I_2}} = Q_P = K_P$$

$$Q_P' = Q_P = K_P$$

Því leiðir breyting á rúmmáli þessarar gasfasajafnvægisblöndu ekki til hliðrunar jafnvægisins.

Svipuð meðferð á öðru kerfi, $2NO_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + O_2(g)$, gefur hins vegar aðra niðurstöðu:

$$Q_P = \frac{P_{NO}{}^2\,P_{O_2}}{P_{NO_2}{}^2}$$

$$Q_P' = \frac{(3P_{NO})^2\,3P_{O_2}}{(3P_{NO_2})^2} = \frac{9P_{NO}{}^2\,3P_{O_2}}{9P_{NO_2}{}^2} = \frac{27P_{NO}{}^2\,P_{O_2}}{9P_{NO_2}{}^2} = \frac{3P_{NO}{}^2\,P_{O_2}}{P_{NO_2}{}^2} = 3Q_P > K_P$$

$$Q_P' = 3Q_P > K_P$$

Í þessu tilviki leiðir rúmmálsbreytingin til þess að hvarfkvótinn verður stærri en jafnvægisfastinn og því hliðrast jafnvægið til vinstri.

Þessar niðurstöður sýna sambandið milli efnamagnfræði jafnvægis í gasfasa og áhrifa þrýstingsbreytingar (styrkbreytingar) sem stafar af rúmmálsbreytingu. Ef heildarefnismagn hvarfefna og myndefna er jafnt, eins og í fyrra dæminu, hliðrar rúmmálsbreyting ekki jafnvæginu. Ef efnismagn hvarfefna og myndefna er ólíkt mun rúmmálsbreyting hliðra jafnvæginu í þá átt sem vinnur gegn rúmmálsbreytingunni.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Skoðaðu þennan tengil til að sjá áhrifamikla sjónræna sýnikennslu á því hvernig jafnvægi breytist við þrýstingsbreytingar.

EFNAFRÆÐI Í DAGLEGU LÍFI

Jafnvægi og gosdrykkir

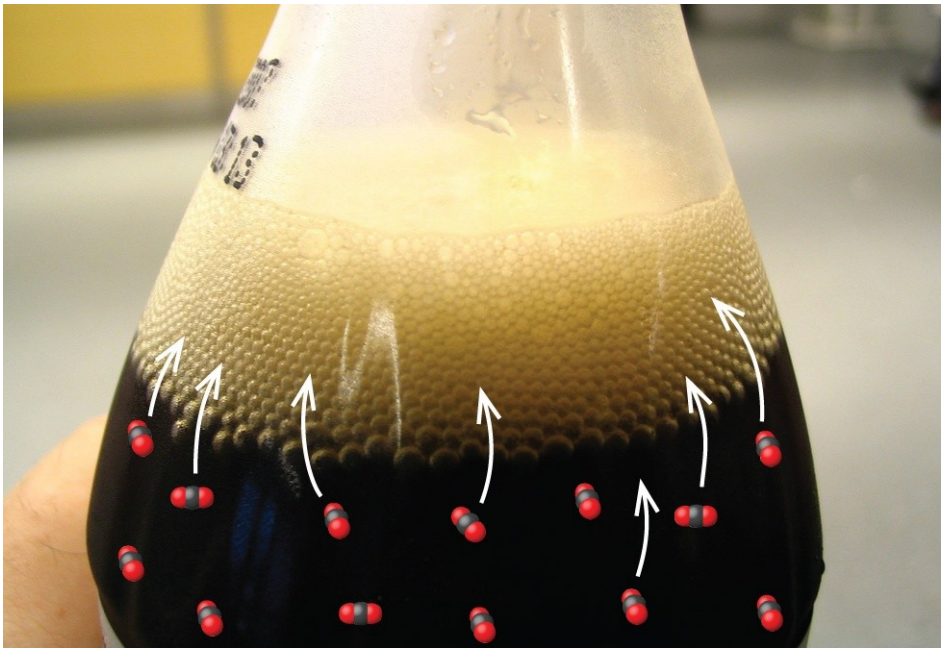
Tengsl efnafræði og kolsýrðra gosdrykkja ná aftur til ársins 1767, þegar Joseph Priestley (1733-1804) þróaði aðferð til að blanda koltvíoxíði í vatn til að búa til sódavatn. Aðferð Priestleys fólst í því að framleiða koltvíoxíð með því að láta brennisteinssýru hvarfast við krít (kalsíumkarbónat).

Koltvíoxíðið var síðan leyst upp í vatni, þar sem það hvarfaðist og myndaði kolsýru, veika sýru sem síðan jónaðist og gaf af sér vetniskarbónat (bíkarbónat) og vetnisjónir:

$$\text{dissolution } \mathrm{CO_2}(g) \rightleftharpoons \mathrm{CO_2}(aq)$$
$$\text{hydrolysis } \mathrm{CO_2}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{H_2CO_3}(aq)$$
$$\text{ionization } \mathrm{H_2CO_3}(aq) \rightleftharpoons \mathrm{HCO_3^-}(aq) + \mathrm{H^+}(aq)$$

Þessi sömu jafnvægishvörf eru grundvöllur kolsýringar gosdrykkja í dag. Í ferlinu eru drykkirnir hafðir undir miklum þrýstingi af koltvíoxíðgasi til að hliðra fyrsta jafnvæginu hér að ofan til hægri. Þetta leiðir til æskilega mikils styrks uppleysts koltvíoxíðs og, vegna svipaðra hliðrana í hinum tveimur jafnvægjunum, mikils styrks vötnunar- og jónunarmyndefna þess. Gosflaska er sett undir þrýsting með blöndu af lofti og CO_2 sem er mettuð vatnsgufu.

Þegar ílát með kolsýrðum drykk er opnað heyrist hviss þegar þrýstingsbundið CO_2 sleppur úr loftrýminu. Þetta veldur því að leysingarjafnvægið hliðrast til vinstri, styrkur uppleysts CO_2 minnkar og í kjölfarið hliðrast vötnunar- og jónunarjafnvægin til vinstri. Neytandanum til happs kemst leysingarjafnvægið yfirleitt hægt á aftur og því má njóta drykkjarins á meðan hann er kolsýrður.



Opnun gosflösku lækkar þrýsting CO_2 ofan við drykkinn, sem hliðrar leysingarjafnvæginu og losar uppleyst CO_2 úr drykknum. (heimild: breyting á verki eftir „D Coetzee“/Flickr)

Áhrif hitastigsbreytingar

Í samræmi við lögmálið um massaverkun mun jafnvægi sem raskast vegna styrkbreytingar hliðrast til að koma aftur á jafnvægi án þess að gildi jafnvægisfastans, K, breytist. Þegar jafnvægi hliðrast vegna hitastigsbreytingar kemst það hins vegar aftur á með annarri hlutfallslegri samsetningu og öðru gildi jafnvægisfastans.

Til að skilja þetta fyrirbæri skulum við skoða grunnhvarfið

$$\mathrm{A} \rightleftharpoons \mathrm{B}$$

Þar sem þetta er frumhvarf má leiða hraðalögmál framhvarfsins og bakhvarfsins beint út frá efnamagnfræði stilltu jöfnunnar:

$$\begin{aligned} \mathrm{rate}_f &= k_f[\mathrm{A}] \\ \mathrm{rate}_r &= k_r[\mathrm{B}] \end{aligned}$$

Þegar kerfið er í jafnvægi,

$$\mathrm{rate}_r = \mathrm{rate}_f$$

Ef hraðalögmálunum er stungið inn í þessa jöfnu og henni umraðað fæst

$$\begin{aligned} k_f[\mathrm{A}] &= k_r[\mathrm{B}] \\ \frac{[B]}{[A]} &= \frac{k_f}{k_r} = K_c \end{aligned}$$

Sjá má að jafnvægisfastinn er stærðfræðilegt fall af hraðaföstum framhvarfsins og bakhvarfsins. Þar sem hraðafastarnir breytast með hitastigi, eins og jafna Arrheníusar lýsir, er rökrétt að jafnvægisfastinn breytist sömuleiðis með hitastigi (að því gefnu að hitastigsbreytingin hafi mismikil áhrif á hraðafastana). Fyrir flóknari hvörf með margra skrefa hvarfgangi er til svipað en flóknara stærðfræðilegt samband milli jafnvægisfastans og hraðafastanna.

Þægilegast er að spá fyrir um hliðrun jafnvægis vegna hitastigsbreytingar með því að skoða vermisbreytingu hvarfsins. Til dæmis er sundrun tvíköfnunarefnisfjóroxíðs innvermið (varmagleypandi) ferli:

$$\mathrm{N_2O_4}(g) \rightleftharpoons 2\,\mathrm{NO_2}(g) \quad \Delta H = +57.20\,\mathrm{kJ}$$

Til að beita lögmáli Le Châteliers má líta á varma (q) sem hvarfefni:

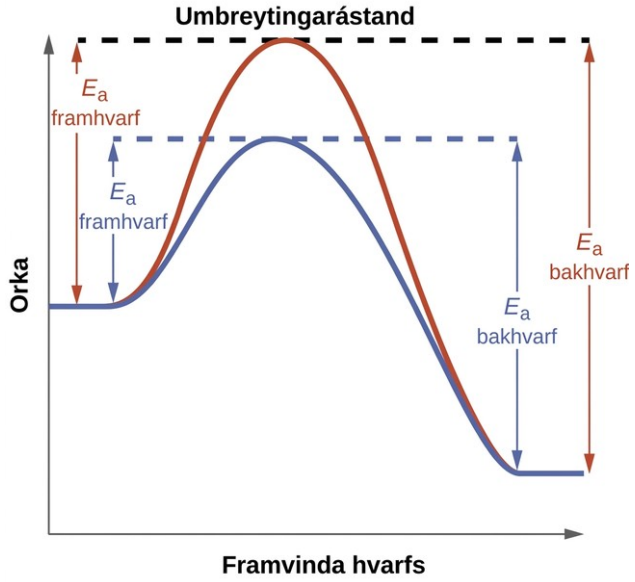
$$\mathrm{heat} + \mathrm{N_2O_4}(g) \rightleftharpoons 2\,\mathrm{NO_2}(g)$$

Að hækka hitastig kerfisins jafngildir því að auka magn hvarfefnis og því hliðrast jafnvægið til hægri. Að lækka hitastig kerfisins veldur á sama hátt hliðrun til vinstri. Fyrir útvermin ferli er litið á varma sem myndefni hvarfsins og því sést gagnstæð hitastigsháðni.

Áhrif hvata

Kaflinn um hvarfhraða í þessari bók skilgreinir hvata sem efni sem gerir hvarfi kleift að ganga eftir öðrum hvarfgangi með meiri hraða. Hvarfgangur hvataða hvarfsins felur í sér umbreytingarástand með lægri orku en óhvataða hvarfið, sem leiðir til lægri virkjunarorku, E_a, og samsvarandi hærri hraðafasta.

Til að greina áhrif hvata á jafnvægiskerfi er gagnlegt að skoða hvarfritið fyrir einfalt eins skrefs frumhvarf sem sýnt er á mynd 13.8. Lækkuð orka umbreytingarástandsins í hvataða hvarfinu leiðir til lægri virkjunarorku fyrir bæði framhvarfið og bakhvarfið. Þar af leiðandi verða bæði framhvarf og bakhvarf hraðari og jafnvægi næst fyrr, en án þess að jafnvægisfastinn breytist.



Mynd 13.8 Hvarfrit fyrir grunnferli án hvata (rautt) og með hvata (blátt). Tilvist hvata lækkar virkjunarorku bæði fram- og bakhvarfsins en hefur ekki áhrif á gildi jafnvægisfastans.

Áhugaverð dæmisaga sem varpar ljósi á þessi jafnvægishugtök er iðnaðarframleiðsla á ammoníaki, NH_3. Þetta efni er meðal tíu mest framleiddu iðnaðarefna í Bandaríkjunum; framleiðslan þar er um tveir milljarðar punda á ári. Ammoníak er notað sem hráefni til að framleiða fjölbreytt úrval gagnlegra efnasambanda, þar á meðal áburð, plast, litarefni og sprengiefni.

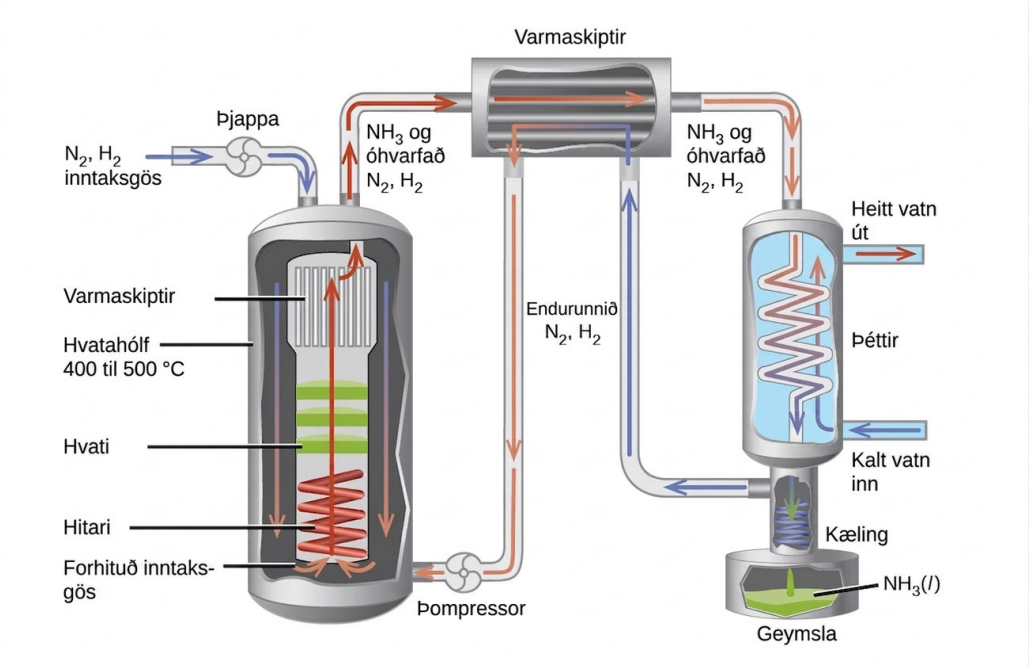
Meginþorri iðnaðarframleiðslu á ammoníaki notar Haber-Bosch-ferlið, sem byggist á eftirfarandi jafnvægishvarfi:

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)\quad \Delta H = -92.2\,\text{kJ}$$

Eiginleikar þessa efnahvarfs skapa áskoranir fyrir skilvirkt iðnaðarferli. Jafnvægisfastinn er tiltölulega lítill (K_p er af stærðargráðunni 10^{-5} við 25 °C), sem þýðir að mjög lítið ammoníak er til staðar í jafnvægisblöndu. Hraði hvarfsins er einnig tiltölulega lítill við lágt hitastig. Til að auka heimtur ammoníaks er iðnaðarferlið hannað til að ganga við aðstæður sem stuðla að myndun myndefnis:

- Hár þrýstingur (styrkur) hvarfefna er notaður, ~150–250 atm, til að hliðra jafnvæginu til hægri og stuðla að myndun myndefnis.
- Ammoníak er stöðugt fjarlægt (safnað) úr jafnvægisblöndunni meðan á ferlinu stendur, sem lækkar styrk þess og hliðrar jafnvæginu einnig til hægri.
- Þó að lágt hitastig stuðli að myndun myndefnis í þessu útvermna ferli, er hvarfhraðinn við lágt hitastig óhagkvæmt hægur. Hvati er notaður til að hraða hvarfinu upp í viðunandi hraða við tiltölulega hóflegt hitastig (400–500 °C).

Mynd 13.9 sýnir dæmigerða iðnaðaruppsetningu fyrir framleiðslu á ammoníaki með Haber-Bosch-ferlinu.



Mynd 13.9 Myndin sýnir dæmigerða iðnaðaruppsetningu fyrir framleiðslu á ammoníaki með Haber-Bosch-ferlinu. Ferlið fer fram við aðstæður sem raska efnajafnvæginu þannig að stuðlað sé að myndun myndefnis.

13.4 Jafnvægisútreikningar

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- greina þær breytingar á styrk eða þrýstingi sem verða á efnum í jafnvægiskerfum
- reikna jafnvægisstyrk eða -þrýsting og jafnvægisfasta með ýmsum algebruaðferðum

Eftir að hafa farið yfir grunnhugtök efnajafnvægis í fyrri hlutum þessa kafla sýnir þessi lokahluti hagnýtari hliðina á því að nota hugtökin og viðeigandi stærðfræðiaðferðir í ýmsum jafnvægisútreikningum. Slíkir útreikningar eru nauðsynlegir á mörgum sviðum vísinda og tækni, til dæmis við gerð lyfja og annarra nytsamlegra efna.

Margir gagnlegir jafnvægisútreikningar sem sýndir eru hér þurfa liði sem tákna breytingar á styrk hvarfefna og myndefna. Þessir liðir eru leiddir út frá efnamagnfræði hvarfsins, eins og sundrun ammoníaks sýnir:

$$2\,\mathrm{NH_3}(g) \rightleftharpoons \mathrm{N_2}(g) + 3\,\mathrm{H_2}(g)$$

Eins og sýnt var fyrr í þessum kafla getur þetta jafnvægi komist á í lokuðu íláti sem upphaflega inniheldur annaðhvort aðeins NH3 eða blöndu af einhverjum tveimur af þeim þremur efnum sem taka þátt í jafnvæginu. Óháð upphaflegri samsetningu mun hvarfblanda með köfnunarefni, vetni og ammoníaki við jafnvægi innihalda alla þrjá efnin. Ef breyting á styrk köfnunarefnis er táknuð með x,

$$\Delta[\mathrm{N_2}] = +x$$

eru samsvarandi breytingar á styrk hinna efnanna

$$\Delta[\mathrm{H_2}] = \Delta[\mathrm{N_2}]\left(\frac{3\,\mathrm{mol\,H_2}}{1\,\mathrm{mol\,N_2}}\right) = +3x$$

$$\Delta[\mathrm{NH_3}] = -\Delta[\mathrm{N_2}]\left(\frac{2\,\mathrm{mol\,NH_3}}{1\,\mathrm{mol\,N_2}}\right) = -2x$$

þar sem mínusmerkið gefur til kynna minnkun á styrk.

DÆMI 13.6

Ákvörðun á hlutfallslegum breytingum á styrk

Leiddu út liðina sem vantar til að tákna breytingar á styrk fyrir hvert af eftirfarandi efnahvörfum.

	$\mathrm{C_2H_2}(g) +$	$2\mathrm{Br_2}(g)$	$\rightleftharpoons$	$\mathrm{C_2H_2Br_4}(g)$
(a)	x	———		———

	$\mathrm{I_2}(aq) +$	$\mathrm{I^-}(aq)$	$\rightleftharpoons$	$\mathrm{I_3^-}(aq)$
(b)	———	———		x

	$\mathrm{C_3H_8}(g) +$	$5\mathrm{O_2}(g)$	$\rightleftharpoons$	$3\mathrm{CO_2}(g) +$	$4\mathrm{H_2O}(g)$
(c)	x	———		———	———

Lausn

	$\mathrm{C_2H_2}(g) +$	$2\mathrm{Br_2}(g)$	$\rightleftharpoons$	$\mathrm{C_2H_2Br_4}(g)$
(a)	x	$2x$		$-x$

	$\mathrm{I_2}(aq) +$	$\mathrm{I^-}(aq)$	$\rightleftharpoons$	$\mathrm{I_3^-}(aq)$
(b)	$-x$	$-x$		x

	$\mathrm{C_3H_8}(g) +$	$5\mathrm{O_2}(g)$	$\rightleftharpoons$	$3\mathrm{CO_2}(g) +$	$4\mathrm{H_2O}(g)$
(c)	x	$5x$		$-3x$	$-4x$

Prófaðu þig

Fylltu inn breytingar á styrk fyrir hvert af eftirfarandi efnahvörfum:

	$2SO_2(g)+$	$O_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$2SO_3(g)$
(a)	———	x		———

	$C_4H_8(g)$	$\rightleftharpoons$	$2C_2H_4(g)$
(b)	———		$-2x$

	$4NH_3(g)+$	$7O_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$4NO_2(g)+$	$6H_2O(g)$
(c)	———	———		———	———

SVAR:

(a) $2x$, x, $-2x$; (b) x, $-2x$; (c) $4x$, $7x$, $-4x$, $-6x$ or $-4x$, $-7x$, $4x$, $6x$

Útreikningur á jafnvægisfasta

Jafnvægisfasti hvarfs er reiknaður út frá jafnvægisstyrk (eða þrýstingi) hvarfefna og myndefna. Ef þessir styrkir eru þekktir felst útreikningurinn einfaldlega í því að setja þá inn í K-stæðuna, eins og sýnt var í dæmi 13.2. Næst er sýnt aðeins flóknara dæmi þar sem nota þarf ICE-töflu til að finna jafnvægisstyrki áður en jafnvægisfastinn er reiknaður.

DÆMI 13.7

Útreikningur á jafnvægisfasta

Joðsameindir hvarfast afturkræft við joðíðjónir og mynda þríjoðíðjónir.

$$I_2(aq)+I^-(aq)\rightleftharpoons I_3^-(aq)$$

Ef lausn þar sem styrkir I_2 og I^- eru jafnir $1{,}000 \times 10^{-3}$ M fyrir efnahvarfið gefur jafnvægisstyrk I_2 sem er $6{,}61 \times 10^{-4}$ M, hver er þá jafnvægisfastinn fyrir efnahvarfið?

×

×

Lausn

Til að reikna út jafnvægisfastann þarf jafnvægisstyrki fyrir öll hvarfefni og myndefni:

$$K_C=\frac{[I_3^-]}{[I_2][I^-]}$$

Gefnir eru upphafsstyrkir hvarfefnanna og jafnvægisstyrkur myndefnisins. Notaðu þessar upplýsingar til að leiða út jafnvægisstyrk hvarfefnanna og settu allar upplýsingarnar fram í ICE-töflu.

	I_2 + I^- ⇌ I_3^-		
Upphafsstyrkur (*M*)	1.000×10^{-3}	1.000×10^{-3}	0
Breyting (*M*)	$-x$	$-x$	$+x$
Jafnvægis styrkur (*M*)	$1.000 \times 10^{-3} - x$	$1.000 \times 10^{-3} - x$	x

Við jafnvægi er styrkur I2 6,61 × 10⁻⁴ M, þannig að×

$$1.000 \times 10^{-3} - x = 6.61 \times 10^{-4}$$

$$x = 1.000 \times 10^{-3} - 6.61 \times 10^{-4}$$

$$= 3.39 \times 10^{-4} M$$

Nú er hægt að uppfæra ICE-töfluna með tölugildum fyrir alla styrki:

	I_2 + I^- ⇌ I_3^-		
Upphafsstyrkur (*M*)	1.000×10^{-3}	1.000×10^{-3}	0
Breyting (*M*)	-3.39×10^{-4}	-3.39×10^{-4}	$+3.39 \times 10^{-4}$
Jafnvægisstyrkur (*M*)	6.61×10^{-4}	6.61×10^{-4}	3.39×10^{-4}

Að lokum skaltu setja jafnvægisstyrkina inn í K-stæðuna og leysa:

$$K_c = \frac{[I_3^-]}{[I_2][I^-]}$$

$$= \frac{3.39 \times 10^{-4} M}{(6.61 \times 10^{-4} M)(6.61 \times 10^{-4} M)} = 776$$

Prófaðu þig

Etanól og ediksýra hvarfast og mynda vatn og etýlasetat, leysinn sem veldur lyktinni af sumum naglalakkshreinsum.

$$C_2H_5OH + CH_3CO_2H \rightleftharpoons CH_3CO_2C_2H_5 + H_2O$$

Þegar 1 mól af hvoru efni, C2H5OH og CH3CO2H, fær að hvarfast í 1 L af leysinum díoxani, kemst á jafnvægi þegar 1/3 mól af hvoru hvarfefni eru eftir. Reiknaðu jafnvægisfastann fyrir hvarfið. (Athugið: Vatn er leyst efni í þessu hvarfi.)$\frac{1}{3}$

SVAR:

$K_c = 4$

Útreikningur á óþekktum jafnvægisstyrk

Þegar jafnvægisfastinn er gefinn ásamt öllum jafnvægisstyrkjum nema einum, má reikna út þann jafnvægisstyrk sem á vantar. Útreikningur af þessu tagi er sýndur í næsta sýnidæmi.

DÆMI 13.8

Útreikningur á óþekktum jafnvægisstyrk

Köfnunarefnisoxíð eru loftmengandi efni sem myndast við hvarf köfnunarefnis og súrefnis við háan hita. Við 2000 °C er gildi K_c fyrir hvarfið $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$ $4{,}1 \times 10^{-4}$. Reiknaðu jafnvægisstyrk NO(g) í lofti við þrýstinginn 1 atm og 2000 °C. Jafnvægisstyrkir N_2 og O_2 við þennan þrýsting og hitastig eru 0,036 M og 0,0089 M, hvor um sig.

$$\mathrm{N_2}(g) + \mathrm{O_2}(g) \rightleftharpoons 2\,\mathrm{NO}(g),$$

×

Lausn

Settu gefnar stærðir inn í jöfnuna fyrir jafnvægisfastann og leystu fyrir [NO]:

$$K_c = \frac{[\mathrm{NO}]^2}{[\mathrm{N_2}][\mathrm{O_2}]}$$

$$[\mathrm{NO}]^2 = K_c[\mathrm{N_2}][\mathrm{O_2}]$$

$$[\mathrm{NO}] = \sqrt{K_c[\mathrm{N_2}][\mathrm{O_2}]}$$

$$= \sqrt{(4.1 \times 10^{-4})(0.036)(0.0089)}$$

$$= \sqrt{1.31 \times 10^{-7}}$$

$$= 3.6 \times 10^{-4}$$

Því er [NO] = $3{,}6 \times 10^{-4}$ mól/L við jafnvægi við þessar aðstæður. ×

Til að staðfesta niðurstöðuna má nota hana ásamt gefnum jafnvægisstyrkjum til að reikna gildi K:

$$K_c = \frac{[\mathrm{NO}]^2}{[\mathrm{N_2}][\mathrm{O_2}]}$$

$$= \frac{(3.6 \times 10^{-4})^2}{(0.036)(0.0089)}$$

$$= 4.0 \times 10^{-4}$$

Þessi niðurstaða er í samræmi við gefið gildi fyrir K innan eðlilegrar óvissu; munurinn kemur aðeins fram í minnsta markverða staf.

Prófaðu þig

Jafnvægisfastinn K_c fyrir hvarf köfnunarefnis og vetnis sem myndar ammoníak við tiltekið hitastig er 6,00 × 10^{-2}. Reiknaðu jafnvægisstyrk ammoníaks ef jafnvægisstyrkir köfnunarefnis og vetnis eru 4,26 M og 2,09 M, í þessari röð.×

SVAR:

1,53 mól/L

Útreikningur jafnvægisstyrka út frá upphafsstyrkjum

Sú tegund jafnvægisútreikninga þar sem jafnvægisstyrkir eru leiddir út frá upphafsstyrkjum og jafnvægisfasta getur verið ein sú krefjandasta. Fyrir slíka útreikninga er fjögurra skrefa nálgun oftast gagnleg:

1. Ákvarðaðu í hvaða átt hvarfið mun ganga til að ná jafnvægi.
2. Setjið upp ICE-töflu.
3. Reiknaðu styrkbreytingarnar og því næst jafnvægisstyrkina.
4. Staðfestið útreiknuðu jafnvægisstyrkina.

Síðustu tvö sýnidæmin í þessum kafla sýna hvernig þessari aðferð er beitt.

DÆMI 13.9

Útreikningur á jafnvægisstyrk

Við ákveðnar aðstæður er jafnvægisfastinn K_c fyrir sundrun $PCl_5(g)$ í $PCl_3(g)$ og $Cl_2(g)$ jafn 0,0211. Hver er jafnvægisstyrkur PCl_5, PCl_3 og Cl_2 í blöndu sem upphaflega innihélt aðeins PCl_5 við styrkinn 1,00 M?

Lausn

Notið skrefaferlið sem lýst var áður.

1. Skref 1.
   Ákvarðið í hvaða átt hvarfið gengur.
   Stillta efnajafnan fyrir sundrun PCl_5 er
   $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$
   Þar sem aðeins hvarfefnið er til staðar í upphafi er Q_c = 0 og hvarfið mun ganga til hægri.
2. Skref 2.
   Setjið upp ICE-töflu.

	$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$		
Upphafsstyrkur (M)	1.00	0	0
Breyting (M)	$-x$	$+x$	$+x$
Jafnvægisstyrkur (M)	$1.00 - x$	x	x

3. Skref 3.

Leysið fyrir breytinguna og jafnvægisstyrkina.

Ef jafnvægisstyrkjunum er stungið inn í jöfnuna fyrir jafnvægisfastann fæst

$$K_c = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]} = 0.0211$$

$$= \frac{(x)(x)}{(1.00 - x)}$$

$$0.0211 = \frac{(x)(x)}{(1.00 - x)}$$

$$0.0211(1.00 - x) = x^2$$

$$x^2 + 0.0211\,x - 0.0211 = 0$$

Í viðauka B kemur fram að jöfnu á forminu ax² + bx + c = 0 má umraða til að leysa fyrir x:

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Í þessu tilviki er a = 1, b = 0,0211 og c = −0,0211. Ef viðeigandi gildum fyrir a, b og c er stungið inn fæst:

$$x = \frac{-0.0211 \pm \sqrt{(0.0211)^2 - 4(1)(-0.0211)}}{2(1)}$$

$$= \frac{-0.0211 \pm \sqrt{(4.45 \times 10^{-4}) + (8.44 \times 10^{-2})}}{2}$$

$$= \frac{-0.0211 \pm 0.291}{2}$$

Rætur annars stigs jöfnunnar eru því

$$x = \frac{-0.0211 + 0.291}{2} = 0.135$$

and

$$x = \frac{-0.0211 - 0.291}{2} = -0.156$$

Í þessu tilviki hefur aðeins jákvæða rótin eðlisfræðilega merkingu (styrkur er annaðhvort núll eða jákvæður) og því er x = 0,135 M.

Jafnvægisstyrkirnir eru

$$[PCl_5] = 1.00 - 0.135 = 0.87\,M$$

$$[PCl_3] = x = 0.135\,M$$

$\left[\mathrm{Cl_2}\right] = x = 0.135\ M$

4. Skref 4.
   Staðfestið útreiknuðu jafnvægisstyrkina.
   Innsetning í K-stæðuna til að sannreyna útreikninginn gefur
   $$K_c = \frac{[\mathrm{PCl_3}][\mathrm{Cl_2}]}{[\mathrm{PCl_5}]} = \frac{(0.135)(0.135)}{0.87} = 0.021$$
   Jafnvægisfastinn sem reiknaður er út frá jafnvægisstyrkjunum er jafn gildinu á K_c sem gefið er í dæminu (þegar námundað er að réttum fjölda markverðra stafa).

Prófaðu þig

Ediksýra, CH_3CO_2H, hvarfast við etanól, C_2H_5OH, og myndar vatn og etýlasetat, $CH_3CO_2C_2H_5$.

$$\mathrm{CH_3CO_2H + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3CO_2C_2H_5 + H_2O}$$

Jafnvægisfastinn fyrir þetta hvarf með díoxan sem leysi er 4,0. Hverjir eru jafnvægisstyrkirnir í blöndu sem í upphafi er 0,15 M af CH_3CO_2H, 0,15 M af C_2H_5OH, 0,40 M af $CH_3CO_2C_2H_5$ og 0,40 M af H_2O?

SVAR:

$[CH_3CO_2H]$ = 0,18 M, $[C_2H_5OH]$ = 0,18 M, $[CH_3CO_2C_2H_5]$ = 0,37 M, $[H_2O]$ = 0,37 M

Prófaðu þig

1,00-L flaska er fyllt með 1,00 móli af H_2 og 2,00 mólum af I_2. Gildi jafnvægisfastans fyrir hvarf vetnis og joðs til að mynda vetnisjoðíð er 50,5 við gefnar aðstæður. Hverjir eru jafnvægisstyrkir H_2, I_2, og HI í mól/L?

$$\mathrm{H_2}(g) + \mathrm{I_2}(g) \rightleftharpoons 2\,\mathrm{HI}(g)$$

SVAR:

$[H_2]$ = 0.06 *M*, $[I_2]$ = 1.06 *M*, [HI] = 1.88 *M*

DÆMI 13.10

Útreikningur á jafnvægisstyrk með einfaldandi algebruforsendu

Hverjir eru jafnvægisstyrkir 0,15 M lausnar af HCN?

$$\mathrm{HCN}(aq) \rightleftharpoons \mathrm{H^+}(aq) + \mathrm{CN^-}(aq)\ K_c = 4.9 \times 10^{-10}$$

Lausn

Með því að nota „ x “ til að tákna styrk hvers myndefnis við jafnvægi fæst þessi ICE-tafla.

	$HCN(aq) \rightleftharpoons$	$H^+(aq)$ +	$CN^-(aq)$
Upphafsstyrkur (*M*)	0.15	0	0
Breyting (*M*)	$-x$	$+x$	$+x$
Jafnvægisstyrkur (*M*)	$0.15 - x$	x	x

Setjið stærðirnar fyrir jafnvægisstyrk inn í K-stæðuna

$$K_c = \frac{(x)(x)}{0.15 - x}$$

umraðið yfir á form annars stigs jöfnu og leysið fyrir x.

$$x^2 + 4.9 \times 10^{-10} x - 7.35 \times 10^{-11} = 0$$

$$x = 8.56 \times 10^{-6}\, M\,(3 \text{ sig. figs.}) = 8.6 \times 10^{-6}\, M\,(2 \text{ sig. figs.})$$

Thus $[H^+] = [CN^-] = x = 8.6 \times 10^{-6}\, M$ and $[HCN] = 0.15 - x = 0.15\, M$.

Takið eftir að í þessu tilviki er styrkbreytingin mun minni en upphafsstyrkurinn (sem er afleiðing af lágu gildi K) og því verður óveruleg breyting á upphafsstyrknum:

$$\text{if } x \ll 0.15\,\text{M}\text{, then } (0.15 - x) \approx 0.15$$

Þessi nálgun gerir stærðfræðilega útreikninga mun einfaldari þar sem ekki þarf að finna rætur annars stigs jöfnu:

$$K_c = \frac{(x)(x)}{0.15 - x} \approx \frac{x^2}{0.15}$$

$$4.9 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0.15}$$

$$x^2 = (0.15)\left(4.9 \times 10^{-10}\right) = 7.4 \times 10^{-11}$$

$$x = \sqrt{7.4 \times 10^{-11}} = 8.6 \times 10^{-6}\, M$$

Útreiknað gildi á x er vissulega mun minna en upphafsstyrkurinn

$$8.6 \times 10^{-6} \ll 0.15$$

og því var nálgunin réttlætanleg. Ef þessi einfaldaða aðferð hefði gefið gildi á x sem réttlætti ekki nálgunina, þyrfti að endurtaka útreikninginn án hennar.

Prófaðu þig

Hverjir eru jafnvægisstyrkirnir í 0,25 M NH_3 lausn?

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)\; K_c = 1.8 \times 10^{-5}$$

SVAR:

$[OH^-] = [NH_4^+] = 0.0021\,M$; $[NH_3] = 0.25\,M$

Lykilhugtök

efnajafnvægi
ástand afturkræfs efnahvarfs þar sem framhvarf og bakhvarf eiga sér stað með sama hraða

jafnvægisfasti (K)
gildi hvarfkvóta fyrir kerfi í jafnvægi; hægt er að setja hann fram með mólstyrk (K_c) eða hlutþrýstingi (K_p)

misleit jafnvægi
jafnvægi þar sem hvarfefni og myndefni eru í tveimur eða fleiri mismunandi fösum

einsleit jafnvægi
jafnvægi þar sem öll hvarfefni og myndefni eru í sama fasa

lögmálið um massaverkun
þegar afturkræft efnahvarf hefur náð jafnvægi við tiltekið hitastig helst hvarfkvótinn stöðugur

lögmál Le Châteliers
jafnvægi sem verður fyrir röskun hliðrast þannig að það vinnur gegn röskuninni og kemur á jafnvægi að nýju

hvarfkvóti (Q)
stærðfræðilegt fall sem lýsir hlutfallslegu magni hvarfefna og myndefna í hvarfblöndu; hægt er að setja hann fram með mólstyrk (Q_c) eða þrýstingi (Q_p)

afturkræft efnahvarf
efnahvarf sem getur gengið bæði í stefnu framhvarfs og bakhvarfs við tilteknar aðstæður

Lykiljöfnur

$$Q_c = \frac{[\mathrm{C}]^x[\mathrm{D}]^y}{[\mathrm{A}]^m[\mathrm{B}]^n} \text{ for the reaction } m\,\mathrm{A} + n\,\mathrm{B} \rightleftharpoons x\,\mathrm{C} + y\,\mathrm{D}$$

$$Q_P = \frac{(P_C)^x(P_D)^y}{(P_A)^m(P_B)^n} \text{ for the reaction } m\,\mathrm{A} + n\,\mathrm{B} \rightleftharpoons x\,\mathrm{C} + y\,\mathrm{D}$$

$P = MRT$

$K_c = Q_c$ at equilibrium

$K_p = Q_p$ at equilibrium

$K_P = K_c(RT)^{\Delta n}$

Samantekt

13.1 Efnajafnvægi

Afturkræft efnahvarf er í jafnvægi þegar framhvarf og bakhvarf eiga sér stað með sama hraða. Efnajafnvægi eru kvik ferli sem einkennast af stöðugu magni hvarfefna og myndefna.

13.2 Jafnvægisfastar

Samsetningu hvarfblöndu má lýsa með stærðfræðilegu falli sem kallast hvarfkvóti, Q. Fyrir efnahvarf í jafnvægi er samsetningin stöðug og Q kallast þá jafnvægisfasti, K.

Einsleitt jafnvægi er jafnvægi þar sem öll hvarfefni og myndefni eru í sama fasa. Misleitt jafnvægi er jafnvægi þar sem hvarfefni og myndefni eru í tveimur eða fleiri fösum.

13.3 Hliðrun jafnvægis: Lögmál Le Châteliers

Kerfi í jafnvægi geta raskast við breytingar á hitastigi, styrk og, í sumum tilfellum, rúmmáli og þrýstingi. Viðbrögðum kerfisins við slíkri röskun er lýst með lögmáli Le Châteliers: jafnvægiskerfi sem verður fyrir röskun hliðrast þannig að það vinnur gegn röskuninni og kemur aftur á jafnvægi.

13.4 Jafnvægisútreikningar

Útreikningur á jafnvægisföstum og/eða jafnvægisstyrk hefur hagnýtt gildi í mörgum tilfellum. Stærðfræðileg aðferð sem notar upphafsstyrk, breytingu á styrk og jafnvægisstyrk (og gengur undir skammstöfuninni ICE) kemur að góðum notum við ýmsar gerðir jafnvægisútreikninga.

Æfingar

13.1 Efnajafnvægi

1. Hvað þýðir það að lýsa efnahvarfi sem „afturkræft“?

2. Hvernig er afturkræft efnahvarf aðgreint frá óafturkræfu efnahvarfi þegar efnajafna er skrifuð?

3. Ef efnahvarf er afturkræft, hvenær er hægt að segja að það hafi náð jafnvægi?

4. Er kerfi í jafnvægi ef hraðafastar fram- og bakhvarfsins eru jafnir?

5. Er kerfið í jafnvægi ef styrkir myndefna og hvarfefna eru jafnir?

13.2 Jafnvægisfastar

6. Útskýrðu hvers vegna hvarfkvóti efnahvarfs getur tekið óendanlega mörg gildi við tiltekið hitastig, en jafnvægisfastinn getur aðeins tekið eitt gildi við sama hitastig.

7. Útskýrðu hvers vegna jafnvægi milli Br2 (l) og Br2 (g) myndi ekki komast á ef ílátið væri ekki lokað kerfi eins og sýnt er á mynd 13.4.

8. Ef þú fylgist með eftirfarandi efnahvarfi í jafnvægi, er þá hægt að segja til um hvort hvarfið hafi byrjað með hreinu NO2 eða hreinu N2O4? 2 NO2 (g) ⇌ N2O4 (g)
$2\,NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$

9. Meðal leysnireglna sem áður hafa verið ræddar er þessi fullyrðing: Öll klóríð eru leysanleg að undanskildum Hg2Cl2, AgCl, PbCl2 og CuCl.

(a) Skrifaðu stæðuna fyrir jafnvægisfasta efnahvarfsins sem lýst er með jöfnunni AgCl (s) ⇌ Ag^+ (aq) + Cl^- (aq). Er K_c > 1, < 1 eða ≈ 1? Rökstuddu svarið.
$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$.

(b) Skrifaðu stæðuna fyrir jafnvægisfasta efnahvarfsins sem lýst er með jöfnunni Pb^{2+} (aq) + 2 Cl^- (aq) ⇌ PbCl2 (s). Er K_c > 1, < 1 eða ≈ 1? Rökstuddu svarið.
$Pb^{2+}(aq) + 2\,Cl^-(aq) \rightleftharpoons PbCl_2(s)$.

10. Meðal þeirra leysnireglna sem áður hafa verið ræddar er þessi fullyrðing: Karbónöt, fosföt, bóröt og arsenöt — að undanskildum þeim sem innihalda ammóníumjónina og alkalímálma — eru óleysanleg.

(a) Skrifaðu stæðuna fyrir jafnvægisfasta efnahvarfsins sem lýst er með jöfnunni AgCl (s) ⇌ Ag^+ (aq) + Cl^- (aq). Er K_c > 1, < 1 eða ≈ 1? Rökstuddu svarið.
$CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + CO_3{}^{2-}(aq)$.

(b) Skrifaðu stæðuna fyrir jafnvægisfasta efnahvarfsins sem lýst er með jöfnunni Pb^{2+} (aq) + 2 Cl^{-} (aq) ⇌ $PbCl_2$ (s). Er K_c > 1, < 1 eða ≈ 1? Rökstuddu svarið.
$3\,Ba^{2+}(aq) + 2\,PO_4{}^{3-}(aq) \rightleftharpoons Ba_3(PO_4)_2(s)$.

11. Bensen er eitt þeirra efnasambanda sem notuð eru sem oktanhækkarar í blýlausu bensíni. Það er framleitt með hvataumbreytingu asetýlens í bensen: 3 C_2H_2 (g) ⇌ C_6H_6 (g). Hvaða gildi á K_c myndi gera þetta efnahvarf gagnlegast í iðnaði: K_c ≈ 0,01, K_c ≈ 1 eða K_c ≈ 10? Rökstuddu svarið.$3\,C_2H_2(g) \rightleftharpoons C_6H_6(g)$.

12. Sýndu fram á að heildarefnajafnan, heildarjónajafnan og nettójónajafnan fyrir efnahvarfið sem lýst er með jöfnunni KI (aq) + I_2 (aq) ⇌ KI_3 (aq) gefi sömu stæðu fyrir hvarfkvótann. KI_3 samanstendur af jónunum K^{+} og $I_3{}^{-}$.

$$KI(aq) + I_2(aq) \rightleftharpoons KI_3(aq)$$

$$I_3{}^{-}.$$

13. Til þess að títrun skili góðum árangri þarf efnahvarfið að vera hratt og heimta hvarfsins þarf nánast að vera 100%. Er K_c > 1, < 1 eða ≈ 1 fyrir títrunarhvarf?

14. Til þess að botnfallshvarf sé gagnlegt í þyngdargreiningu verður myndefni hvarfsins að vera óleysanlegt. Er K_c > 1, < 1 eða ≈ 1 fyrir gagnlegt botnfallshvarf?

15. Skrifaðu stærðfræðilegu stæðuna fyrir hvarfkvótann, Q_c, fyrir hvert eftirfarandi efnahvarf:

(a) $CH_4(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons CH_3Cl(g) + HCl(g)$
(b) $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g)$
(c) $2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$
(d) $BaSO_3(s) \rightleftharpoons BaO(s) + SO_2(g)$
(e) $P_4(g) + 5\,O_2(g) \rightleftharpoons P_4O_{10}(s)$
(f) $Br_2(g) \rightleftharpoons 2\,Br(g)$
(g) $CH_4(g) + 2\,O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + 2\,H_2O(l)$
(h) $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O(s) \rightleftharpoons CuSO_4(s) + 5\,H_2O(g)$

16. Skrifaðu stærðfræðilegu stæðuna fyrir hvarfkvótann, Q_c, fyrir hvert eftirfarandi efnahvarf:

(a) $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$
(b) $4\,NH_3(g) + 5\,O_2(g) \rightleftharpoons 4\,NO(g) + 6\,H_2O(g)$
(c) $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$
(d) $CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$
(e) $NH_4Cl(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + HCl(g)$
(f) $2\,Pb(NO_3)_2(s) \rightleftharpoons 2\,PbO(s) + 4\,NO_2(g) + O_2(g)$
(g) $2\,H_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,H_2O(l)$

(h) $S_8(g) \rightleftharpoons 8\,S(g)$

17. Upphafsstyrkur eða upphafsþrýstingur hvarfefna og myndefna er gefinn fyrir hvert eftirfarandi kerfi. Reiknaðu hvarfkvótann og ákvarðaðu í hvaða átt hvert kerfi mun leita til að ná jafnvægi.

(a) $2\,NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3\,H_2(g)\ K_c = 17$; [$NH_3$] = 0.20 *M*, [$N_2$] = 1.00 *M*, [$H_2$] = 1.00 *M*

(b) $2\,NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3\,H_2(g)\ K_P = 6.8 \times 10^4$; NH_3 = 3.0 atm, N_2 = 2.0 atm, H_2 = 1.0 atm

(c) $2\,SO_3(g) \rightleftharpoons 2\,SO_2(g) + O_2(g)\ K_c = 0.230$; [$SO_3$] = 0.00 *M*, [$SO_2$] = 1.00 *M*, [$O_2$] = 1.00 *M*

(d) 2 SO3 (g) ⇌ 2 SO2 (g) + O2 (g) K_p = 16,5; SO3 = 1,00 atm, SO2 = 1,00 atm, O2 = 1,00 atm$2\,SO_3(g) \rightleftharpoons 2\,SO_2(g) + O_2(g)\ K_P = 16.5$;

(e) $2\,NO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,NOCl(g)\ K_c = 4.6 \times 10^4$; [NO] = 1.00 *M*, [$Cl_2$] = 1.00 *M*, [NOCl] = 0 *M*

(f) $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g)\ K_P = 0.050$; NO = 10.0 atm, N_2 = O_2 = 5 atm

18. Upphafsstyrkur eða upphafsþrýstingur hvarfefna og myndefna er gefinn fyrir hvert eftirfarandi kerfi. Reiknaðu hvarfkvótann og ákvarðaðu í hvaða átt hvert kerfi mun leita til að ná jafnvægi.

(a) $2\,NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3\,H_2(g)\ K_c = 17$; [$NH_3$] = 0.50 *M*, [$N_2$] = 0.15 *M*, [$H_2$] = 0.12 *M*

(b) $2\,NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3\,H_2(g)\ K_P = 6.8 \times 10^4$; NH_3 = 2.00 atm, N_2 = 10.00 atm, H_2 = 10.00 atm

(c) $2\,SO_3(g) \rightleftharpoons 2\,SO_2(g) + O_2(g)\ K_c = 0.230$; [$SO_3$] = 2.00 *M*, [$SO_2$] = 2.00 *M*, [$O_2$] = 2.00 *M*

(d) $2\,SO_3(g) \rightleftharpoons 2\,SO_2(g) + O_2(g)\ K_P = 6.5$ atm; SO_2 = 1.00 atm, O_2 = 1.130 atm, SO_3 = 0 atm

(e) $2\,NO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,NOCl(g)\ K_P = 2.5 \times 10^3$; NO = 1.00 atm, Cl_2 = 1.00 atm, NOCl = 0 atm

(f) $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g)\ K_c = 0.050$; [$N_2$] = 0.100 *M*, [$O_2$] = 0.200 *M*, [NO] = 1.00 *M*

19. Eftirfarandi efnahvarf hefur K_p = 4,50 × 10⁻⁵ við 720 K. N2 (g) + 3 H2 (g) ⇌ 2 NH3 (g)

×

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$$

Ef hvarfílát er fyllt með hverri lofttegund að þeim hlutþrýstingi sem tilgreindur er, í hvaða átt mun hvarfið leita til að ná jafnvægi? P(NH3) = 93 atm, P(N2) = 48 atm og P(H2) = 52 atm

20. Ákvarðaðu hvort eftirfarandi kerfi sé í jafnvægi. Ef svo er ekki, í hvaða átt þarf kerfið að leita til að ná jafnvægi? SO2Cl2 (g) ⇌ SO2 (g) + Cl2 (g)
$SO_2Cl_2(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + Cl_2(g)$

[SO2Cl2] = 0,12 M, [Cl2] = 0,16 M og [SO2] = 0,050 M. K_c fyrir efnahvarfið er 0,078.

21. Hvaða kerfi af þeim sem lýst er í dæmi 13.15 eru einsleit jafnvægi? Hver eru misleit jafnvægi?

22. Hvaða kerfi af þeim sem lýst er í dæmi 13.16 eru einsleit jafnvægi? Hver eru misleit jafnvægi?

23. Fyrir hvaða efnahvörf í dæmi 13.15 er K_c (reiknað með styrk) jafnt og K_p (reiknað með þrýstingi)?

24. Fyrir hvaða efnahvörf í dæmi 13.16 er K_c (reiknað með styrk) jafnt og K_p (reiknað með þrýstingi)?

25. Umbreyttu gildum K_c í K_p eða gildum K_p í K_c.

(a)

$$\mathrm{N_2}(g) + 3\,\mathrm{H_2}(g) \rightleftharpoons 2\,\mathrm{NH_3}(g)\; K_c = 0.50 \text{ at } 400\,^\circ\mathrm{C}$$

(b)

$$\mathrm{H_2}(g) + \mathrm{I_2}(g) \rightleftharpoons 2\,\mathrm{HI}(g)\; K_c = 50.2 \text{ at } 448\,^\circ\mathrm{C}$$

(c)

$$\mathrm{Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O}(s) \rightleftharpoons \mathrm{Na_2SO_4}(s) + 10\,\mathrm{H_2O}(g)\; K_P = 4.08 \times 10^{-25} \text{ at } 25\,^\circ\mathrm{C}$$

(d) $\mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{H_2O}(g)\; K_P = 0.122 \text{ at } 50\,^\circ\mathrm{C}$

26. Umbreyttu gildum K_c í K_p eða gildum K_p í K_c.

(a)

$$\mathrm{Cl_2}(g) + \mathrm{Br_2}(g) \rightleftharpoons 2\,\mathrm{BrCl}(g)\; K_c = 4.7 \times 10^{-2} \text{ at } 25\,^\circ\mathrm{C}$$

(b)

$$2\,\mathrm{SO_2}(g) + \mathrm{O_2}(g) \rightleftharpoons 2\,\mathrm{SO_3}(g)\; K_P = 48.2 \text{ at } 500\,^\circ\mathrm{C}$$

(c)

$$\mathrm{CaCl_2 \cdot 6\,H_2O}(s) \rightleftharpoons \mathrm{CaCl_2}(s) + 6\,\mathrm{H_2O}(g)\; K_P = 5.09 \times 10^{-44} \text{ at } 25\,^\circ\mathrm{C}$$

(d) $\mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{H_2O}(g)\; K_P = 0.196 \text{ at } 60\,^\circ\mathrm{C}$

27. Hvert er gildi jafnvægisfastans fyrir breytinguna H2O (l) ⇌ H2O (g) við 30 °C? (Sjá viðauka E.)$\mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{H_2O}(g)$

28. Skrifaðu stæðuna fyrir hvarfkvóta jónunar HOCN í vatni.

29. Skrifaðu stæðuna fyrir hvarfkvóta jónunar NH3 í vatni.

30. Hvert er áætlað gildi jafnvægisfastans K_p fyrir breytinguna C2H5OC2H5 (l) ⇌ C2H5OC2H5 (g) við 25 °C? (Jafnvægisgufuþrýstingur þessa efnis er 570 torr við 25 °C.) $\mathrm{C_2H_5OC_2H_5}(l) \rightleftharpoons \mathrm{C_2H_5OC_2H_5}(g)$

13.3 Hliðrun jafnvægis: Lögmál Le Châteliers

31. Eftirfarandi jafna sýnir afturkræft sundrunarhvarf: $CaCO_3$ (s) ⇌ CaO (s) + CO_2 (g)
$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$

Við hvaða aðstæður mun sundrun í lokuðu íláti ganga til fulls þannig að ekkert $CaCO_3$ verði eftir?

32. Útskýrðu hvernig hægt er að bera kennsl á þau skilyrði þar sem rúmmálsbreytingar hafa áhrif á gaskerfi í jafnvægi.

33. Hvaða eiginleika efnahvarfs getum við notað til að spá fyrir um áhrif hitastigsbreytingar á gildi jafnvægisfasta?

34. Eftirfarandi efnahvarf á sér stað þegar kveikt er á gashellu: CH_4 (g) + 2 O_2 (g) ⇌ CO_2 (g) + 2 H_2O (g)
$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + 2\,H_2O(g)$

Kemst á jafnvægi milli CH_4, O_2, CO_2 og H_2O við þessi skilyrði? Rökstuddu svarið.

35. Nauðsynlegt skref í framleiðslu brennisteinssýru er myndun brennisteinsþríoxíðs, SO_3, úr brennisteinsdíoxíði, SO_2, og súrefni, O_2, eins og hér er sýnt. Við hátt hitastig er myndunarhraði SO_3 meiri, en jafnvægismagnið (styrkur eða hlutþrýstingur) af SO_3 er minna en það væri við lægra hitastig. 2 SO_2 (g) + O_2 (g) ⇌ 2 SO_3 (g)
$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$

(a) Hækkar, lækkar eða helst jafnvægisfasti efnahvarfsins nokkurn veginn óbreyttur þegar hitastig hækkar?

(b) Er efnahvarfið innvermið eða útvermið?

36. Nefndu fjórar leiðir til að auka styrk hýdrasíns, N_2H_4, í jafnvægi sem lýst er með eftirfarandi jöfnu: N_2 (g) + 2 H_2 (g) ⇌ N_2H_4 (g) ΔH = 95 kJ
$N_2(g) + 2\,H_2(g) \rightleftharpoons N_2H_4(g)\quad \Delta H = 95\,\text{kJ}$

37. Nefndu fjórar leiðir til að auka styrk PH_3 í jafnvægi sem lýst er með eftirfarandi jöfnu: P_4 (g) + 6 H_2 (g) ⇌ 4 PH_3 (g) ΔH = 110,5 kJ
$P_4(g) + 6\,H_2(g) \rightleftharpoons 4\,PH_3(g)\quad \Delta H = 110.5\,\text{kJ}$

38. Hvaða áhrif mun hækkun hitastigs hafa á hvert eftirfarandi jafnvægi? Hvaða áhrif mun minnkun á rúmmáli hvarfílátsins hafa á hvert þeirra?

(a) $2\,NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3\,H_2(g)\quad \Delta H = 92\,\text{kJ}$

(b) $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g)\quad \Delta H = 181\,\text{kJ}$

(c) $2\,O_3(g) \rightleftharpoons 3\,O_2(g)\quad \Delta H = -285\,\text{kJ}$

(d) $CaO(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons CaCO_3(s)\quad \Delta H = -176\,\text{kJ}$

39. Hvaða áhrif mun hækkun hitastigs hafa á hvert eftirfarandi jafnvægi? Hvaða áhrif mun minnkun á rúmmáli hvarfílátsins hafa á hvert þeirra?

(a) $2\,H_2O(g) \rightleftharpoons 2\,H_2(g) + O_2(g)\quad \Delta H = 484\,\text{kJ}$

(b) $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)\;\Delta H = -92.2\,kJ$

(c) $2\,Br(g) \rightleftharpoons Br_2(g)\;\Delta H = -224\,kJ$

(d) $H_2(g) + I_2(s) \rightleftharpoons 2\,HI(g)\;\Delta H = 53\,kJ$

40. Hægt er að framleiða metanól úr kolmónoxíði og vetni við hátt hitastig og þrýsting í viðurvist hentugs hvata.

(a) Skrifaðu stæðuna fyrir jafnvægisfastann (K_c) fyrir afturkræfa efnahvarfið N2 (g) + O2 (g) ⇌ 2 NO (g) ΔH = 181 kJ

$2\,H_2(g) + CO(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)\;\Delta H = -90.2\,kJ$

(b) Hvað verður um styrk H2, CO og CH3OH við jafnvægi ef meira af H2 er bætt við?

(c) Hvað verður um styrk H2, CO og CH3OH við jafnvægi ef CO er fjarlægt?

(d) Hvað verður um styrk H2, CO og CH3OH við jafnvægi ef CH3OH er bætt við?

(e) Hvað verður um styrk H2, CO og CH3OH við jafnvægi ef hitastig kerfisins er hækkað?

(f) Hvað verður um styrk H2, CO og CH3OH við jafnvægi ef meira af hvata er bætt við?

41. Köfnunarefni og súrefni hvarfast við hátt hitastig.

(a) Skrifaðu stæðuna fyrir jafnvægisfastann (K_c) fyrir afturkræfa efnahvarfið N2 (g) + O2 (g) ⇌ 2 NO (g) ΔH = 181 kJ

$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g)\;\Delta H = 181\,kJ$

(b) Hvað verður um styrk N2, O2 og NO við jafnvægi ef meira af O2 er bætt við?

(c) Hvað verður um styrk N2, O2 og NO við jafnvægi ef N2 er fjarlægt?

(d) Hvað verður um styrk N2, O2 og NO við jafnvægi ef NO er bætt við?

(e) Hvað verður um styrk N2, O2 og NO við jafnvægi ef rúmmál hvarfílátsins er minnkað?

(f) Hvað verður um styrk N2, O2 og NO við jafnvægi ef hitastig kerfisins er hækkað?

(g) Hvað verður um styrk N2, O2 og NO við jafnvægi ef hvata er bætt við?

42. Vatnsgas, sem er blanda af H2 og CO, er mikilvægt iðnaðareldsneyti sem framleitt er með hvarfi gufu við glóandi kók, sem er að mestu leyti hreint kolefni.

(a) Skrifaðu stæðuna fyrir jafnvægisfastann fyrir afturkræfa hvarfið C (s) + H2O (g) ⇌ CO (g) + H2 (g) ΔH = 131,30 kJ

$C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)\;\Delta H = 131.30\,kJ$

(b) Hvað verður um styrk hvers hvarfefnis og myndefnis við jafnvægi ef meira af C er bætt við?

(c) Hvað verður um styrk hvers hvarfefnis og myndefnis við jafnvægi ef H2O er fjarlægt?

(d) Hvað verður um styrk hvers hvarfefnis og myndefnis við jafnvægi ef CO er bætt við?

(e) Hvað verður um styrk hvers hvarfefnis og myndefnis við jafnvægi ef hitastig kerfisins er hækkað?

43. Hreint járn er hægt að framleiða með afoxun járn(III)oxíðs með vetnisgasi.

(a) Skrifaðu stæðuna fyrir jafnvægisfastann (K_c) fyrir afturkræfa efnahvarfið N2 (g) + O2 (g) ⇌ 2 NO (g) ΔH = 181 kJ

$$Fe_2O_3(s) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2Fe(s) + 3H_2O(g) \Delta H = 98.7\,kJ$$

(b) Hvað verður um styrk hvers hvarfefnis og myndefnis við jafnvægi ef meira af Fe er bætt við?

(c) Hvað verður um styrk hvers hvarfefnis og myndefnis við jafnvægi ef H2O er fjarlægt?

(d) Hvað verður um styrk hvers hvarfefnis og myndefnis við jafnvægi ef H2 er bætt við?

(e) Hvað verður um styrk hvers hvarfefnis og myndefnis við jafnvægi ef rúmmál hvarfílátsins er minnkað?

(f) Hvað verður um styrk hvers hvarfefnis og myndefnis við jafnvægi ef hitastig kerfisins er hækkað?

44. Ammoníak er veikur basi sem hvarfast við vatn samkvæmt þessari jöfnu: NH3 (aq) + H2O (l) ⇌ NH4+ (aq) + OH− (aq)

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

Mun eitthvað af eftirfarandi auka það hlutfall ammoníaks sem breytist í ammoníumjón í vatni?

(a) NaOH er bætt við

(b) HCl er bætt við

(c) Addition of NH_4Cl

45. Ediksýra er veik sýra sem hvarfast við vatn samkvæmt þessari jöfnu: CH3CO2H (aq) + H2O (l) ⇌ H3O+ (aq) + CH3CO2− (aq)

$$CH_3CO_2H(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CH_3CO_2^-(l)$$

Mun eitthvað af eftirfarandi auka það hlutfall ediksýru sem hvarfast og myndar CH3CO2− jón?$CH_3CO_2^-$

(a) HCl er bætt við

(b) NaOH er bætt við

(c) Addition of $NaCH_3CO_2$

46. Nefndu tvær leiðir til að minnka jafnvægisstyrk Ag+ í lausn af Na+, Cl−, Ag+ og NO3−, sem er í snertingu við fast AgCl. Na+ (aq) + Cl− (aq) + Ag+ (aq) + NO3− (aq) ⇌ AgCl (s) + Na+ (aq) + NO3− (aq) ΔH = −65,9 kJ

$$NO_3^-,$$

$$Na^+(aq) + Cl^-(aq) + Ag^+(aq) + NO_3^-(aq) \rightleftharpoons AgCl(s) + Na^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

$$\Delta H = -65.9\,kJ$$

47. Hvernig er hægt að auka þrýsting vatnsgufu í eftirfarandi jafnvægi? H2O (l) ⇌ H2O (g) ΔH = 41 kJ

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g) \Delta H = 41\,kJ$$

48. Lausn er mettuð af silfursúlfati og inniheldur umframmagn af föstu silfursúlfati: Ag_2SO_4 (s) ⇌ 2 Ag^+ (aq) + SO_4^{2-} (aq)

$$Ag_2SO_4(s) \rightleftharpoons 2\,Ag^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

Litlu magni af föstu silfursúlfati, sem inniheldur geislavirka samsætu silfurs, er bætt við þessa lausn. Innan fárra mínútna er sýni tekið úr lausnarfasanum og það mælist jákvætt fyrir geislavirkum Ag^+ jónum. Útskýrðu þessa athugun.

49. Þegar jöfnum mólmögnum af HCl og HOCl er leyst upp í sitthvoru lagi í jöfnu magni af vatni, frýs lausnin af HCl við lægra hitastig. Hvaða efnasamband hefur stærri jafnvægisfasta fyrir jónun sýru?

(a) HCl
(b) $H^+ + Cl^-$
(c) HOCl
(d) $H^+ + OCl^-$

13.4 Jafnvægisútreikningar

50. Efnahvarfi er lýst með þessari jöfnu: A (aq) + 2 B (aq) ⇌ 2 C (aq) K_c = 1 × 10³

$$A(aq) + 2\,B(aq) \rightleftharpoons 2\,C(aq) \quad K_c = 1 \times 10^3$$

(a) Skrifaðu stærðfræðilegu stæðuna fyrir jafnvægisfastann.
(b) Með styrkjum ≤ 1 M skaltu finna tvö styrkjasett sem lýsa blöndu af A, B og C í jafnvægi.

51. Efnahvarfi er lýst með þessari jöfnu: A (aq) + 2 B (aq) ⇌ 2 C (aq) K_c = 1 × 10³

$$2\,W(aq) \rightleftharpoons X(aq) + 2\,Y(aq) \quad K_c = 5 \times 10^{-4}$$

(a) Skrifaðu stærðfræðilegu stæðuna fyrir jafnvægisfastann.
(b) Með styrkjum ≤ 1 M skaltu finna tvö styrkjasett sem lýsa blöndu af W, X og Y við jafnvægi.

52. Hvert er gildi jafnvægisfastans við 500 °C fyrir myndun NH_3 samkvæmt eftirfarandi efnajöfnu?

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$$

Jafnvægisblanda af NH_3 (g), H_2 (g) og N_2 (g) við 500 °C reyndist innihalda 1,35 M af H_2, 1,15 M af N_2 og 4,12 × 10^{-1} M af NH_3.×

53. Vetni er framleitt til iðnaðarnota með hvarfi metans og vatnsgufu við háan hita.

$$CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons 3\,H_2(g) + CO(g)$$

Hvert er gildi jafnvægisfastans fyrir hvarfið ef blanda við jafnvægi inniheldur lofttegundir með eftirfarandi styrk: CH_4, 0,126 M; H_2O, 0,242 M; CO, 0,126 M; H_2, 1,15 M, við hitastigið 760 °C?

54. 0,72 mól sýni af PCl_5 er sett í 1,00 L ílát og hitað. Við jafnvægi inniheldur ílátið 0,40 mól af PCl_3 (g) og 0,40 mól af Cl_2 (g). Reiknaðu gildi jafnvægisfastans fyrir sundrun PCl_5 í PCl_3 og Cl_2 við þetta hitastig.

55. Við 1 atm og 25 °C sundrast NO_2 með upphafsstyrkinn 1,00 M um 0,0033% í NO og O_2. Reiknaðu gildi jafnvægisfastans fyrir hvarfið.

$$2\,NO_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g) + O_2(g)$$

56. Reiknaðu gildi jafnvægisfastans K_p fyrir hvarfið 2 NO (g) + Cl_2 (g) ⇌ 2 NOCl (g) út frá þessum jafnvægisþrýstingi: NO, 0,050 atm; Cl_2, 0,30 atm; NOCl, 1,2 atm.
$2\,NO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,NOCl(g)$

57. Þegar joðgufa er hituð sundrast hún samkvæmt þessari efnajöfnu:

$$I_2(g) \rightleftharpoons 2\,I(g)$$

Við 1274 K sýnir sýni hlutþrýsting I_2 sem er 0,1122 atm og hlutþrýsting vegna I-frumeinda sem er 0,1378 atm. Ákvarðaðu gildi jafnvægisfastans, K_p, fyrir sundrunina við 1274 K.

58. Sýni af ammóníumklóríði var hitað í lokuðu íláti.

$$NH_4Cl(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + HCl(g)$$

Við jafnvægi reyndist þrýstingur NH_3 (g) vera 1,75 atm. Hvert er gildi jafnvægisfastans K_p fyrir sundrunina við þetta hitastig?

59. Við hitastigið 60 °C er gufuþrýstingur vatns 0,196 atm. Hvert er gildi jafnvægisfastans K_p fyrir uppgufunarjafnvægið við 60 °C?

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$$

60. Fylltu út eftirfarandi ófullgerðu ICE-töflur.

(a)

	$2SO_3(g)$	⇌	$2SO_2(g)$ +	$O_2(g)$
change	___		___	$+x$

(b)

	$4NH_3(g)$	$+\,3O_2(g)$	⇌	$2N_2(g)$ +	$6H_2O(g)$
change	___	$+x$		___	___

(c)

	$2CH_4(g)$	⇌	$C_2H_2(g)$ +	$3H_2(g)$
change	___		$+x$	___

(d)

	$CH_4(g)+$	$H_2O(g)$	$\rightleftharpoons$	$CO(g)+$	$3H_2(g)$
change	___	$+x$		___	___

(e)

	$NH_4Cl(s)$	$\rightleftharpoons$	$NH_3(g)+$	$HCl(g)$
change			$+x$	___

(f)

	$Ni(s)+$	$4CO(g)$	$\rightleftharpoons$	$Ni(CO)_4(g)$
change	$+x$			___

61. Fylltu út eftirfarandi ófullgerðu ICE-töflur.

(a)

	$2H_2(g)+$	$O_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$2H_2O(g)$
change	___	___		$+x$

(b)

	$CS_2(g)+$	$4H_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$CH_4(g)+$	$2H_2S(g)$
change	$+x$	___		___	___

(c)

	$H_2(g)+$	$Cl_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$2HCl(g)$
change	$+x$	___		___

(d)

	$2NH_3(g)$	$+ 2O_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$N_2O(g)+$	$3H_2O(g)$
change	___	___		___	$+x$

(e)

	$NH_4HS(s)$	$\rightleftharpoons$	$NH_3(g)+$	$H_2S(g)$
change			$+x$	___

(f)

	$Fe(s)+$	$5CO(g)$	$\rightleftharpoons$	$Fe(CO)_5(g)$
change	___		$+x$	

62. Hvers vegna eru engar breytingar tilgreindar fyrir Ni í dæmi 13.60, lið (f)? Hvaða eiginleiki Ni breytist?

63. Hvers vegna eru engar breytingar tilgreindar fyrir NH4HS í dæmi 13.61, lið (e)? Hvaða eiginleiki NH4HS breytist?

64. Greining á lofttegundunum í lokuðu hvarfíláti sem innihélt NH_3, N_2 og H_2 við jafnvægi við 400 °C leiddi í ljós að styrkur N_2 var 1,2 M og styrkur H_2 var 0,24 M.

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)\; K_c = 0.50 \text{ at } 400\,^\circ\text{C}$$

Reiknaðu mólstyrk NH_3 við jafnvægi.

65. Reiknaðu fjölda móla af HI sem eru í jafnvægi við 1,25 mól af H_2 og 1,25 mól af I_2 í 5,00 L flösku við 448 °C.

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2\,HI\; K_c = 50.2 \text{ at } 448\,^\circ\text{C}$$

66. Hver er þrýstingur BrCl í jafnvægisblöndu af Cl_2, Br_2 og BrCl ef þrýstingur Cl_2 í blöndunni er 0,115 atm og þrýstingur Br_2 í blöndunni er 0,450 atm?

$$Cl_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2\,BrCl(g)\; K_P = 4.7 \times 10^{-2}$$

67. Hver er þrýstingur CO_2 í blöndu við jafnvægi sem inniheldur 0,50 atm af H_2, 2,0 atm af H_2O og 1,0 atm af CO við 990 °C?

$$H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)\; K_P = 1.6 \text{ at } 990\,^\circ\text{C}$$

68. Hægt er að framleiða kóbaltmálm með því að afoxa kóbalt(II)oxíð með kolmónoxíði.

$$CoO(s) + CO(g) \rightleftharpoons Co(s) + CO_2(g)\; K_c = 4.90 \times 10^2 \text{ at } 550\,^\circ\text{C}$$

Hvaða styrkur CO er eftir í jafnvægisblöndu þar sem $[CO_2]$ = 0,100 M?

69. Kolefni hvarfast við vatnsgufu við hátt hitastig.

$$C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)\; K_c = 0.2 \text{ at } 1000\,^\circ\text{C}$$

Ef gert er ráð fyrir að hvarfblanda innihaldi upphaflega aðeins hvarfefni, hver er styrkur CO í jafnvægisblöndu þar sem $[H_2O]$ = 0,500 M við 1000 °C?

70. Natríumsúlfat 10-hýdrat, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, afvötnast samkvæmt jöfnunni

$$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O(s) \rightleftharpoons Na_2SO_4(s) + 10\,H_2O(g)\; K_P = 4.08 \times 10^{-25} \text{ at } 25\,^\circ\text{C}$$

Hver er þrýstingur vatnsgufu í jafnvægi við blöndu af $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ og Na_2SO_4?

71. Kalsíumklóríð 6-hýdrat, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, afvötnast samkvæmt jöfnunni

$$CaCl_2 \cdot 6\,H_2O(s) \rightleftharpoons CaCl_2(s) + 6\,H_2O(g)\; K_P = 5.09 \times 10^{-44} \text{ at } 25\,^\circ\text{C}$$

Hver er þrýstingur vatnsgufu í jafnvægi við blöndu af $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ og $CaCl_2$ við 25 °C?

72. Nemandi leysti eftirfarandi dæmi og fann út að jafnvægisstyrkurinn væri $[SO_2]$ = 0,590 M, $[O_2]$ = 0,0450 M og $[SO_3]$ = 0,260 M. Hvernig gæti þessi nemandi yfirfarið útreikningana án þess að reikna dæmið aftur? Dæmið var: Fyrir eftirfarandi efnahvarf við 600 °C:

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)\; K_c = 4.32$$

73. Nemandi leysti eftirfarandi dæmi og fann út að [N2O4] = 0,16 M við jafnvægi. Hvernig gæti þessi nemandi áttað sig á því að svarið væri rangt án þess að reikna dæmið aftur? Dæmið var: Hver er jafnvægisstyrkur N2O4 í blöndu sem myndast úr sýni af NO2 með styrkinn 0,10 M?

$$2\,NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)\; K_c = 160$$

74. Gerðu ráð fyrir að breytingin á styrk N2O4 sé nógu lítil til að hægt sé að hunsa hana í eftirfarandi dæmi.

(a) Reiknaðu jafnvægisstyrk beggja efna í 1,00 L af lausn sem er útbúin úr 0,129 mólum af N2O4 með klóróformi sem leysi.

$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)\; K_c = 1.07 \times 10^{-5}$ in chloroform

(b) Staðfestu að breytingin sé nógu lítil til að hægt sé að hunsa hana.

75. Gerðu ráð fyrir að breytingin á styrk COCl2 sé nógu lítil til að hægt sé að hunsa hana í eftirfarandi dæmi.

(a) Reiknaðu jafnvægisstyrk allra efna í jafnvægisblöndu sem myndast við niðurbrot á COCl2 með upphafsstyrknum 0,3166 M.

$$COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)\; K_c = 2.2 \times 10^{-10}$$

(b) Staðfestu að breytingin sé nógu lítil til að hægt sé að hunsa hana.

76. Gerðu ráð fyrir að þrýstingsbreyting H2S sé nógu lítil til að hægt sé að hunsa hana í eftirfarandi dæmi.

(a) Reiknaðu jafnvægisþrýsting allra efna í jafnvægisblöndu sem myndast við sundrun H2S með upphafsþrýstingnum 0,824 atm.

$$2\,H_2S(g) \rightleftharpoons 2\,H_2(g) + S_2(g)\; K_P = 2.2 \times 10^{-6}$$

(b) Staðfestu að breytingin sé nógu lítil til að hægt sé að hunsa hana.

77. Hver er styrkur allra efna eftir að blanda sem inniheldur [H2O] = 1,00 M og [Cl2O] = 1,00 M nær jafnvægi við 25 °C?

$$H_2O(g) + Cl_2O(g) \rightleftharpoons 2\,HOCl(g)\; K_c = 0.0900$$

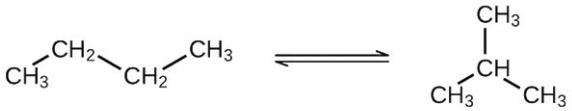
78. Hver er styrkur PCl5, PCl3 og Cl2 í jafnvægisblöndu sem myndast við sundrun sýnis af hreinu PCl5 þar sem [PCl5] = 2,00 M?

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)\; K_c = 0.0211$$

79. Reiknaðu fjölda gramma af HI sem eru í jafnvægi við 1,25 mól af H2 og 63,5 g af joði við 448 °C.

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2\,HI\; K_c = 50.2 \text{ at } 448\,^\circ C$$

80. Bútan er til sem tveir ísómerar, n-bútan og ísóbútan.



n-bútan ísóbútan

K_p = 2,5 við 25 °C

Hver er þrýstingur ísóbútans í íláti með báðum ísómerunum í jafnvægi þegar heildarþrýstingurinn er 1,22 atm?

81. Hver er lágmarksmassi $CaCO_3$ sem þarf til að ná jafnvægi við tiltekið hitastig í 6,50 L íláti ef jafnvægisfastinn (K_c) er 0,50 fyrir sundrunarhvarf $CaCO_3$ við það hitastig?

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

82. Jafnvægisfastinn (K_c) fyrir þetta efnahvarf er 1,60 við 990 °C:

$$H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$$

Reiknaðu fjölda móla af hverjum efnisþætti í endanlegri jafnvægisblöndu sem fæst með því að bæta 1,00 mólum af H_2, 2,00 mólum af CO_2, 0,750 mólum af H_2O og 1,00 mólum af CO í 5,00 L ílát við 990 °C.

83. Í 3,0 L íláti mælast eftirfarandi hlutþrýstingar við jafnvægi: N_2, 190 torr; H_2, 317 torr; NH_3, 1,00 × 10³ torr.×

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$$

(a) Hvernig munu hlutþrýstingar H_2, N_2 og NH_3 breytast ef H_2 er fjarlægt úr kerfinu? Munu þeir hækka, lækka eða haldast óbreyttir?

(b) Vetni er fjarlægt úr ílátinu þar til hlutþrýstingur köfnunarefnis við jafnvægi er 250 torr. Reiknaðu hlutþrýsting annarra efna við þessar nýju aðstæður.

84. Jafnvægisfastinn (K_c) fyrir þetta efnahvarf er 5,0 við tiltekið hitastig.

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$$

(a) Við greiningu kom í ljós að jafnvægisblanda efnanna við tiltekið hitastig innihélt 0,20 mól af CO, 0,30 mól af vatnsgufu og 0,90 mól af H_2 í hverjum lítra. Hversu mörg mól af CO_2 voru í jafnvægisblöndunni?

(b) Við sama hitastig var meira H_2 bætt við kerfið og hluti vatnsgufunnar fjarlægður með þurrkun. Þar með komst á nýtt jafnvægi þar sem blandan innihélt 0,40 mól af CO, 0,30 mól af vatnsgufu og 1,2 mól af H_2 í hverjum lítra. Hversu mörg mól af CO_2 voru í nýju jafnvægisblöndunni? Berðu þetta saman við magnið í lið (a) og ræddu hvort seinna gildið sé raunhæft. Útskýrðu hvernig það er mögulegt að styrkur vatnsgufu sé sá sami í báðum jafnvægislausnunum þrátt fyrir að hluti gufunnar hafi verið fjarlægður áður en seinna jafnvægið komst á.

85. Antímonpentaklóríð brotnar niður samkvæmt þessari efnajöfnu:

$$SbCl_5(g) \rightleftharpoons SbCl_3(g) + Cl_2(g)$$

Jafnvægisblanda í 5,00 L flösku við 448 °C inniheldur 3,85 g af $SbCl_5$, 9,14 g af $SbCl_3$ og 2,84 g af Cl_2. Hversu mörg grömm af hverju efni munu finnast ef blöndunni er fært yfir í 2,00 L flösku við sama hitastig?

86. Skoðum jafnvægið

$$4\,NO_2(g) + 6\,H_2O(g) \rightleftharpoons 4\,NH_3(g) + 7\,O_2(g)$$

(a) Hver er stæðan fyrir jafnvægisfasta (K_c) efnahvarfsins?

(b) Hvernig þarf styrkur NH_3 að breytast til að ná jafnvægi ef hvarfkvótinn er minni en jafnvægisfastinn?

(c) Ef efnahvarfið væri í jafnvægi, hvernig myndi aukið rúmmál hvarfílátsins hafa áhrif á þrýsting NO_2?

(d) Ef þrýstingsbreyting NO_2 er 28 torr þegar blanda lofttegundanna fjögurra nær jafnvægi, hversu mikið breytist þá þrýstingur O_2?

87. Binding súrefnis við blóðrauða (Hb), sem myndar súrefnisblóðrauða (HbO_2), stjórnast að hluta til af styrk H_3O^+ og uppleysts CO_2 í blóðinu. Þótt jafnvægið sé flókið má draga það saman á þessa leið:

$$HbO_2(aq) + H_3O^+(aq) + CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2\text{–}Hb\text{–}H^+ + O_2(g) + H_2O(l)$$

(a) Skrifaðu stæðuna fyrir jafnvægisfastann fyrir þetta efnahvarf.

(b) Útskýrðu hvers vegna myndun mjólkursýru og CO_2 í vöðva við áreynslu örvar losun O_2 úr súrefnisblóðrauða í blóðinu sem streymir um vöðvann.

88. Fljótandi N_2O_3 er dökkblár við lágt hitastig. Liturinn dofnar hins vegar og verður grænleitur við hærra hitastig þegar efnasambandið sundrast í NO og NO_2. Við 25 °C hefur gildið K_p = 1,91 verið ákvarðað fyrir þetta niðurbrot. Ef 0,236 mól af N_2O_3 eru sett í 1,52 L ílát við 25 °C, reiknaðu þá hlutþrýsting N_2O_3 (g), NO_2 (g) og NO(g) við jafnvægi.

89. Í 1,00 L íláti við 400 °C eru eftirfarandi jafnvægisstyrkir: N_2, 1,00 M; H_2, 0,50 M; og NH_3, 0,25 M. Hversu mörg mól af vetni þarf að fjarlægja úr ílátinu til að auka styrk köfnunarefnis í 1,1 M? Jafnvægishvarfið er N_2 (g) + 3 H_2 (g) ⇌ 2 NH_3 (g)

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$$

14. KAFLI

Sýru-basa jafnvægi



Mynd 14.1 Jarðföll eins og þetta myndast vegna efnahvarfa milli súrs grunnvatns og basískra bergmyndana, til dæmis kalksteins. (heimild: breytt verk eftir Emil Kehnel)

Yfirlit kaflans

- 14.1 Brønsted-Lowry sýrur og basar
- 14.2 pH og pOH
- 14.3 Hlutfallslegur styrkur sýra og basa
- 14.4 Vatnsrof salta
- 14.5 Fjölróteinda sýrur
- 14.6 Stuðpúðar
- 14.7 Sýru-basa títranir

Inngangur

Fljótandi vatn er lífsnauðsynlegt á jörðinni og efnafræði einkennandi jóna vatns, H^+ og OH^-, kemur víða við sögu í náttúru og samfélagi. Eins og fjallað var um í öðrum kafla bókarinnar felur efnafræði sýra og basa í sér flutning róteinda frá gjöfum (sýrum) til þega (basa). Þessi róteindaflutningshvörf eru afturkræf og jafnvægin sem myndast í sýru-basa-kerfum eru

mikilvægur þáttur í fyrirbærum sem spanna allt frá myndun jarðfalla (mynd 14.1) til súrefnisflutnings í mannslíkamanum. Í þessum kafla verður efnafræði sýra og basa skoðuð nánar, með áherslu á jafnvægisþætti þessa mikilvæga flokks efnahvarfa.

14.1 Brønsted-Lowry sýrur og basar

NÁMSMARKMIÐ

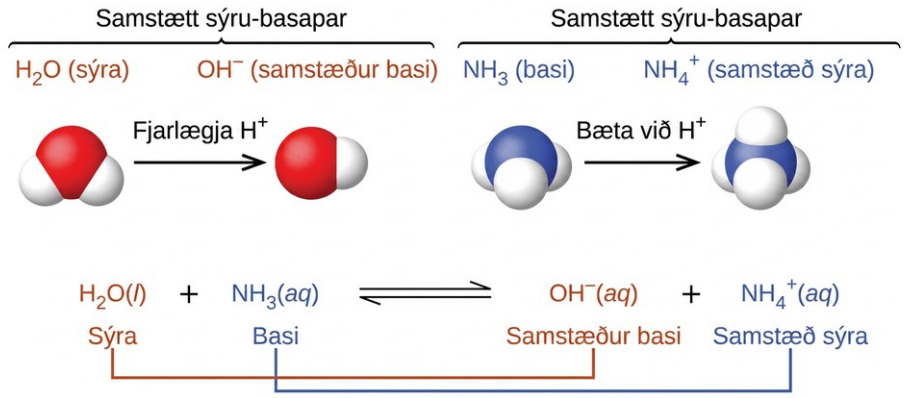
Að loknum þessum hluta getur þú:

- greina sýrur, basa og samstæð sýru-basapör samkvæmt skilgreiningu Brønsted-Lowry
- skrifa efnajöfnur fyrir jónunarhvörf sýru og basa
- nota jónafeldi vatns til að reikna út styrk oxóníum- og hýdroxíðjóna
- lýsa sýru-basahegðun amfíprótónskra efna

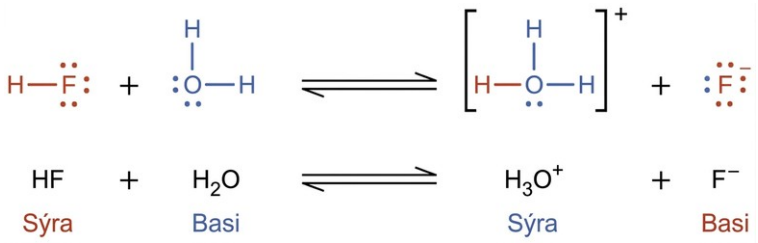
Sýru-basahvörf hafa verið rannsökuð lengi. Árið 1680 lýsti Robert Boyle eiginleikum sýrulausna, meðal annars því að þær geta leyst upp mörg efni, breytt lit ákveðinna náttúrulegra litarefna og misst þessa eiginleika eftir snertingu við alkalílausnir (basalausnir). Á átjándu öld var ljóst að sýrur hafa súrt bragð, hvarfast við kalkstein og losa gastegund (sem nú er þekkt sem CO_2) og hvarfast við alkalíefni og mynda hlutlaus efni. Árið 1815 lagði Humphry Davy mikið af mörkum til nútímaskilnings á sýrum og bösum með því að sýna fram á að vetni er nauðsynlegur hluti sýra. Um svipað leyti komst Joseph Louis Gay-Lussac að þeirri niðurstöðu að sýrur séu efni sem geta hlutleyst basa og að aðeins sé hægt að skilgreina þessa tvo efnaflokka út frá hvorum öðrum. Mikilvægi vetnis var undirstrikað á ný árið 1884 þegar Svante Arrhenius skilgreindi sýru sem efnasamband sem leysist upp í vatni og gefur af sér vetniskatjónir (sem nú eru taldar vera oxóníumjónir) og basa sem efnasamband sem leysist upp í vatni og gefur af sér hýdroxíðanjónir.

Johannes Brønsted og Thomas Lowry lögðu til almennari lýsingu árið 1923 þar sem sýrur og basar voru skilgreind út frá flutningi vetnisjóna, H^+. (Athugið að þessar vetnisjónir eru oft einfaldlega kallaðar róteindir, þar sem sú öreind er eini hluti katjóna sem myndast úr algengustu samsætu vetnis, ^1H.) Efnasamband sem gefur öðru efnasambandi róteind kallast Brønsted-Lowry-sýra og efnasamband sem þiggur róteind kallast Brønsted-Lowry-basi. Sýru-basahvarf er því flutningur róteindar frá gjafa (sýru) til þega (basa).

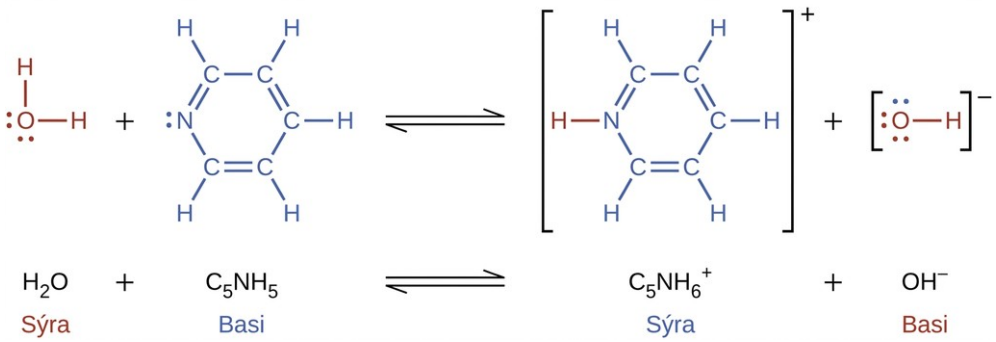
Hugtakið um samstæð sýru-basa-pör er gagnlegt við lýsingu á Brønsted-Lowry-sýru-basahvörfum (og einnig öðrum afturkræfum hvörfum). Þegar sýra gefur H^+ kallast efnategundin sem eftir verður samstæður basi sýrunnar, vegna þess að hún hvarfast sem róteindaþegi í bakhvarfinu. Á sama hátt breytist basi í samstæða sýru sína þegar hann þiggur H^+. Hvarfið milli vatns og ammoníaks sýnir þessa hugmynd. Í framhvarfinu verkar vatn sem sýra með því að gefa ammoníaki róteind og verður þá að hýdroxíðjóni, OH^-, samstæðum basa vatns. Ammoníak verkar sem basi þegar það þiggur þessa róteind og verður að ammóníumjóni, NH_4^+, samstæðri sýru ammoníaks. Í bakhvarfinu verkar hýdroxíðjón sem basi með því að þiggja róteind frá ammóníumjóni, sem verkar sem sýra.NH_4^+,



Hvarf Brønsted-Lowry-sýru við vatn kallast sýrujónun. Þegar vetnisflúoríð leysist til dæmis upp í vatni og jónast flytjast róteindir frá vetnisflúoríðsameindum til vatnssameinda og oxóníumjónir og flúoríðjónir myndast:



Basajónun efnategundar á sér stað þegar hún þiggur róteindir frá vatnssameindum. Í dæminu hér að neðan gangast pýridínsameindir, C_5H_5N, undir basajónun þegar þær leysast upp í vatni og hýdroxíðjónir og pýridíníumjónir myndast:



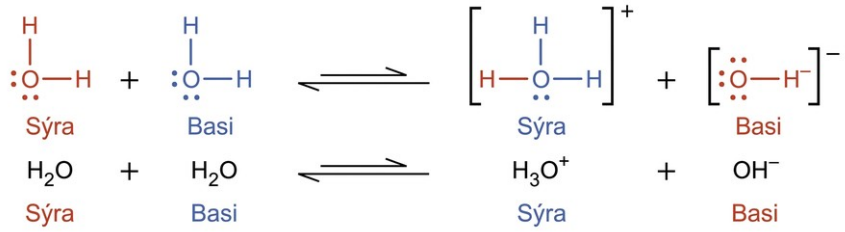
Fyrri jónunarhvörf benda til þess að vatn geti verkað bæði sem basi (eins og í hvarfi þess við vetnisflúoríð) og sýra (eins og í hvarfi þess við ammoníak). Efnategundir sem geta bæði gefið og þegið róteindir kallast amfíprótónskar, eða almennt tvíhegða, hugtak sem einnig má nota um sýrur og basa samkvæmt öðrum skilgreiningum en Brønsted-Lowry-skilgreiningunni. Jöfnurnar hér að neðan sýna tvö möguleg sýru-basahvörf fyrir tvær amfíprótónskar efnategundir, bíkarbónatjón og vatn:

$$HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CO_3^{2-}(aq) + H_3O^+(aq)$$

$$HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq) + OH^-(aq)$$

Fyrri jafnan sýnir hvarf bíkarbónats sem sýru við vatn sem basa, en sú síðari sýnir hvarf bíkarbónats sem basa við vatn sem sýru. Þegar bíkarbónati er bætt í vatn myndast bæði þessi jafnvægi samtímis og hægt er að ákvarða samsetningu lausnarinnar með viðeigandi jafnvægisútreikningum, eins og lýst er síðar í þessum kafla.

Í vökvaformi geta sameindir amfíprótónsks efnis hvarfast hver við aðra, eins og sýnt er fyrir vatn í jöfnunum hér að neðan:



Ferlið þar sem sams konar sameindir hvarfast og mynda jónir kallast sjálfjónun. Fljótandi vatn sjálfjónast í mjög litlum mæli; við 25 °C eru um það bil tvær af hverjum milljarði vatnssameinda jónaðar. Umfang sjálfjónunar vatns endurspeglast í gildi jafnvægisfasta þess, jónafeldisfasta vatns, K_w:

$$H_2O(l) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq) \quad K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

Hin væga jónun hreins vatns endurspeglast í lágu gildi jafnvægisfastans; við 25 °C hefur K_w gildið 1,0 × 10^{-14}. Ferlið er innvermið og því eykst umfang jónunar og styrkur oxóníumjóna og hýdroxíðjóna með hitastigi. Til dæmis er K_w um 5,6 × 10^{-13} við 100 °C, sem er um það bil 50 sinnum stærra en gildið við 25 °C.

×

×

DÆMI 14.1

Jónastyrkur í hreinu vatni

Hver er styrkur oxóníumjóna og hýdroxíðjóna í hreinu vatni við 25 °C?

Lausn

Sjálfjónun vatns gefur af sér jafn margar oxóníum- og hýdroxíðjónir. Þess vegna gildir í hreinu vatni að [H3O+] = [OH−] = x. Við 25 °C:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = (x)(x) = x^2 = 1.0 \times 10^{-14}$$

So:

$$x = [H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{1.0 \times 10^{-14}} = 1.0 \times 10^{-7}\ M$$

Styrkur oxóníumjóna og hýdroxíðjóna er sá sami, 1,0 × 10^{-7} M.×

Prófaðu þig

Jónafeldi vatns við 80 °C er 2,4 × 10⁻¹³. Hver er styrkur oxóníum- og hýdroxíðjóna í hreinu vatni við 80 °C?×

SVAR:

$[H_3O^+] = [OH^-] = 4.9 \times 10^{-7}\,M$

DÆMI 14.2

Öfuga sambandið milli $[H_3O^+]$ og $[OH^-]$

Lausn sýru í vatni hefur oxóníumjónastyrkinn 2,0 × 10⁻⁶ M. Hver er styrkur hýdroxíðjóna við 25 °C?×

Lausn

Notaðu gildi jónafeldisfastans fyrir vatn við 25 °C

$$2\,H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq)\quad K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

til að reikna út jafnvægisstyrkinn sem vantar.

Umröðun Kw-stæðunnar sýnir að [OH−] er í öfugu hlutfalli við [H3O+]:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{2.0 \times 10^{-6}} = 5.0 \times 10^{-9}$$

Í samanburði við hreint vatn hefur sýrulausn hærri styrk oxóníumjóna (vegna jónunar sýrunnar) og hlutfallslega lægri styrk hýdroxíðjóna. Þetta má skýra með lögmáli Le Châteliers sem hliðrun til vinstri í sjálfjónunarjafnvægi vatns vegna röskunar af völdum aukins styrks oxóníumjóna.

Ef jónastyrkjunum er stungið inn í K_w-stæðuna staðfestir það útreikninginn og gefur vænta gildið:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = (2.0 \times 10^{-6})(5.0 \times 10^{-9}) = 1.0 \times 10^{-14}$$

Prófaðu þig

Hver er styrkur oxóníumjóna í vatnslausn þar sem styrkur hýdroxíðjóna er 0,001 M við 25 °C?

SVAR:

$[H_3O^+] = 1 \times 10^{-11}\,M$

DÆMI 14.3

Að tákna sýru- og basahegðun tvíhegðs efnis

Skrifaðu aðskildar jöfnur sem sýna hvarf HSO_3^-:

(a) as an acid with OH^-

(b) sem basa við HI

Lausn

(a) $HSO_3^-(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons SO_3^{2-}(aq) + H_2O(l)$

(b) $HSO_3^-(aq) + HI(aq) \rightleftharpoons H_2SO_3(aq) + I^-(aq)$

Prófaðu þig

Skrifaðu aðskildar jöfnur sem sýna hvarf HSO_3^-:

(a) sem basa við HBr

(b) as an acid with OH^-

SVAR:

(a) $H_2PO_4^-(aq) + HBr(aq) \rightleftharpoons H_3PO_4(aq) + Br^-(aq)$; (b)

$$H_2PO_4^-(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons HPO_4^{2-}(aq) + H_2O(l)$$

14.2 pH og pOH

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum hluta getur þú:

- útskýra hvernig vatnslausnir eru flokkaðar sem súrar, basískar eða hlutlausar
- tjá styrk oxóníum- og hýdroxíðjóna á pH- og pOH-kvörðum
- reikna tengsl milli pH og pOH

Eins og áður hefur komið fram eru oxóníum- og hýdroxíðjónir til staðar bæði í hreinu vatni og í öllum vatnslausnum. Styrkur þeirra er í öfugu hlutfalli hvor við annan, eins og jónafeldisfasti vatns, K_w, segir til um. Styrkur þessara jóna í lausn ræður oft miklu um eiginleika lausnarinnar og efnafræðilega hegðun annarra uppleystra efna í henni. Því hefur verið þróaður sérstakur orðaforði til að lýsa þessum styrkjum með afstæðum hætti. Lausn er hlutlaus ef hún inniheldur jafnan styrk oxóníum- og hýdroxíðjóna; súr ef hún inniheldur meiri styrk oxóníumjóna en hýdroxíðjóna; og basísk ef hún inniheldur minni styrk oxóníumjóna en hýdroxíðjóna.

Algeng leið til að tjá stærðir sem geta spannað margar stærðargráður er að nota lograkvarða. Einn slíkur kvarði, sem er mikið notaður fyrir efnastyrk og jafnvægisfasta,

byggist á p-fallinu. Það er skilgreint eins og hér er sýnt, þar sem X er stærðin sem um ræðir og log er logri með grunntöluna 10:

$$\mathrm{pX} = -\log \mathrm{X}$$

pH-gildi lausnar, sýrustigið, er því skilgreint eins og hér er sýnt, þar sem [H3O+] er mólstyrkur oxóníumjóna í lausninni:

$$\mathrm{pH} = -\log[\mathrm{H_3O^+}]$$

Ef þessari jöfnu er umraðað til að einangra mólstyrk oxóníumjóna fæst jafngild staða:

$$[\mathrm{H_3O^+}] = 10^{-\mathrm{pH}}$$

Á sama hátt má tákna mólstyrk hýdroxíðjóna með p-falli, pOH:

$$\mathrm{pOH} = -\log[\mathrm{OH^-}]$$

or

$$\left[\mathrm{OH^-}\right] = 10^{-\mathrm{pOH}}$$

Að lokum er auðvelt að leiða sambandið milli þessara tveggja jónastyrkja, þegar þeir eru táknaðir sem p-föll, út frá K_w-stæðunni:

$$K_\mathrm{w} = [\mathrm{H_3O^+}]\left[\mathrm{OH^-}\right]$$

$$-\log K_\mathrm{w} = -\log\left([\mathrm{H_3O^+}]\left[\mathrm{OH^-}\right]\right) = -\log[\mathrm{H_3O^+}] + -\log[\mathrm{OH^-}]$$

$$\mathrm{p}K_\mathrm{w} = \mathrm{pH} + \mathrm{pOH}$$

Við 25 °C er gildi Kw 1,0 10−14 og því:×

$$14.00 = \mathrm{pH} + \mathrm{pOH}$$

Eins og sýnt var í Dæmi 14.1 er mólstyrkur oxóníumjóna í hreinu vatni (eða hvaða hlutlausu lausn sem er) 1,0 × 10−7 M við 25 °C. pH og pOH hlutlausrar lausnar við þetta hitastig eru því:×

$$\mathrm{pH} = -\log[\mathrm{H_3O^+}] = -\log\left(1.0 \times 10^{-7}\right) = 7.00$$

$$\mathrm{pOH} = -\log[\mathrm{OH^-}] = -\log\left(1.0 \times 10^{-7}\right) = 7.00$$

Við þetta hitastig eru súrar lausnir þær sem hafa mólstyrk oxóníumjóna meiri en 1,0 × 10−7 M og mólstyrk hýdroxíðjóna minni en 1,0 × 10−7 M (sem samsvarar pH-gildum undir 7,00 og pOH-gildum yfir 7,00). Basískar lausnir hafa mólstyrk oxóníumjóna minni en 1,0 × 10−7 M og mólstyrk hýdroxíðjóna meiri en 1,0 × 10−7 M (sem samsvarar pH-gildum yfir 7,00 og pOH-gildum undir 7,00).

×

×

×

×

Þar sem sjálfjónunarfastinn K_w er háður hitastigi verða tengsl pH-gilda við flokkunina súr, hlutlaus og basísk önnur við hitastig sem víkja frá 25 °C. Til dæmis sýndi æfingin „Prófaðu þig“ sem fylgdi Dæmi 14.1 að mólstyrkur oxóníumjóna í hreinu vatni við 80 °C er $4{,}9 \times 10^{-7}$ M, sem samsvarar pH- og pOH-gildunum:×

$$\mathrm{pH} = -\log[\mathrm{H_3O^+}] = -\log\left(4.9 \times 10^{-7}\right) = 6.31$$

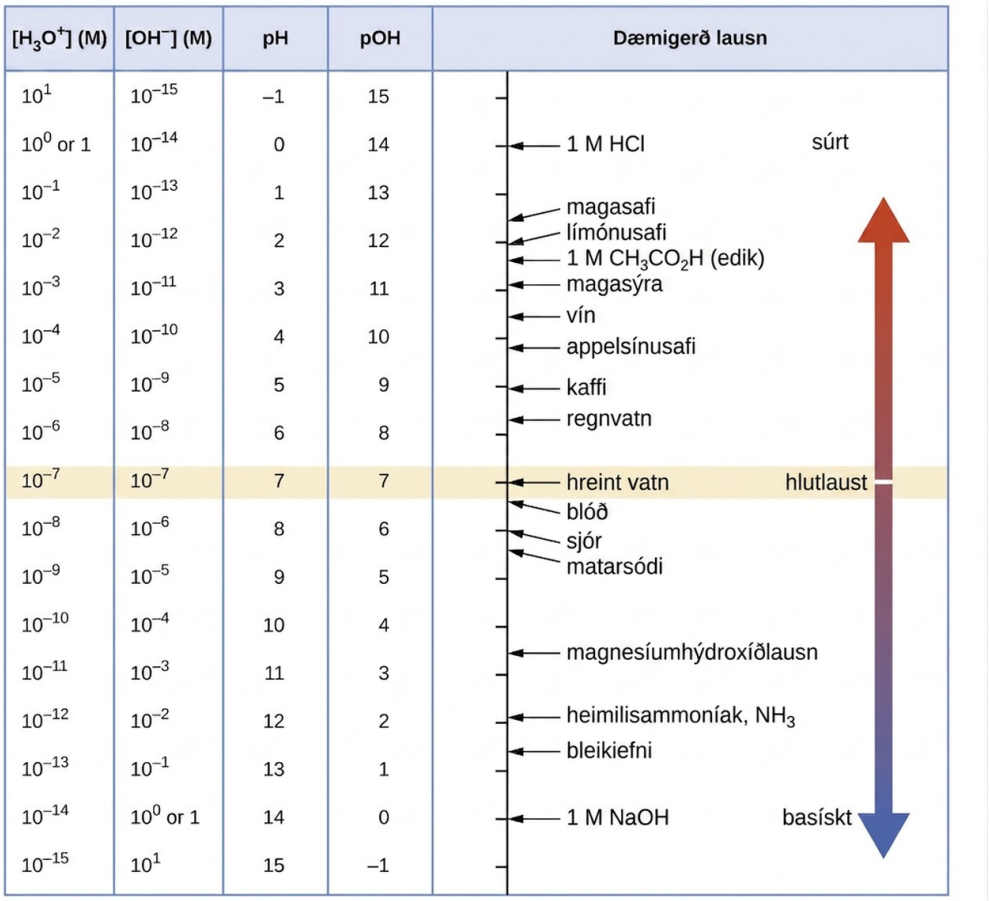
$$\mathrm{pOH} = -\log[\mathrm{OH^-}] = -\log\left(4.9 \times 10^{-7}\right) = 6.31$$

Við þetta hitastig hafa hlutlausar lausnir því pH = pOH = 6,31, súrar lausnir hafa pH lægra en 6,31 og pOH hærra en 6,31, en basískar lausnir hafa pH hærra en 6,31 og pOH lægra en 6,31. Þessi aðgreining getur skipt máli þegar rannsökuð eru ferli sem eiga sér stað við önnur hitastig, til dæmis ensímhvörf í jafnheitum lífverum við um 36-40 °C. Nema annað sé tekið fram er gert ráð fyrir að pH-gildi miðist við 25 °C (Tafla 14.1).
Samantekt á tengslum fyrir súrar, basískar og hlutlausar lausnir

Tafla 14.1

Flokkun	Hlutfallslegur jónastyrkur	pH at 25 °C
súr	$[H_3O^+] > [OH^-]$	pH < 7
hlutlaus	$[H_3O^+] = [OH^-]$	pH = 7
basísk	$[H_3O^+] < [OH^-]$	pH > 7

Mynd 14.2 sýnir sambandið milli [H3O+], [OH−], pH og pOH fyrir lausnir sem flokkast sem súrar, basískar og hlutlausar.



pH- og pOH-kvarðarnir sýna styrk H_3O^+ og OH^-. Hér eru sýnd pH- og pOH-gildi nokkurra algengra efna við 25 °C.

DÆMI 14.4

Calculation of pH from $[H_3O^+]$

Hvert er pH-gildi magasýru, HCl-lausnar með oxóníumjónastyrkinn $1{,}2 \times 10^{-3}$ M?×

Lausn

$$\text{pH} = -\log\left[\text{H}_3\text{O}^+\right]$$

$$= -\log\left(1.2 \times 10^{-3}\right)$$

$$= -\left(-2.92\right) = 2.92$$

(Notkun logaritma er útskýrð í viðauka B. Þegar tekinn er logaritmi af gildi skal halda jafn mörgum aukastöfum í niðurstöðunni og fjöldi markverðra tölustafa í gildinu.)

Prófaðu þig

Vatn sem kemst í snertingu við loft inniheldur kolsýru, H_2CO_3, vegna hvarfs koltvíoxíðs við vatn:

$$CO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$$

Loftmettað vatn hefur oxóníumjónastyrk, af völdum uppleysts CO_2, sem er $2{,}0 \times 10^{-6}$ M, um það bil 20 sinnum meiri en í hreinu vatni. Reiknaðu pH-gildi lausnarinnar við 25 °C.×

SVAR:

5.70

DÆMI 14.5

Útreikningur á oxóníumjónastyrk út frá pH-gildi

Reiknaðu oxóníumjónastyrk blóðs sem hefur pH-gildið 7,3.

Lausn

$$\text{pH} = -\log[H_3O^+] = 7.3$$

$$\log[H_3O^+] = -7.3$$

$$[H_3O^+] = 10^{-7.3} \text{ or } [H_3O^+] = \text{antilog of } -7.3$$

$$[H_3O^+] = 5 \times 10^{-8} M$$

(Á reiknivél skal taka andlogra, eða „öfugan“ logra, af −7,3, eða reikna 10^(−7,3).)

Prófaðu þig

Reiknaðu styrk oxóníumjóna í lausn með pH-gildið −1,07.

SVAR:

12 M

HVERNIG VÍSINDAGREINAR TENGJAST

Umhverfisfræði

Venjulegt regnvatn hefur pH-gildi á bilinu 5 til 6 vegna uppleysts CO_2 sem myndar kolsýru:

$$H_2O(l) + CO_2(g) \rightarrow H_2CO_3(aq)$$

$$H_2CO_3(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + HCO_3^-(aq)$$

Súrt regn er regnvatn með pH-gildi undir 5. Það stafar af því að ýmis oxíð málmleysingja, þar á meðal CO_2, SO_2, SO_3, NO og NO_2, leysast upp í vatninu og hvarfast við það. Þannig myndast ekki aðeins kolsýra heldur einnig brennisteinssýra og saltpéturssýra. Hér má sjá myndun og síðari jónun brennisteinssýru:

$$H_2O(l) + SO_3(g) \rightarrow H_2SO_4(aq)$$

$$H_2SO_4(aq) \rightarrow H^+(aq) + HSO_4^-(aq)$$

Koltvíoxíð er náttúrulega til staðar í andrúmsloftinu þar sem flestar lífverur mynda það sem úrgangsefni við efnaskipti. Koltvíoxíð myndast einnig þegar eldar losa kolefni sem geymt er í gróðri eða jarðefnaeldsneyti. Brennisteinsþríoxíð í andrúmsloftinu myndast náttúrulega við eldvirkni, en það kemur einnig frá bruna jarðefnaeldsneytis sem inniheldur snefilmagn af brennisteini og frá ristun málmsúlfíðgrýtis í málmvinnslu. Köfnunarefnisoxíð myndast í brunahreyflum þar sem hátt hitastig gerir köfnunarefni og súrefni í lofti kleift að hvarfast.

Súrt regn er sérstakt vandamál á iðnaðarsvæðum þar sem afurðum bruna og málmvinnslu er sleppt út í andrúmsloftið án þess að brennisteins- og köfnunarefnisoxíð séu fjarlægð. Í Norður-Ameríku og Evrópu fram á níunda áratug 20. aldar olli það eyðingu skóga og ferskvatnsvatna, þegar sýrustig regnsins drap tré, skemmdi jarðveg og gerði vötn óbyggileg flestum tegundum nema þeim sem þola súrt umhverfi best. Súrt regn tærir einnig styttur og framhliðar bygginga úr marmara og kalksteini (Mynd 14.3). Reglugerðir sem takmarka magn brennisteins- og köfnunarefnisoxíða sem sleppt er út í andrúmsloftið frá iðnaði og farartækjum hafa dregið úr alvarleika tjóns af völdum súrs regns bæði í Norður-Ameríku og Evrópu.

Frekari upplýsingar um súrt regn má finna á vef Umhverfisverndarstofnunar Bandaríkjanna (EPA).



Mynd 14.3 (a) Súrt regn gerir tré viðkvæmari fyrir þurrkum og skordýraplágum og skolar næringarefnum úr jarðvegi. (b) Það tærir einnig styttur sem höggnar eru úr marmara eða kalksteini. (mynd a: breytt verk eftir Chris M Morris; mynd b: breytt verk eftir „Eden, Janine and Jim“/Flickr)

DÆMI 14.6

Útreikningur á pOH

Hver eru pOH og pH í 0,0125 M lausn af kalíumhýdroxíði, KOH?

Lausn

Styrkur oxóníumjóna í ediki er um það bil 4×10^{-3} M. Hver eru samsvarandi gildi pOH og pH?

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log 0.0125$$

$$= -(-1.903) = 1.903$$

Finna má pH út frá pOH:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.00$$

$$\text{pH} = 14.00 - \text{pOH} = 14.00 - 1.903 = 12.10$$

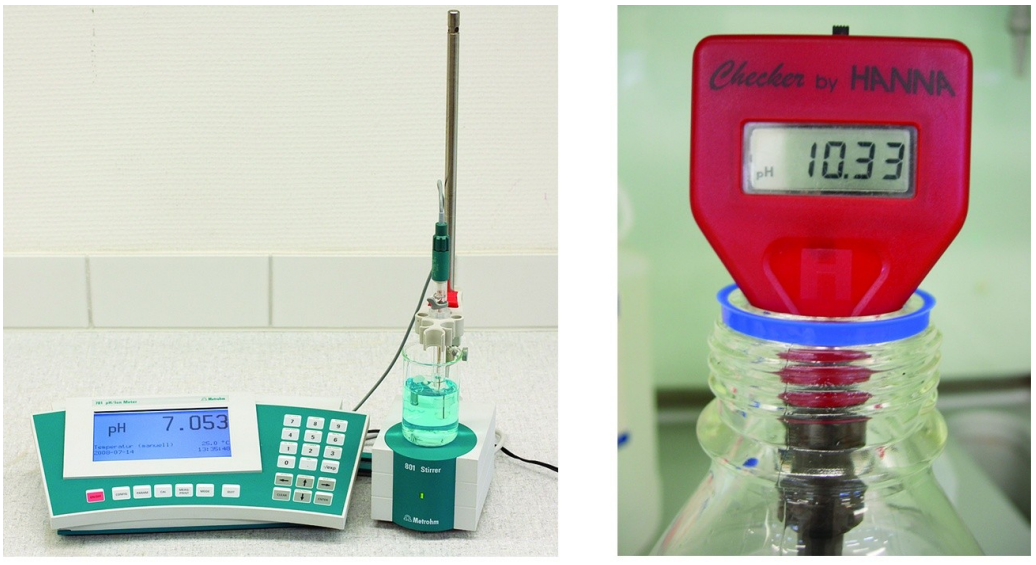
Prófaðu þig

Styrkur oxóníumjóna í ediki er um það bil 4×10^{-3} M. Hver eru samsvarandi gildi pOH og pH?×

SVAR:

pOH = 11.6, pH = 2.4

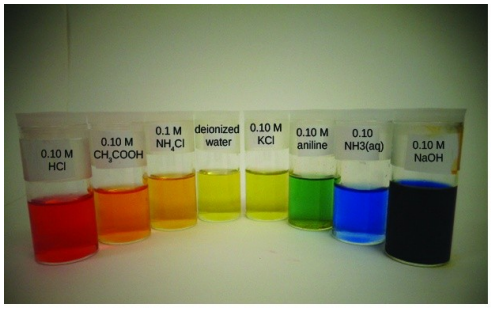
Sýrustig lausnar er venjulega metið með tilraunum með því að mæla pH-gildi hennar. pOH-gildi lausnar er yfirleitt ekki mælt, þar sem auðvelt er að reikna það út frá pH-gildi sem ákvarðað er með tilraunum. Hægt er að mæla pH-gildi lausnar beint með pH-mæli (Mynd 14.4).



(a) (b)

Mynd 14.4 (a) Nákvæmur rannsóknarstofu-pH-mælir getur haft upplausn upp á 0,001 pH-einingar og nákvæmni ±0,002 pH-einingar og kostað meira en 1.000 dali. (b) Færanlegur pH-mælir hefur minni upplausn (0,01 pH-eining), minni nákvæmni (±0,2 pH-einingar) og mun lægra verð. (mynd b: breyting á verki eftir Jacopo Werther)

Einnig er hægt að meta pH-gildi lausnar sjónrænt með lituðum litvísum (Mynd 14.5). Sýru-basajafnvægin sem gera kleift að nota þessi litvísilitarefni til pH-mælinga eru útskýrð síðar í þessum kafla.



(a)



(b)

Mynd 14.5 (a) Lausn sem inniheldur litablöndu, sem kallast algildislitvísir, tekur á sig mismunandi liti eftir pH-gildi sínu. (b) Handhægir prófunarstrimlar, pH-pappír, innihalda litvísilitarefni sem breyta lit eftir pH við snertingu við vatnslausnir. (mynd: breyting á verki eftir Sahar Atwa)

14.3 Hlutfallslegur styrkur sýra og basa

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum hluta getur þú:

- meta hlutfallslegan styrk sýra og basa út frá jónunarföstum þeirra
- útskýra tilhneigingar í styrk sýra og basa með hliðsjón af sameindabyggingu
- framkvæma jafnvægisútreikninga fyrir dauf sýru-basa-kerfi

Jónunarfastar sýra og basa

Hlutfallslegur styrkur sýru eða basa ræðst af því hve miklu leyti efnið jónast þegar það er leyst upp í vatni. Ef jónunin gengur nánast til fulls kallast sýran eða basinn rammur. Ef tiltölulega lítil jónun á sér stað er sýran eða basinn daufur. Eins og fram kemur í því sem eftir er af kaflanum eru mun fleiri daufar sýrur og daufir basar til en rammar sýrur og rammir basar. Algengustu römmu sýrurnar og basarnir eru taldir upp á Mynd 14.6.

6 rammar sýrur		6 rammir basar	
$HClO_4$	perklórsýra	LiOH	litíumhýdroxíð
HCl	saltsýra	NaOH	natríumhýdroxíð
HBr	vetnisbrómíðsýra	KOH	kalíumhýdroxíð
HI	vetnisjoðíðsýra	$Ca(OH)_2$	kalsíumhýdroxíð
HNO_3	saltpéturssýra	$Sr(OH)_2$	strontíumhýdroxíð
H_2SO_4	brennisteinssýra	$Ba(OH)_2$	baríumhýdroxíð

Mynd 14.6 Hér eru taldar upp nokkrar af algengustu römmu sýrunum og bösunum.

Hægt er að magngreina hlutfallslegan styrk sýra með því að mæla jafnvægisfasta þeirra í vatnslausnum. Í lausnum með sama styrk jónast römmar sýrur í meira mæli og gefa því hærri styrk oxóníumjóna en daufari sýrur. Jafnvægisfasti sýru kallast sýrujónunarfasti, K_a. Fyrir hvarf sýrunnar HA:

$$\mathrm{HA}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{H_3O^+}(aq) + \mathrm{A^-}(aq),$$

er sýrujónunarfastinn ritaður

$$K_\mathrm{a} = \frac{[\mathrm{H_3O^+}][\mathrm{A^-}]}{[\mathrm{HA}]}$$

þar sem styrkirnir eru jafnvægisstyrkir. Þótt vatn sé hvarfefni í hvarfinu er það einnig leysirinn og því er [H2O] ekki tekið með í jöfnunni. Því stærri sem K_a sýru er, þeim mun meiri er styrkur H3O+ og A− miðað við styrk ójónuðu sýrunnar, HA, í jafnvægisblöndu, og þeim mun rammari er sýran. Sýra flokkast sem römm þegar hún jónast að fullu; þá er styrkur HA núll og sýrujónunarfastinn er ómælanlega stór (K_a ≈ ∞). Sýrur sem jónast að hluta kallast daufar og hægt er að mæla sýrujónunarfasta þeirra með tilraunum. Tafla yfir jónunarfasta fyrir daufar sýrur er í viðauka H.H_3O^+

Til að skýra þessa hugmynd eru þrjár sýrujónunarjöfnur og K_a-gildi sýnd hér að neðan. Jónunarfastarnir stækka frá fyrstu til síðustu jöfnunnar sem talin er upp, sem gefur til kynna að hlutfallslegur sýrustyrkur eykst í röðinni CH3CO2H < HNO2 < HSO4−:HSO_4^-:

$$\mathrm{CH_3\,CO_2H}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{H_3O^+}(aq) + \mathrm{CH_3\,CO_2^-}(aq) \quad K_\mathrm{a} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\mathrm{HNO_2}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{H_3O^+}(aq) + \mathrm{NO_2^-}(aq) \quad K_\mathrm{a} = 4.6 \times 10^{-4}$$

$$\mathrm{HSO_4^-}(aq) + \mathrm{H_2O}(aq) \rightleftharpoons \mathrm{H_3O^+}(aq) + \mathrm{SO_4^{2-}}(aq) \quad K_\mathrm{a} = 1.2 \times 10^{-2}$$

Annar mælikvarði á styrk sýru er prósentujónun hennar. Prósentujónun daufrar sýru er skilgreind út frá samsetningu jafnvægisblöndu:

$$\%\ \text{ionization} = \frac{[H_3O^+]_{eq}}{[HA]_0} \times 100$$

þar sem teljarinn jafngildir styrk samstæðs basa sýrunnar (samkvæmt efnamagnfræði, $[A^-] = [H_3O^+]$). Ólíkt K_a gildinu er prósentujónun daufrar sýru breytileg eftir upphafsstyrk sýrunnar og minnkar venjulega eftir því sem styrkurinn eykst. Hægt er að nota jafnvægisútreikninga af því tagi sem lýst er síðar í þessum kafla til að staðfesta þessa hegðun.

DÆMI 14.7

Útreikningur á prósentujónun út frá sýrustigi (pH)

Reiknaðu prósentujónun 0,125 M lausnar af saltpéturssýrlingi (daufri sýru), með pH-gildið 2,09.

Prófaðu þig

Reiknaðu prósentujónun 0,10 M lausnar af ediksýru með pH-gildið 2,89.

$$\frac{[H_3O^+]_{eq}}{[HNO_2]_0} \times 100$$

Ef uppgefið pH-gildi er umreiknað í mólstyrk oxóníumjóna fæst

$$[H_3O^+] = 10^{-2.09} = 0.0081\ M$$

Með því að setja þetta gildi og uppgefinn upphafsstyrk sýrunnar inn í jöfnuna fyrir prósentujónun fæst

$$\frac{8.1 \times 10^{-3}}{0.125} \times 100 = 6.5\,\%$$

(Hafðu í huga að uppgefið pH-gildi, 2,09, er á logaritmakvarða og inniheldur því aðeins tvo marktæka tölustafi, sem takmarkar nákvæmni útreiknaðrar prósentujónunar.)

Prófaðu þig

Reiknaðu prósentujónun 0,10 M lausnar af ediksýru með pH-gildið 2,89.

SVAR:

1,3% jónun

TENGILL Á NÁMSEFNI

Skoðaðu hermun af römmum og daufum sýrum og bösum á sameindastigi.

Rétt eins og hjá sýrum endurspeglast hlutfallslegur styrkur basa í stærð jónunarfastans (K_b) í vatnslausnum. Í lausnum með sama styrk jónast römmari basar meira og gefa því af sér

meiri styrk hýdroxíðjóna en daufari basar. Sterkari basi hefur stærri jónunarfasta en daufari basi. Fyrir hvarf basans B gildir:

$$\mathrm{B}(aq)+\mathrm{H_2O}(l)\rightleftharpoons \mathrm{HB^+}(aq)+\mathrm{OH^-}(aq),$$

er jónunarfastinn ritaður sem

$$K_\mathrm{b}=\frac{[\mathrm{HB^+}]\left[\mathrm{OH^-}\right)}{\left[\mathrm{B}\right)}$$

Ef gögnin fyrir þrjá daufa basa hér að neðan eru skoðuð sést að basastyrkurinn eykst í röðinni $NO_2^- < CH_3CO_2^- < NH_3$. $NO_2^- < CH_2CO_2^- < NH_3$.

$$\begin{aligned}
\mathrm{NO_2^-}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) &\rightleftharpoons \mathrm{HNO_2}(aq) + \mathrm{OH^-}(aq) && K_\mathrm{b} = 2.17 \times 10^{-11} \\
\mathrm{CH_3CO_2^-}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) &\rightleftharpoons \mathrm{CH_3CO_2H}(aq) + \mathrm{OH^-}(aq) && K_\mathrm{b} = 5.6 \times 10^{-10} \\
\mathrm{NH_3}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) &\rightleftharpoons \mathrm{NH_4^+}(aq) + \mathrm{OH^-}(aq) && K_\mathrm{b} = 1.8 \times 10^{-5}
\end{aligned}$$

Tafla yfir jónunarfasta daufra basa er í viðauka I. Líkt og hjá sýrum endurspeglast hlutfallslegur styrkur basa einnig í prósentujónun hans, sem reiknast þannig:

$$\%\,\text{ionization} = [\mathrm{OH^-}]_{eq} / [\mathrm{B}]_0 \times 100\,\%$$

en hún er breytileg eftir jónunarfasta basans og upphafsstyrk lausnarinnar.

Hlutfallslegur styrkur samstæðra sýru-basapara

Brønsted-Lowry-sýru-basaefnafræði snýst um flutning róteinda; því má rökrétt álykta að tengsl séu milli hlutfallslegs styrks samstæðra sýru-basapara. Styrkur sýru eða basa er magngreindur með jónunarfastanum, K_a eða K_b, sem táknar umfang jónunarhvarfs sýrunnar eða basans. Fyrir samstæða sýru-basaparið HA/A^- eru jafnvægisjöfnur jónunar og stæður jónunarfastanna eftirfarandi:

$$\mathrm{HA}(aq)+\mathrm{H_2O}(l)\rightleftharpoons \mathrm{H_3O^+}(aq)+\mathrm{A^-}(aq)\,K_\mathrm{a}=\frac{[\mathrm{H_3O^+}]\left[\mathrm{A^-}\right)}{\left[\mathrm{HA}\right)}$$

$$\mathrm{A^-}(aq)+\mathrm{H_2O}(l)\rightleftharpoons \mathrm{OH^-}(aq)+\mathrm{HA}(aq)\,K_\mathrm{b}=\frac{\left[\mathrm{HA}\right)\left[\mathrm{OH^-}\right)}{\left[\mathrm{A^-}\right)}$$

Ef þessar tvær efnajöfnur eru lagðar saman fæst jafnan fyrir sjálfjónun vatns:

$$\mathrm{HA}(aq)+\mathrm{H_2O}(l)+\mathrm{A^-}(aq)+\mathrm{H_2O}(l)\rightleftharpoons \mathrm{H_3O^+}(aq)+\mathrm{A^-}(aq)+\mathrm{OH^-}(aq)+\mathrm{HA}(aq)$$

$$2\mathrm{H_2O}(l)\rightleftharpoons \mathrm{H_3O^+}(aq)+\mathrm{OH^-}(aq)$$

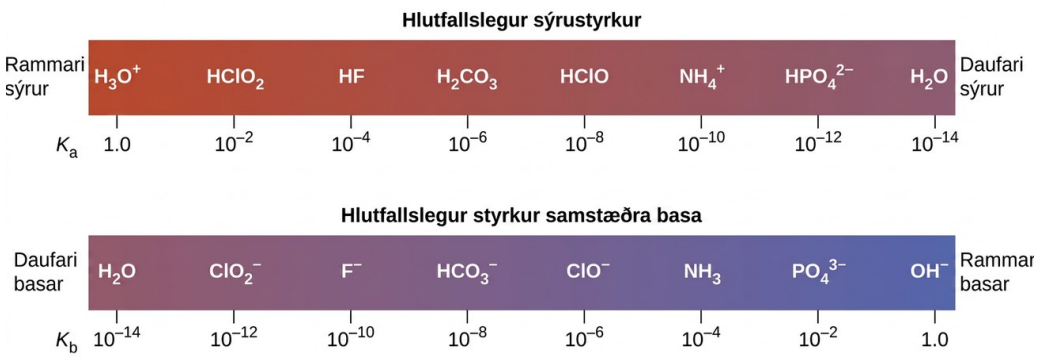
Eins og rætt er í öðrum kafla um jafnvægi er jafnvægisfasti fyrir samanlagt hvarf jafn margfeldi jafnvægisfastanna fyrir hvörfin sem lögð voru saman, og því

$$K_\mathrm{a}\times K_\mathrm{b}=\frac{[\mathrm{H_3O^+}][\mathrm{A^-}]}{[\mathrm{HA}]}\times\frac{[\mathrm{HA}]\left[\mathrm{OH^-}\right)}{\left[\mathrm{A^-}\right)}=[\mathrm{H_3O^+}]\left[\mathrm{OH^-}\right)=K_\mathrm{w}$$

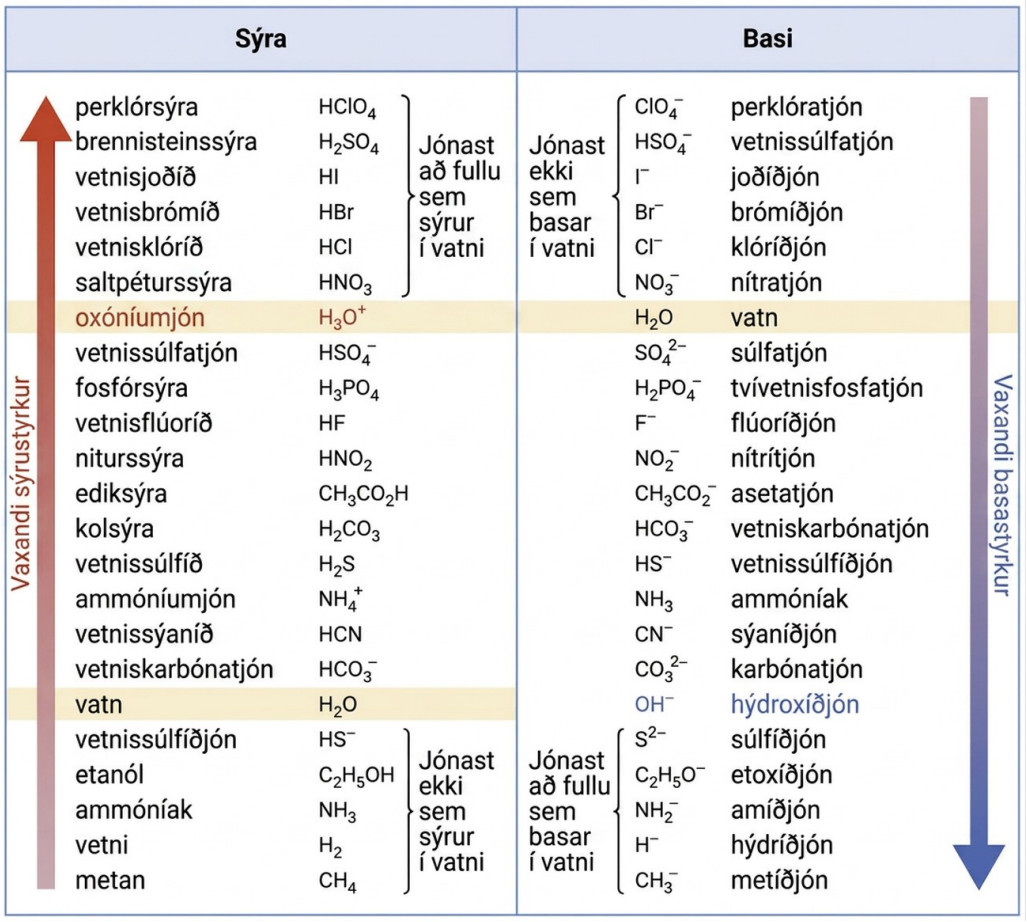
Þessi jafna lýsir sambandinu milli jónunarfasta fyrir hvaða samstætt sýru-basapar sem er, það er að segja að margfeldi þeirra er jafnt jónamargfeldi vatns, K_w. Með því að umraða þessari jöfnu kemur í ljós umhverft samband milli styrks samstæðs sýru-basapars:

$$K_a = K_w / K_b \text{ or } K_b = K_w / K_a$$

Hið umhverfa hlutfallssamband milli K_a og K_b þýðir að því römmari sem sýran eða basinn er, því daufari er samstæð hliðstæða hennar (eða hans). Mynd 14.7 sýnir þetta samband fyrir nokkur samstæð sýru-basapör.



Mynd 14.7 Sýndur er hlutfallslegur styrkur nokkurra samstæðra sýru-basapara.



Mynd 14.8 Þessi mynd sýnir styrk samstæðra sýru-basapara miðað við styrk vatns sem viðmiðunarefnis.

Upptalningin á samstæð sýru-basapörum á Mynd 14.8 er sett fram til að sýna hlutfallslegan styrk hverrar tegundar í samanburði við vatn, en færslur fyrir það eru auðkenndar í hvorum dálki töflunnar. Í sýrudálkinum eru þær tegundir sem taldar eru upp neðan við vatn daufari sýrur en vatn. Þessar tegundir jónast ekki sem sýrur í vatni; þær eru ekki Brønsted-Lowry-sýrur. Allar tegundirnar sem taldar eru upp ofan við vatn eru römmari sýrur og flytja róteindir yfir á vatn að einhverju leyti þegar þær eru leystar upp í vatnslausn til að mynda oxóníumjónir. Tegundir ofan við vatn en neðan við oxóníumjón eru daufar sýrur sem jónast

að hluta, en þær sem eru ofan við oxóníumjón eru römmar sýrur sem jónast að fullu í vatnslausn.

Ef allar þessar römmu sýrur jónast að fullu í vatni, hvers vegna gefur dálkurinn til kynna að þær séu misrömmar, þar sem saltpéturssýra er daufust og perklórsýra römmust? Taktu eftir að eina sýrutegundin sem er til staðar í vatnslausn af hvaða römmu sýru sem er, er $H_3O^+(aq)$. Þetta þýðir að oxóníumjónin er römmasta sýran sem getur verið til í vatni; sérhver römmari sýra hvarfast að fullu við vatn og myndar oxóníumjónir. Þessi takmörkun á sýrustyrk uppleystra efna í lausn kallast jöfnunarhrif. Til að mæla muninn á sýrustyrk „römmra“ sýra verður að leysa sýrurnar upp í leysi sem er minna basískt en vatn. Í slíkum leysum verða sýrurnar „daufar“ og því er hægt að ákvarða muninn á því hversu mikið þær jónast. Til dæmis eru tvíundarvetnishalíðin HCl, HBr og HI römmar sýrur í vatni en daufar sýrur í etanóli (styrkur eykst HCl < HBr < HI).

Hægri dálkurinn á Mynd 14.8 sýnir fjölda efna í röð eftir vaxandi basastyrk að ofan og niður. Ef sömu röksemdafærslu er fylgt og fyrir vinstri dálkinn, eru tegundir sem taldar eru upp ofan við vatn daufari basar og því jónast þær ekki sem basar þegar þær eru leystar upp í vatni. Tegundir sem taldar eru upp á milli vatns og samstæðs basa þess, hýdroxíðjónarinnar, eru daufir basar sem jónast að hluta. Tegundir sem taldar eru upp neðan við hýdroxíðjón eru römmir basar sem jónast að fullu í vatni og mynda hýdroxíðjónir (þ.e. þeir jafnast við hýdroxíð). Samanburður á sýru- og basadálkunum í þessari töflu styður hið gagnkvæma samband milli styrks samstæðra sýru-basapara. Til dæmis eru samstæðir basar römmu sýranna (efst í töflunni) allir af óverulegum styrk. Römm sýra hefur ómælanlega stórt K_a og því mun samstæður basi hennar hafa K_b sem er nánast núll:

$$\begin{aligned} &\text{strong acid :} && K_\text{a} \approx \infty \\ &\text{conjugate base :} && K_\text{b} = K_\text{w}/K_\text{a} = K_\text{w}/\infty \approx 0 \end{aligned}$$

Hægt er að nota svipaða nálgun til að styðja þá athugun að samstæðar sýrur römmra basa (K_b ≈ ∞) séu af óverulegum styrk (K_a ≈ 0).

DÆMI 14.8

Útreikningur á jónunarföstum fyrir samstæð sýru-basapör

Notaðu K_b fyrir nítrítjónina, NO_2^-, NO_2^-, til að reikna út K_a fyrir samstæða sýru hennar.

NO_2^-,

Prófaðu þig

K_b fyrir NO_2^- er gefið í þessum kafla sem $2{,}17 \times 10^{-11}$. Samstæð sýra NO_2^- er HNO_2; K_a fyrir HNO_2 má reikna út frá sambandinu:

$$NO_2^- \times NO_2^-$$

$$K_a \times K_b = 1.0 \times 10^{-14} = K_w$$

Solving for K_a yields

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{2.17 \times 10^{-11}} = 4.6 \times 10^{-4}$$

Hægt er að sannreyna þetta svar með því að fletta upp K_a fyrir HNO_2 í viðauka H.

Prófaðu þig

Ákvarðaðu hlutfallslegan sýrustyrk NH_4^+ og HCN með því að bera saman jónunarfastana. Jónunarfasti HCN er gefinn í viðauka H sem $4{,}9 \times 10^{-10}$. Jónunarfasti NH_4^+ er ekki skráður, en jónunarfasti samstæðs basa hennar, NH_3, er skráður sem $1{,}8 \times 10^{-5}$.

$$NH_4^+$$

$$\times$$

$$NH_4^+$$

$$\times$$

SVAR:

NH_4^+ er örlítið römmari sýran (K_a fyrir $NH_4^+ = 5{,}6 \times 10^{-10}$).

$$NH_4^+$$

$$\times$$

Útreikningar á sýru-basajafnvægi

Í kaflanum um efnajafnvægi var fjallað um nokkrar tegundir jafnvægisútreikninga og ýmsar stærðfræðilegar aðferðir sem nýtast við þá. Þessar aðferðir koma almennt að gagni fyrir jafnvægiskerfi óháð flokki efnahvarfa og því má beita þeim með góðum árangri á sýru-basajafnvægisverkefni. Í þessum kafla eru tekin fyrir nokkur sýnidæmi sem fela í sér jafnvægisútreikninga fyrir sýru-basa kerfi.





DÆMI 14.9

Determination of K_a from Equilibrium Concentrations

Ediksýra er helsta innihaldsefnið í ediki (Mynd 14.9) sem gefur því súrt bragð. Við jafnvægi inniheldur lausn [CH3CO2H] = 0,0787 M og [H3O+] = [CH3CO2−] = 0,00118 M. [H3O+] = [CH3CO2−] = 0,00118 M. Hvert er gildi K_a fyrir ediksýru?

$[H_3O^+] = [CH_3CO_2^-] = 0.00118\,M$.



Mynd 14.9 Edik inniheldur ediksýru, sem er dauf sýra. (framlag: breytt verk eftir „HomeSpot HQ“/Flickr)

Prófaðu þig

Viðeigandi jafnvægisjafna og stæða jafnvægisfastans eru sýndar hér að neðan. Innsetning uppgefinna jafnvægisstyrkja gerir kleift að reikna á einfaldan hátt út K_a fyrir ediksýru.

$$\mathrm{CH_3\ CO_2H}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{H_3O^+}(aq) + \mathrm{CH_3\ CO_2^-}(aq)$$

$$K_\mathrm{a} = \frac{[\mathrm{H_3O^+}][\mathrm{CH_3CO_2^-}]}{[\mathrm{CH_3CO_2H}]} = \frac{(0.00118)(0.00118)}{0.0787} = 1.77 \times 10^{-5}$$

Prófaðu þig

jónin, veik sýra sem notuð er í sumum heimilisræstiefnum:$\mathrm{HSO_4^-}$

$$\mathrm{HSO_4^-}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{H_3O^+}(aq) + \mathrm{SO_4^{2-}}(aq)$$

Hver er jónunarfasti þessarar daufu sýru ef jafnvægisblanda hefur eftirfarandi samsetningu: $[H_3O^+]$ = 0,027 M; $[HSO_4^-]$ = 0,29 M; og $[SO_4^{2-}]$ = 0,13 M?

$$[\mathrm{H_3O^+}]$$

$$[\mathrm{HSO_4^-}] = 0.29\,M\,;$$

$$[\mathrm{SO_4^{2-}}] = 0.13\,M\,?$$

SVAR:

K_a for $\mathrm{HSO_4^-}$ = 1.2×10^{-2}

DÆMI 14.10

Determination of K_b from Equilibrium Concentrations

Koffín, C8H10N4O2 er daufur basi. Hvert er gildi K_b fyrir koffín ef lausn í jafnvægi hefur [C8H10N4O2] = 0,050 M, [C8H10N4O2H+] [C8H10N4O2H+] = 5,0 × 10−3 M, og [OH−] = 2,5 × 10−3 M?

$$[\mathrm{C_8\ H_{10}\ N_4\ O_2\ H^+}]$$

$$\times$$

$$\times$$

Prófaðu þig

Viðeigandi jafnvægisjafna og segð hennar fyrir jafnvægisfasta eru sýndar hér að neðan. Innsetning á uppgefnum jafnvægisstyrkjum gerir kleift að reikna beint út K_b fyrir koffín.

$$\mathrm{C_8\ H_{10}\ N_4\ O_2}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{C_8\ H_{10}\ N_4\ O_2\ H^+}(aq) + \mathrm{OH^-}(aq)$$

$$K_\mathrm{b} = \frac{[\mathrm{C_8H_{10}N_4O_2H^+}][\mathrm{OH^-}]}{[\mathrm{C_8H_{10}N_4O_2}]} = \frac{(5.0 \times 10^{-3})(2.5 \times 10^{-3})}{0.050} = 2.5 \times 10^{-4}$$

Prófaðu þig

Hver er jafnvægisfastinn fyrir jónun HPO42− jónarinnar, sem er daufur basi, $\mathrm{HPO_4^{\ 2-}}$

$$\mathrm{HPO_4^{\ 2-}}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{H_2\ PO_4^{\ -}}(aq) + \mathrm{OH^-}(aq)$$

ef samsetning jafnvægisblöndu er eftirfarandi: [OH−] = 1,3 × 10−6 M; [H2PO4−] = 0,042 M; og [HPO42−] = 0,341 M?

$$\times$$

$$[\mathrm{H_2\ PO_4^{\ -}}] = 0.042\ M\ ;$$

$$[\mathrm{HPO_4^{\ 2-}}] = 0.341\ M\ ?$$

SVAR:

K_b for $\mathrm{HPO_4^{\ 2-}} = 1.6 \times 10^{-7}$

DÆMI 14.11

Determination of K_a or K_b from pH

pH-gildi 0,0516 M lausnar af saltpéturssýrlingi, HNO2, er 2,34. Hvert er K_a?

$$\mathrm{HNO_2}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{H_3O^+}(aq) + \mathrm{NO_2^{\ -}}(aq)$$

Prófaðu þig

Uppgefinn styrkur saltpéturssýrlings er upphafsstyrkur, sem tekur ekki tillit til neins efnafræðilegs jafnvægis sem kann að komast á í lausninni. Slíkur styrkur er meðhöndlaður sem „upphafsgildi“ við jafnvægisútreikninga þar sem ICE-tafla er notuð. Taktu eftir að upphafsgildi oxóníumjónar er skráð sem um það bil núll vegna þess að lítill styrkur H_3O^+ er til staðar (1×10^{-7} M) vegna sjálfjónunar vatns. Í mörgum tilfellum, eins og öllum þeim sem kynnt eru í þessum kafla, er þessi styrkur mun minni en sá sem myndast við jónun viðkomandi sýru (eða basa) og má því líta fram hjá honum.

Uppgefið pH-gildi er logaritmakvarði á styrk oxóníumjóna sem myndast við sýrujónun saltpéturssýrlingsins og táknar því „jafnvægisgildi“ fyrir ICE-töfluna:

$$[H_3O^+] = 10^{-2.34} = 0.0046\ M$$

ICE-taflan fyrir þetta kerfi er þá

	HNO_2 + H_2O ⇌	H_3O^+ +	NO_2^-
Upphafsstyrkur (*M*)	0.0516	~0	0
Breyting (*M*)	–0.0046	+0.0046	+0.0046
Jafnvægisstyrkur (*M*)	0.0470	0.0046	0.0046

Að lokum er gildi jafnvægisfastans reiknað með því að nota gögnin í töflunni:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][NO_2^-]}{[HNO_2]} = \frac{(0.0046)(0.0046)}{(0.0470)} = 4.6 \times 10^{-4}$$

Prófaðu þig.

pH-gildi í lausn af heimilisammoníaki, sem er 0,950 M lausn af NH3, er 11,612. Hvert er K_b fyrir NH3.

SVAR:

$K_b = 1.8 \times 10^{-5}$

DÆMI 14.12

Útreikningur á jafnvægisstyrk í lausn daufrar sýru

Maurasýra, HCO2H, er eitt þeirra ertandi efna sem valda viðbrögðum líkamans við sumum maurabitum og stungum (Mynd 14.10).



Mynd 14.10 Sársaukinn af sumum maurabitum og stungum orsakast af maurasýru. (ljósmynd: John Tann)

Hver er styrkur oxóníumjónar og pH-gildi 0,534 M lausnar af maurasýru?

$$HCO_2H(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HCO_2^-(aq) \quad K_a = 1.8 \times 10^{-4}$$

Prófaðu þig

ICE-taflan fyrir þetta kerfi er

	HCO_2H	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	H_3O^+	+	HCO_2^-
Upphafsstyrkur (*M*)	0.534				~0		0
Breyting (*M*)					$+x$		$+x$
Jafnvægisstyrkur (*M*)	$0.534 - x$				x		x

Með því að setja jafnvægisstyrkinn inn í jöfnuna fyrir K_a fæst

$$K_a = 1.8 \times 10^{-4} = \frac{[H_3O^+][HCO_2^-]}{[HCO_2H]}$$

$$= \frac{(x)(x)}{0.534 - x} = 1.8 \times 10^{-4}$$

Tiltölulega hár upphafsstyrkur og lítill jafnvægisfasti leyfa þá einföldun að gera ráð fyrir að x verði mun minna en 0,534, og því verður jafnan

$$K_a = 1.8 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{0.534}$$

Með því að leysa jöfnuna fyrir x fæst

$$x^2 = 0.534 \times \left(1.8 \times 10^{-4}\right) = 9.6 \times 10^{-5}$$

$$x = \sqrt{9.6 \times 10^{-5}}$$

$$= 9.8 \times 10^{-3}\, M$$

Til að sannreyna þá forsendu að x sé lítið í samanburði við 0,534 má áætla hlutfallslega stærð þess:

$$\frac{x}{0.534} = \frac{9.8 \times 10^{-3}}{0.534} = 1.8 \times 10^{-2} \left(1.8\,\%\,\text{of } 0.534\right)$$

Þar sem x er minna en 5% af upphafsstyrknum er forsendan gild.

Eins og skilgreint er í ICE-töflunni er x jafnt jafnvægisstyrk oxóníumjónar:

$$x = [\mathrm{H_3O^+}] = 0.0098\, M$$

Að lokum er pH-gildið reiknað sem

$$\mathrm{pH} = -\log[\mathrm{H_3O^+}] = -\log\left(0.0098\right) = 2.01$$

Prófaðu þig

Aðeins lítill hluti daufrar sýru jónast í vatnslausn. Hver er prósentujónun 0,100 M lausnar af ediksýru, CH_3CO_2H?

$$\mathrm{CH_3\,CO_2H}\left(aq\right) + \mathrm{H_2O}\left(l\right) \rightleftharpoons \mathrm{H_3O^+}\left(aq\right) + \mathrm{CH_3\,CO_2^-}\left(aq\right) \quad K_a = 1.8 \times 10^{-5}$$

SVAR:

prósentujónun = 1,3%

DÆMI 14.13

Útreikningur á jafnvægisstyrk í lausn með daufum basa

Finndu styrk hýdroxíðjónar, pOH og pH í 0,25 M lausn af trímetýlamíni, sem er daufur basi:

$$\left(\mathrm{CH_3}\right)_3\mathrm{N}\left(aq\right) + \mathrm{H_2O}\left(l\right) \rightleftharpoons \left(\mathrm{CH_3}\right)_3\,\mathrm{NH^+}\left(aq\right) + \mathrm{OH^-}\left(aq\right) \quad K_b = 6.3 \times 10^{-5}$$

Prófaðu þig

ICE-taflan fyrir þetta kerfi er

	$(CH_3)_3N$ + H_2O ⇌		$(CH_3)_3NH^+$ +	OH^-
Upphafsstyrkur (*M*)	0.25		0	~0
Breyting (*M*)	−*x*		*x*	*x*
Jafnvægisstyrkur (*M*)	0.25 + (−*x*)		0 + *x*	~0 + *x*

Með því að setja jafnvægisstyrkinn inn í jöfnuna fyrir K_a fæst

$$K_{\mathrm{b}}=\frac{\left[\left(\mathrm{CH_3}\right)_3\mathrm{NH^+}\right]\left[\mathrm{OH^-}\right)}{\left[\left(\mathrm{CH_3}\right)_3\mathrm{N}\right]}=\frac{(x)(x)}{0.25-x}=6.3\times10^{-5}$$

Ef gert er ráð fyrir að x << 0,25 og leyst er fyrir x fæst

$$x=4.0\times10^{-3}\,M$$

Þetta gildi er minna en 5% af upphafsstyrknum (0,25) og því er forsendan réttlætanleg. Eins og skilgreint er í ICE-töflunni er x jafnt og jafnvægisstyrkur hýdroxíðjónar:

$$\left[\mathrm{OH^-}\right)=\sim0+x=x=4.0\times10^{-3}\,M$$

$$=4.0\times10^{-3}\,M$$

Þá reiknast pOH sem

$$\mathrm{pOH}=-\log\left(4.0\times10^{-3}\right)=2.40$$

Með því að nota venslin sem kynnt voru í fyrri hluta þessa kafla:

$$\mathrm{pH}+\mathrm{pOH}=\mathrm{p}\,K_{\mathrm{w}}=14.00$$

er hægt að reikna út pH:

$$\mathrm{pH}=14.00-\mathrm{pOH}=14.00-2.40=11.60$$

Prófaðu þig

Reiknaðu styrk hýdroxíðjónar og prósentujónun í 0,0325 M lausn af ammoníaki, daufum basa með K_b upp á 1,76 × 10⁻⁵.×

SVAR:

7.56 × 10⁻⁴ *M*, 2.33%

Í sumum tilfellum leiðir styrkleiki daufrar sýru eða basa ásamt upphafsstyrk lausnarinnar til umtalsverðrar jónunar. Þótt ICE-aðferðin sé enn gagnleg fyrir þessi kerfi er algebran aðeins flóknari þar sem ekki er hægt að gefa sér þá einfaldandi forsendu að x sé hverfandi. Útreikningar af þessu tagi eru sýndir í dæmi 14.14 hér að neðan.

DÆMI 14.14

Útreikningur jafnvægisstyrks án einfaldandi forsendna

Natríumbísúlfat, $NaHSO_4$, er notað í sumum hreinsiefnum fyrir heimili sem uppspretta HSO_4^--jónarinnar, sem er dauf sýra. Hvert er pH-gildi 0,50 M lausnar af HSO_4^-?

$$\mathrm{HSO_4^-}$$

$$\mathrm{HSO_4^-}\ ?$$

$$\mathrm{HSO_4^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)} \quad K_a = 1.2 \times 10^{-2}$$

Prófaðu þig

ICE-taflan fyrir þetta kerfi er

	HSO_4^- +	H_2O $\rightleftharpoons$	H_3O^+ +	SO_4^{2-}
Upphafsstyrkur (*M*)	0.50		~0	0
Breyting (*M*)	$-x$		$+x$	$+x$
Jafnvægisstyrkur (*M*)	$0.50 - x$		x	x

Með því að setja jafnvægisstyrkinn inn í jöfnuna fyrir K_a fæst

$$K_a = 1.2 \times 10^{-2} = \frac{[\mathrm{H_3O^+}][\mathrm{SO_4^{2-}}]}{[\mathrm{HSO_4^-}]} = \frac{(x)(x)}{0.50 - x}$$

Ef gert er ráð fyrir að x << 0,5 má einfalda og leysa ofangreinda jöfnu, og þá fæst

$$x = 0.077\ M$$

Þetta gildi á x er augljóslega ekki talsvert minna en 0,50 M; það er öllu heldur um það bil 15% af upphafsstyrknum. Þegar forsendan er prófuð reiknum við:

$$\frac{x}{[\mathrm{HSO_4}^-]_\mathrm{i}}$$

$$\frac{x}{0.50} = \frac{7.7 \times 10^{-2}}{0.50} = 0.15\,(15\,\%)$$

Þar sem einfaldandi forsendan gildir ekki fyrir þetta kerfi er jafnan fyrir jafnvægisfastann leyst á eftirfarandi hátt:

$$K_\mathrm{a} = 1.2 \times 10^{-2} = \frac{(x)(x)}{0.50 - x}$$

Með því að umraða þessari jöfnu fæst

$$6.0 \times 10^{-3} - 1.2 \times 10^{-2}\,x = x^2$$

Ef jafnan er skrifuð á formi annars stigs jöfnu fæst

$$x^2 + 1.2 \times 10^{-2}\,x - 6.0 \times 10^{-3} = 0$$

Þegar leyst er fyrir báðar rætur þessarar annars stigs jöfnu fæst neikvætt gildi, sem má hafna þar sem það hefur enga eðlisfræðilega merkingu, og jákvætt gildi sem er jafnt og x. Eins og skilgreint er í ICE-töflunni er x jafnt og styrkur oxóníumjóna.

$$x = [\mathrm{H_3O^+}] = 0.072\ M$$
$$\mathrm{pH} = -\log[\mathrm{H_3O^+}] = -\log(0.072) = 1.14$$

Prófaðu þig

Reiknaðu pH-gildið í 0,010 M lausn af koffíni, sem er daufur basi:

$$\mathrm{C_8\ H_{10}\ N_4\ O_2}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{C_8\ H_{10}\ N_4\ O_2\ H^+}(aq) + \mathrm{OH^-}(aq)\ K_\mathrm{b} = 2.5 \times 10^{-4}$$

SVAR:

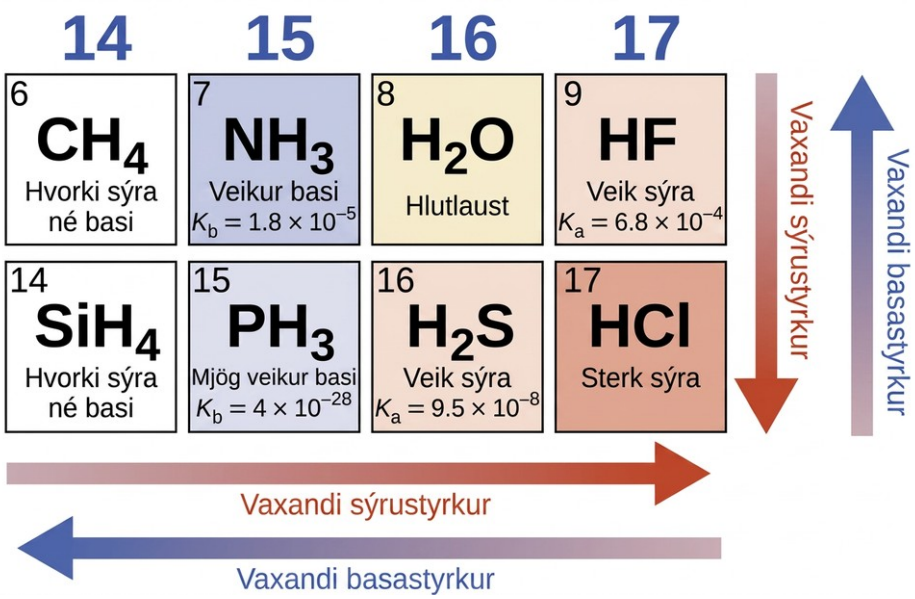
pH 11.16

Áhrif sameindabyggingar á styrk sýra og basa

Tvíundarsýrur og -basar

Þegar engin jöfnunarhrif gæta eykst sýrustyrkur tvíundarefnasambanda vetnis og málmleysingja (A) eftir því sem styrkur H-A efnatengisins minnkar niður flokk í lotukerfinu. Fyrir flokk 17 er röð vaxandi sýrustyrks HF < HCl < HBr < HI. Sömuleiðis er röð vaxandi sýrustyrks fyrir flokk 16 H_2O < H_2S < H_2Se < H_2Te.

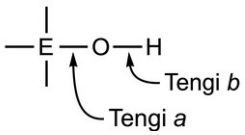
Þvert yfir lotu í lotukerfinu eykst sýrustyrkur tvíundarefnasambanda vetnis með aukinni rafneikvæðni málmleysingjaatómsins vegna þess að skautun H-A efnatengisins eykst. Þannig er röð vaxandi sýrustyrks (fyrir brottnám einnar róteindar) þvert yfir aðra lotu CH_4 < NH_3 < H_2O < HF; þvert yfir þriðju lotu er hún SiH_4 < PH_3 < H_2S < HCl (sjá mynd 14.11).



Mynd 14.11 Myndin sýnir leitni í styrk tvíundarsýra og -basa.

Þríundarsýrur og -basar

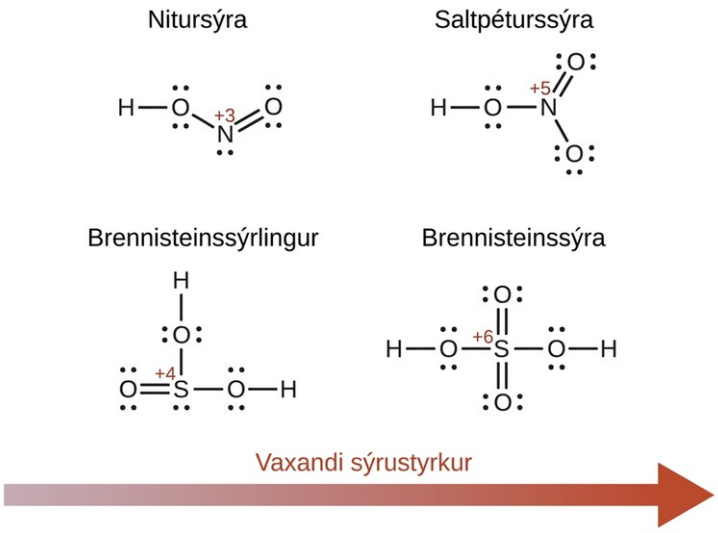
Þríundarefnasambönd sem samanstanda af vetni, súrefni og einhverju þriðja frumefni („E“) geta haft þá byggingu sem sýnd er á myndinni hér að neðan. Í þessum efnasamböndum er miðjuatómið E tengd einni eða fleiri O-atómum og að minnsta kosti ein O-atómanna er einnig tengd H-atóm, sem samsvarar almennu sameindaformúlunni O_mE(OH)_n. Þessi efnasambönd geta verið súr, basísk eða tvíhegðuð eftir eiginleikum miðjuatómsins E. Dæmi um slík efnasambönd eru brennisteinssýra, $O_2S(OH)_2$, brennisteinssýrlingur, $OS(OH)_2$, saltpéturssýra, O_2NOH, perklórsýra, O 3 ClOH, álhýdroxíð, Al(OH) 3, kalsíumhýdroxíð, $Ca(OH)_2$, og kalíumhýdroxíð, KOH:



Ef miðjuatómið E hefur lága rafneikvæðni er aðdráttarafl þess á rafeindir lítið. Þá hefur miðjuatómið litla tilhneigingu til að mynda sterkt samgilt tengi við súrefnisatómið og tengi a milli frumefnisins og súrefnisins rofnar auðveldara en tengi b milli súrefnis og vetnis. Þess vegna er tengi a jónatengi, hýdroxíðjónir losna út í lausnina og efnið verkar sem basi; þetta á við um $Ca(OH)_2$ og KOH. Lág rafneikvæðni er einkennandi fyrir málma. Þess vegna mynda málmfrumefni jónísk hýdroxíð sem eru samkvæmt skilgreiningu basísk efnasambönd.

Ef atómið E hefur hins vegar tiltölulega háa rafneikvæðni dregur það mjög að sér rafeindirnar sem það deilir með súrefnisatóminu og gerir tengi a tiltölulega sterkt samgilt tengi. Súrefnis-vetnistengið, tengi b, veikist þar af leiðandi vegna þess að rafeindir færast í átt að E. Tengi b er skautað og losar auðveldlega vetnisjónir út í lausnina, þannig að efnið verkar sem sýra. Há rafneikvæðni er einkennandi fyrir málmleysingja. Þess vegna mynda málmleysingjaatóm samgild efnasambönd sem innihalda súra -OH-hópa og kallast oxósýrur.

Ef oxunartala miðjuatómsins E hækkar eykst einnig sýrustyrkur oxósýrunnar, þar sem það eykur aðdráttarafl E á rafeindunum sem það deilir með súrefni og veikir þar með O-H-tengið. Brennisteinssýra, H_2SO_4, eða $O_2S(OH)_2$ (þar sem oxunartala brennisteins er +6), er súrari en brennisteinssýrlingur, H_2SO_3, eða $OS(OH)_2$ (þar sem oxunartala brennisteins er +4). Sömuleiðis er saltpéturssýra, HNO_3, eða O_2NOH (oxunartala N = +5), súrari en saltpéturssýrlingur, HNO_2, eða ONOH (oxunartala N = +3). Í hvoru tilviki er styrkur sýrunnar meiri þegar oxunartala miðjuatómsins er hærri.



Mynd 14.12 Þegar oxunartala miðjuatómsins E hækkar, eykst sýrustyrkurinn einnig.

Hýdroxýefnasambönd frumefna með miðlungs rafneikvæðni og tiltölulega háar oxunartölur (til dæmis frumefni nálægt skálínunni sem skilur að málma og málmleysingja í lotukerfinu) eru venjulega tvíhegðað. Þetta þýðir að hýdroxýefnasamböndin hegða sér sem sýrur þegar þau hvarfast við römma basa og sem basar þegar þau hvarfast við römmar sýrur. Tvíhegðun álhýdroxíðs, sem er yfirleitt til sem vatnað form $Al(H_2O)_3(OH)_3$, endurspeglast í leysni þess í

bæði römmum sýrum og römmum bösum. Í römmum bösum breytist hið tiltölulega óleysanlega vatnaða álhýdroxíð, $Al(H_2O)_3(OH)_3$, í leysanlegu jónina $[Al(H_2O)_2(OH)_4]^-$, við hvarf við hýdroxíðjón:$[Al(H_2O)_2(OH)_4]^-$,

$$Al(H_2O)_3(OH)_3(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons H_2O(l) + [Al(H_2O)_2(OH)_4]^-(aq)$$

Í þessu efnahvarfi flyst róteind frá einni af H_2O-sameindunum sem tengjast áli yfir á hýdroxíðjón í lausninni. Efnasambandið $Al(H_2O)_3(OH)_3$ verkar því sem sýra við þessar aðstæður. Hins vegar breytist það í leysanlegu jónina $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ þegar það leysist upp í römmum sýrum með hvarfi við oxóníumjón:$[Al(H_2O)_6]^{3+}$

$$3H_3O^+(aq) + Al(H_2O)_3(OH)_3(aq) \rightleftharpoons Al(H_2O)_6^{3+}(aq) + 3H_2O(l)$$

Í þessu tilfelli flytjast róteindir frá oxóníumjónum í lausninni yfir á $Al(H_2O)_3(OH)_3$ og efnasambandið verkar sem basi.

14.4 Vatnsrof salta

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum hluta getur þú:

- spá fyrir um hvort saltlausn verði súr, basísk eða hlutlaus
- reikna út styrk mismunandi efnategunda í saltlausn
- lýsa sýrujónun vatnaðra málmjóna

Sölt með súrum jónum

Sölt eru jónasambönd úr katjónum og anjónum. Hvor jónagerðin um sig getur gengist undir sýru- eða basajónun við vatn. Vatnslausnir salta geta því verið súrar, basískar eða hlutlausar, eftir hlutfallslegum sýru- og basastyrk jónanna í saltinu. Þegar ammóníumklóríð er leyst upp í vatni klofnar það samkvæmt jöfnunni:

$$NH_4Cl(s) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Ammóníumjónin er samstæð sýra basans ammóníaks, NH_3. Sýrujónun hennar, eða sýruvatnsrof, er táknuð með:

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + NH_3(aq)\ K_a = K_w / K_b$$

Þar sem ammóníak er daufur basi er K_b mælanlegt og K_a > 0; ammóníumjónin er því dauf sýra.

Klóríðjónin er samstæður basi saltsýru og því er basajónun hennar, eða basavatnsrof, táknuð með:

$$Cl^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCl(aq) + OH^-(aq)\ K_b = K_w / K_a$$

Þar sem HCl er römm sýra er K_a ómælanlega stórt og K_b ≈ 0; klóríðjónir gangast því ekki undir teljandi vatnsrof.

Þegar ammóníumklóríð er leyst upp í vatni fæst því lausn með daufum sýrukatjónum (NH_4^+) og óvirkum anjónum (Cl^-), svo lausnin verður súr.NH_4^+

DÆMI 14.15

Útreikningur á pH-gildi súrrar saltlausnar

Anilín er amín sem notað er við framleiðslu litarefna. Það er einangrað sem anilíniumklóríð, $[C_6H_5NH_3]Cl$, salt sem myndast við hvarf daufa basans anilíns við saltsýru. Hvert er pH-gildi 0,233 M lausnar af anilíniumklóríði?$[C_6H_5NH_3]Cl$,

$$C_6H_5NH_3^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + C_6H_5NH_2(aq)$$

Lausn

K_a fyrir anilíniumjónina er leitt út frá K_b fyrir samstæðan basa hennar, anilín (sjá viðauka I):

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.3 \times 10^{-10}} = 2.3 \times 10^{-5}$$

Út frá þessum upplýsingum er ICE-tafla útbúin fyrir kerfið:

	$C_6H_5NH_3^+$	+ H_2O ⇌	$C_6H_5NH_2$	+ H_3O^+
Upphafsstyrkur (*M*)	0.233		0	~0
Breyting (*M*)	−*x*		+*x*	+*x*
Jafnvægisstyrkur (*M*)	0.233 − *x*		*x*	*x*

Þegar þessum jafnvægisstyrkjum er stungið inn í jöfnuna fyrir K_a fæst:

$$K_a = [C_6H_5NH_2][H_3O^+]/[C_6H_5NH_3^+]$$
$$2.3 \times 10^{-5} = (x)(x)/0.233 - x)$$

Ef gert er ráð fyrir að x << 0,233 er jafnan einfölduð og leyst með tilliti til x:

$$2.3 \times 10^{-5} = x^2/0.233$$
$$x = 0.0023\ M$$

Í ICE-töflunni er x skilgreint sem mólstyrkur oxóníumjónarinnar og því er pH-gildið reiknað þannig:

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(0.0023) = 2.64$$

Prófaðu þig

Hver er styrkur oxóníumjóna í 0,100 M lausn af ammóníumnítrati, NH_4NO_3, salti sem er myndað úr jónunum NH_4^+ og NO_3^-? Hvor er rammari sýran, $C_6H_5NH_3^+$ eða NH_4^+?

$$NH_4^+$$

$$NO_3^-.$$

$$C_6H_5NH_3^+$$

$$NH_4^+?$$

SVAR:

$[H_3O^+] = 7.5 \times 10^{-6}\ M$; $C_6H_5NH_3^+$ is the stronger acid.

Sölt með basískum jónum

Sem annað dæmi má skoða hvað gerist þegar natríumasetat er leyst upp í vatni:

$$NaCH_3CO_2(s) \leftrightharpoons Na^+(aq) + CH_3CO_2^-(aq))$$

Natríumjónin gengst hvorki undir teljandi sýru- né basajónun og hefur engin áhrif á pH-gildi lausnarinnar. Þetta kann að virðast augljóst út frá formúlu jónarinnar, sem inniheldur hvorki vetnis- né súrefnisatóm, en sumar uppleystar málmjónir verka sem daufar sýrur, eins og fjallað er um síðar í þessum hluta.

Asetatjónin, $CH_3CO_2^-$, er samstæður basi ediksýru, CH_3CO_2H, og því er basajónun hennar, eða basavatnsrof, táknuð með efnajöfnunni:$CH_3CO_2^-$,

$$CH_3CO_2^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3CO_2H(aq) + OH-(aq)\ K_b = K_w / K_a$$

Þar sem ediksýra er dauf sýra er K_a hennar mælanlegt og K_b > 0; asetatjónin er því daufur basi.

Þegar natríumasetat er leyst upp í vatni fæst lausn með óvirkum katjónum (Na^+) og daufum basaanjónum ($CH_3CO_2^-$), svo lausnin verður basísk.($CH_3CO_2^-$),

---

DÆMI 14.16

Jafnvægi í lausn salts af daufri sýru og römmum basa

Ákvarðaðu styrk ediksýru í lausn þar sem $[CH_3CO_2^-] = 0{,}050$ M og $[OH^-] = 2{,}5 \times 10^{-6}$ M við jafnvægi. Hvarfið er:

$$[CH_3CO_2^-] = 0.050\ M$$

$$\times$$

$$CH_3CO_2^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3CO_2H(aq) + OH^-(aq)$$

Lausn

Gefnir jafnvægisstyrkir og gildi jafnvægisfastans gera kleift að reikna þann jafnvægisstyrk sem vantar. Ferlið er basajónun asetatjónarinnar, þar sem:

$$K_{\mathrm{b}}\left(\text{for } \mathrm{CH_3CO_2^-}\right)=\frac{K_{\mathrm{w}}}{K_{\mathrm{a}}\left(\text{for } \mathrm{CH_3CO_2H}\right)}=\frac{1.0\times10^{-14}}{1.8\times10^{-5}}=5.6\times10^{-10}$$

Þegar tiltæk gildi eru sett inn í Kb-stæðuna fæst

$$K_{\mathrm{b}}=\frac{[\mathrm{CH_3CO_2H}][\mathrm{OH^-}]}{[\mathrm{CH_3CO_2^-}]}=5.6\times10^{-10}$$

$$=\frac{[\mathrm{CH_3CO_2H}]\left(2.5\times10^{-6}\right)}{(0.050)}=5.6\times10^{-10}$$

Ef ofangreind jafna er leyst með tilliti til mólstyrks ediksýru fæst [CH3CO2H] = 1,1 × 10−5 M.
×

Prófaðu þig

Hvert er pH-gildi 0,083 M lausnar af NaCN?

SVAR:

11.11

Sölt með súrum og basískum jónum

Sum sölt eru úr bæði súrum og basískum jónum og því ræðst pH-gildi lausna þeirra af hlutfallslegum styrk þessara tveggja tegunda. Sömuleiðis innihalda sum sölt eina jón sem er amfóter, það er getur bæði gefið og tekið við róteind. Þá ræður hlutfallslegur styrkur sýru- og basaeiginleika jónarinnar áhrifum hennar á pH-gildi lausnarinnar. Fyrir báðar saltgerðirnar má bera saman K_a og K_b til að spá fyrir um hvort lausnin verður súr, basísk eða hlutlaus, eins og sýnt er í næsta dæmi.

DÆMI 14.17

Að ákvarða hvort sölt mynda súrar, basískar eða hlutlausar lausnir

Ákvarðaðu hvort vatnslausnir eftirfarandi salta séu súrar, basískar eða hlutlausar:

(a) KBr

(b) $NaHCO_3$

(c) Na_2HPO_4

(d) NH_4F

Lausn

Skoðaðu hverja jón fyrir sig með tilliti til áhrifa hennar á pH-gildi lausnarinnar:

(a) K^+-katjónin er óvirk og hefur ekki áhrif á pH. Brómíðjónin er samstæður basi rammar sýru og hefur því hverfandi basastyrk; hún gengst ekki undir teljandi basajónun. Lausnin er hlutlaus.

(b) Na+ katjónin er óvirk og hefur ekki áhrif á pH lausnarinnar, en anjónin er tvívirk gagnvart sýru-basa-hvörfum. Ka hennar er 4,7 10−11 og Kb hennar er

$$\mathrm{HCO_3^-}$$

$$\mathrm{HCO_3^-}$$

$$\times$$

$$\frac{1.0\times10^{-14}}{4.3\times10^{-7}}=2.3\times10^{-8}.$$

Since $K_b >> K_a$, the solution is basic.

(c) Na+ katjónin er óvirk og hefur ekki áhrif á pH lausnarinnar, en anjónin er tvívirk gagnvart sýru-basa-hvörfum. Ka hennar er 4,2 10−13,

$$\mathrm{HPO_4^{2-}}$$

$$\mathrm{HPO_4^{2-}}$$

$$\times$$

og Kb hennar er. Þar sem Kb >> Ka er lausnin basísk.

$$\frac{1.0\times10^{-14}}{6.2\times10^{-8}}=1.6\times10^{-7}.$$

(d) Jónin er súr (sjá umræðuna hér að ofan) og F− jónin er basísk (samsvarandi basi veiku sýrunnar HF). Ef jónunarfastarnir tveir eru bornir saman sést að Ka er 5,6 10−10 og Kb fyrir F− er 1,6 10−11; lausnin er því súr, þar sem Ka > Kb.

$$\mathrm{NH_4^+}$$

$$\mathrm{NH_4^+}$$

$$\times$$

$$\times$$

Prófaðu þig

Ákvarðaðu hvort vatnslausnir eftirfarandi salta séu súrar, basískar eða hlutlausar:

(a) K_2CO_3

(b) $CaCl_2$

(c) KH_2PO_4

(d) $(NH_4)_2CO_3$

SVAR:

(a) basísk; (b) hlutlaus; (c) súr; (d) basísk

Jónun vatnaðra málmjóna

Ólíkt málmjónum í flokki 1 og 2 í dæmunum hér á undan (Na^+, Ca^{2+} o.s.frv.) verka sumar málmjónir sem sýrur í vatnslausnum. Þessar jónir eru ekki aðeins lauslega vatnaðar við upplausn, heldur tengjast þær ákveðnum fjölda vatnssameinda með samgildum tengjum og mynda flókajón (sjá kaflann um hnitunarefnafræði). Sem dæmi má tákna upplausn álnítrats í vatni þannig:

$$Al(NO_3)_3(s) \rightleftharpoons Al^{3+}(aq) + 3\,NO_3{}^-(aq)$$

Ál(III)jónin hvarfast þó í raun við sex vatnssameindir og myndar stöðuga flókajón. Nákvæmari framsetning á upplausnarferlinu er því:

$$Al(NO_3)_3(s) + 6\,H_2O(l) \rightleftharpoons Al(H_2O)_6{}^{3+}(aq) + 3\,NO_3{}^-(aq)$$

Eins og sýnt er á mynd 14.13 fela $Al(H_2O)_6{}^{3+}$-jónirnar í sér tengi milli miðlægs Al-atóms og O-atóma vatnssameindanna sex. Þar af leiðandi eru O-H tengi bundnu vatnssameindanna skautaðri en í óbundnum vatnssameindum og bundnu sameindirnar eiga því auðveldara með að gefa frá sér vetnisjón: $Al(H_2O)_6{}^{3+}$

$$Al(H_2O)_6{}^{3+}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + Al(H_2O)_5(OH)^{2+}(aq)\quad K_a = 1.4 \times 10^{-5}$$

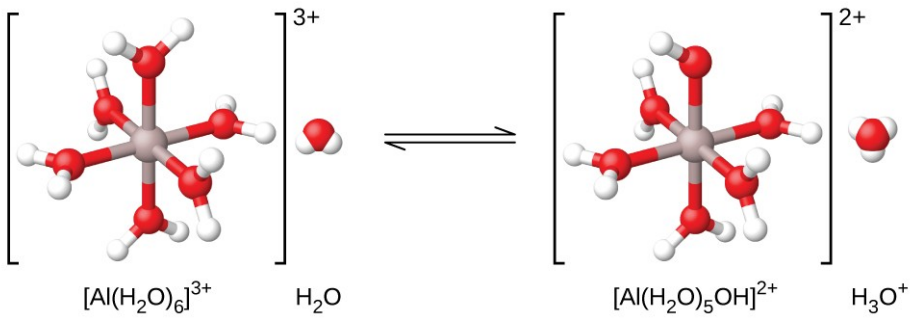
Samstæði basinn sem myndast í þessu ferli inniheldur fimm aðrar bundnar vatnssameindir sem geta verkað sem sýrur. Því getur róteindaflutningur átt sér stað í röð skrefa, eins og jöfnurnar hér að neðan sýna:

$$Al(H_2O)_6{}^{3+}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + Al(H_2O)_5(OH)^{2+}(aq)$$

$$Al(H_2O)_5(OH)^{2+}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + Al(H_2O)_4(OH)_2{}^+(aq)$$

$$Al(H_2O)_4(OH)_2{}^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + Al(H_2O)_3(OH)_3(aq)$$

Þetta er dæmi um fjölróteindasýru, sem fjallað er nánar um síðar í þessum kafla.



Mynd 14.13 Þegar áljón hvarfast við vatn verður vatnaða áljónin að daufri sýru.

Að undanskildum alkalímálmum (flokkur 1) og sumum jarðalkalímálmum (flokkur 2) gangast flestar aðrar málmjónir að einhverju leyti undir sýrujónun þegar þær leysast upp í vatni. Sýrustyrkur þessara flókajóna eykst venjulega með vaxandi hleðslu og minnkandi stærð málmjónarinnar. Fyrsta skref sýrujónunar nokkurra annarra súrra málmjóna er sýnt hér að neðan:

$$\mathrm{Fe(H_2O)_6}^{3+}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{H_3O^+}(aq) + \mathrm{Fe(H_2O)_5(OH)}^{2+}(aq) \quad pK_a = 2.74$$

$$\mathrm{Cu(H_2O)_6}^{2+}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{H_3O^+}(aq) + \mathrm{Cu(H_2O)_5(OH)}^{+}(aq) \quad pK_a = \sim 6.3$$

$$\mathrm{Zn(H_2O)_4}^{2+}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{H_3O^+}(aq) + \mathrm{Zn(H_2O)_3(OH)}^{+}(aq) \quad pK_a = 9.6$$

DÆMI 14.18

Hydrolysis of $[Al(H_2O)_6]^{3+}$

Reiknaðu pH-gildi 0,10 M lausnar af álklóríði, sem leysist að fullu upp og myndar vatnaða áljón, [Al(H2O)6]3+, í lausn.$[\mathrm{Al(H_2O)_6}]^{3+}$

Lausn

Jafna hvarfsins og gildi K_a eru:

$$\mathrm{Al(H_2O)_6}^{3+}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{H_3O^+}(aq) + \mathrm{Al(H_2O)_5(OH)}^{2+}(aq) \quad K_a = 1.4 \times 10^{-5}$$

ICE-tafla með gefnum upplýsingum er svohljóðandi:

	$Al(H_2O)_6^{3+} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$		
Upphafsstyrkur (*M*)	0.10	~0	0
Breyting (*M*)	$-x$	$+x$	$+x$
Jafnvægisstyrkur (*M*)	$0.10 - x$	x	x

Þegar stæðum fyrir jafnvægisstyrk er stungið inn í jöfnuna fyrir jónunarfastann fæst:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][Al(H_2O)_5(OH)^{2+}]}{[Al(H_2O)_6{}^{3+}]}$$

$$= \frac{(x)(x)}{0.10 - x} = 1.4 \times 10^{-5}$$

Ef gert er ráð fyrir að x << 0,10 og einfaldaða jafnan er leyst fæst:

$$x = 1.2 \times 10^{-3}\,M$$

Í ICE-töflunni var x skilgreint sem styrkur hýdróníumjónarinnar og því reiknast pH-gildið sem

$$[H_3O^+] = 0 + x = 1.2 \times 10^{-3}\,M$$

$$\text{pH} = -\log[H_3O^+] = 2.92 \text{ (an acidic solution)}$$

Prófaðu þig

Hver er styrkur $[Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}$ í 0,15 M lausn af $Al(NO_3)_3$ sem inniheldur nægilegt magn af römmu sýrunni HNO_3 til að stilla $[H_3O^+]$ á 0,10 M?$[Al(H_2O)_5(OH)^{2+}]$

SVAR:

$2.1 \times 10^{-5}\,M$

14.5 Fjölróteindasýrur

NÁMSMARKMIÐ

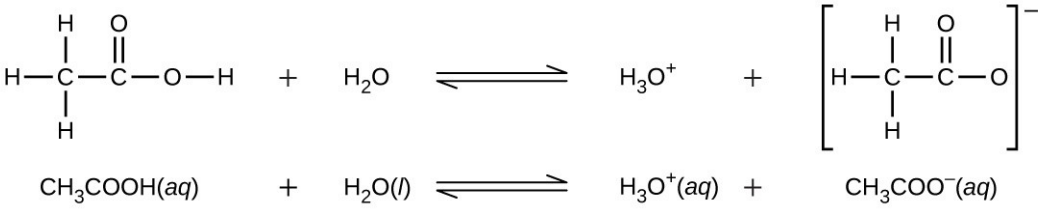
Að loknum þessum hluta getur þú:

- yfirfæra áður kynnt jafnvægishugtök á sýrur og basa sem geta gefið eða þegið fleiri en eina róteind

Sýrur flokkast eftir fjölda róteinda sem hver sameind getur gefið frá sér í efnahvarfi. Sýrur á borð við HCl, HNO_3 og HCN, sem innihalda eitt jónanlegt vetnisatóm í hverri sameind, kallast einróteindasýrur. Hvörf þeirra við vatn eru:

$$\begin{aligned} HCl(aq) + H_2O(l) &\longrightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq) \\ HNO_3(aq) + H_2O(l) &\longrightarrow H_3O^+(aq) + {NO_3}^-(aq) \\ HCN(aq) + H_2O(l) &\rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CN^-(aq) \end{aligned}$$

Þótt ediksýra, CH_3CO_2H, innihaldi fjögur vetnisatóm er hún einnig einróteindasýra, því aðeins vetnisatómið í karboxýlhópnum (COOH) hvarfast við basa:



Á sama hátt eru einróteindabasar basar sem geta tekið við einni róteind.

Tvíróteindasýrur innihalda tvö jónanleg vetnisatóm í hverri sameind. Jónun slíkra sýra á sér stað í tveimur þrepum og fyrri jónunin gengur alltaf lengra en sú síðari. Brennisteinssýra, sem er römm sýra, jónast til dæmis þannig:

First ionization: $H_2SO_4(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + {HSO_4}^-(aq)$	K_{a1} = more than 10^2; complete dissociation
Second ionization: ${HSO_4}^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + {SO_4}^{2-}(aq)$	$K_{a2} = 1.2 \times 10^{-2}$

Þessi þrepajónun á sér stað hjá öllum fjölróteindasýrum. Kolsýra, H_2CO_3, er dæmi um daufa tvíróteindasýru. Fyrri jónun kolsýru myndar lítið magn af oxóníumjónum og vetniskarbónatjónum.

First ionization:

$$H_2CO_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + {HCO_3}^-(aq) \qquad K_{H_2CO_3} = \frac{[H_3O^+][{HCO_3}^-]}{[H_2CO_3]} = 4.3 \times 10^{-7}$$

Vetniskarbónatjónin getur einnig verkað sem sýra. Hún jónast og myndar oxóníumjónir og karbónatjónir í enn minna magni.

Second ionization:

$$HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + {CO_3}^{2-}(aq) \qquad K_{HCO_3^-} = \frac{[H_3O^+][{CO_3}^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4.7 \times 10^{-11}$$

$K_{H_2CO_3}$K_a1 fyrir H_2CO_3 er um 10^4 sinnum stærri en K_a2 fyrir HCO_3^-, þannig að H_2CO_3 er helsti uppruni oxóníumjóna í lausninni. Þetta þýðir að aðeins lítið af því HCO_3^- sem myndast við jónun H_2CO_3 jónast áfram og myndar oxóníumjónir og karbónatjónir. Styrkir H_3O^+ og HCO_3^- eru því nánast jafnir í hreinni vatnslausn af H_2CO_3.

$$K_{\mathrm{HCO_3^-}}$$

$$\mathrm{HCO_3^-}$$

$$\mathrm{HCO_3^-}$$

Ef fyrsti jónunarfasti daufrar tvíróteindasýru er að minnsta kosti 20 sinnum stærri en sá síðari er rétt að meðhöndla fyrstu jónunina sérstaklega og reikna styrkina sem af henni leiða áður en styrkir efnaformanna frá síðari jónun eru reiknaðir. Þessari nálgun er lýst í eftirfarandi sýnidæmi.

DÆMI 14.19

Jónun tvíróteindasýru

„Kolsýrt vatn“ inniheldur hóflegt magn af uppleystu koltvíoxíði. Lausnin er súr vegna þess að CO_2 hvarfast við vatn og myndar kolsýru, H_2CO_3. Hver eru $[H_3O^+]$, $[HCO_3^-]$ og $[CO_3^{2-}]$ í mettaðri lausn af CO_2 þar sem upphafsstyrkur H_2CO_3 er 0,033 M?

$$[\mathrm{H_3O^+}],$$

$$[\mathrm{HCO_3^-}],$$

$$[\mathrm{CO_3^{2-}}]$$

$$\mathrm{H_2CO_3}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{H_3O^+}(aq) + \mathrm{HCO_3^-}(aq)\ K_{a1} = 4.3 \times 10^{-7}$$

$$\mathrm{HCO_3^-}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{H_3O^+}(aq) + \mathrm{CO_3^{2-}}(aq)\ K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$$

Lausn

Eins og jónunarfastarnir sýna er H_2CO_3 miklu rammari sýra en HCO_3^-, þannig að hægt er að meðhöndla þrepajónunarhvörfin hvort í sínu lagi.$\mathrm{HCO_3^-}$,

Fyrsta jónunarhvarfið er:

$$\mathrm{H_2CO_3}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{H_3O^+}(aq) + \mathrm{HCO_3^-}(aq)\ K_{a1} = 4.3 \times 10^{-7}$$

Með því að nota gefnar upplýsingar er ICE-tafla útbúin fyrir þetta fyrsta skref:

	H_2CO_3 + H_2O $\rightleftharpoons$	H_3O^+ +	HCO_3^-
Upphafsstyrkur (*M*)	0.033	~0	0
Breyting (*M*)	$-x$	$+x$	$+x$
Jafnvægisstyrkur (*M*)	$0.033 - x$	x	x

Ef jafnvægisstyrkirnir eru settir inn í jafnvægisjöfnuna fæst

$$K_{H_2CO_3} = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = \frac{(x)(x)}{0.033 - x} = 4.3 \times 10^{-7}$$

Ef gert er ráð fyrir að x << 0,033 og einfaldaða jafnan er leyst fæst

$$x = 1.2 \times 10^{-4}$$

Í ICE-töflunni var x skilgreint sem mólstyrkur bíkarbónatjónar og mólstyrkur oxóníumjónar:

$$[H_2CO_3] = 0.033\,M$$

$$[H_3O^+] = [HCO_3^-] = 1.2 \times 10^{-4}\,M$$

Með styrk vetniskarbónatjónar sem reiknaður var hér að ofan er sams konar jafnvægisútreikningur gerður fyrir síðari jónunina:

$$HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

$$K_{HCO_3^-} = \frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = \frac{(1.2 \times 10^{-4})[CO_3^{2-}]}{1.2 \times 10^{-4}}$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{(4.7 \times 10^{-11})(1.2 \times 10^{-4})}{1.2 \times 10^{-4}} = 4.7 \times 10^{-11}\,M$$

Til að draga saman: við jafnvægi er [H2CO3] = 0,033 M; [H3O+] = 1,2 × 10−4 M; [HCO3−] = 1,2 × 10−4 M; [CO32−] = 4,7 × 10−11 M.

$$[H_3O^+]$$

$$\times$$

$$[HCO_3^-] = 1.2 \times 10^{-4}\,M\,;$$

$$[CO_3^{2-}] = 4.7 \times 10^{-11}\,M\,.$$

Prófaðu þig

Styrkur H_2S í mettaðri vatnslausn við stofuhita er um það bil 0,1 M. Reiknaðu $[H_3O^+]$, $[HS^-]$ og $[S^{2-}]$ í lausninni:$[H_3O^+]$,

$$H_2S(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HS^-(aq) \quad K_{a1} = 8.9 \times 10^{-8}$$

$$HS^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + S^{2-}(aq) \quad K_{a2} = 1.0 \times 10^{-19}$$

SVAR:

$[H_2S] = 0.1\ M$; $[H_3O^+] = [HS^-] = 0.000094\ M$; $[S^{2-}] = 1 \times 10^{-19}\ M$

Þríróteindasýra er sýra sem hefur þrjú jónanleg vetnisatóm. Fosfórsýra er eitt dæmi:

$$\text{First ionization: } H_3PO_4(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + H_2PO_4{}^-(aq) \qquad K_{a1} = 7.5 \times 10^{-3}$$

$$\text{Second ionization: } H_2PO_4{}^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HPO_4{}^{2-}(aq) \qquad K_{a2} = 6.2 \times 10^{-8}$$

$$\text{Third ionization: } HPO_4{}^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + PO_4{}^{3-}(aq) \qquad K_{a3} = 4.2 \times 10^{-13}$$

Eins og í dæmunum um tvíróteindasýrur er hvert næsta jónunarhvarf minna umfangsmikið en það fyrra, sem kemur fram í lækkandi gildum þrepajónunarfastanna. Þetta er almennt einkenni fjölróteindasýra og fastarnir í röð eru oft ólíkir um stuðulinn 10^5 til 10^6.

Útreikningar á jafnvægisstyrkjum í lausn af H_3PO_4 geta virst flóknir vegna þessara þriggja sundrunarhvarfa. Þar sem þrepajónunarfastarnir eru ólíkir um stuðulinn 10^5 til 10^6 eru styrkbreytingarnar í síðari jónunum mjög litlar. Því má nota nálganir og einfaldari reikniaðferðir, eins og sýnt var í dæmunum hér að ofan.

Fjölróteindabasar geta tekið við fleiri en einni róteind. Karbónatjónin er dæmi um tvíróteindabasa, því hún getur tekið við tveimur róteindum, eins og sýnt er hér að neðan. Líkt og hjá fjölróteindasýrum lækka jónunarfastarnir með hverju jónunarskrefi. Jafnvægisútreikningar fyrir fjölróteindabasa fylgja sömu aðferðum og fyrir fjölróteindasýrur.

$$H_2O(l) + CO_3{}^{2-}(aq) \rightleftharpoons HCO_3{}^-(aq) + OH^-(aq) \qquad K_{b1} = 2.1 \times 10^{-4}$$

$$H_2O(l) + HCO_3{}^-(aq) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq) + OH^-(aq) \qquad K_{b2} = 2.3 \times 10^{-8}$$

14.6 Stuðpúðar

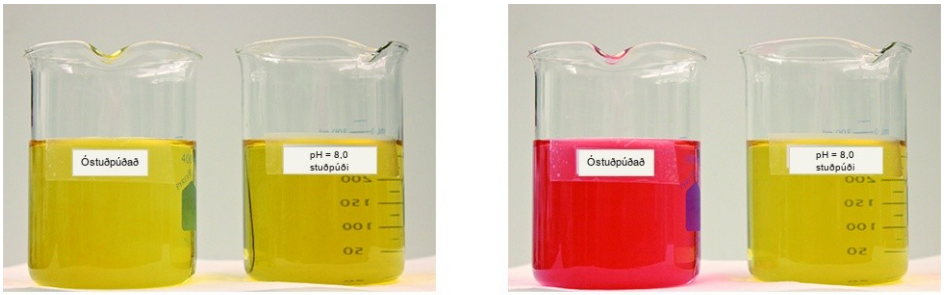
NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- lýst samsetningu og virkni sýru-basa-stuðpúða
- reiknað pH-gildi stuðpúðalausnar fyrir og eftir viðbót sýru eða basa

Lausn sem inniheldur umtalsvert magn af daufu samstæðu sýru-basapari kallast stuðpúðalausn, eða stuðpúði. Stuðpúðalausnir vinna gegn breytingum á pH-gildi þegar litlu

magni af rammri sýru eða römmum basa er bætt út í (mynd 14.14). Lausn af ediksýru og natríumasetati (CH_3COOH + CH_3COONa) er dæmi um stuðpúða úr daufri sýru og salti hennar. Lausn af ammóníaki og ammóníumklóríði ($NH_3(aq)$ + $NH_4Cl(aq)$) er dæmi um stuðpúða úr daufum basa og salti hans.



(a) (b)

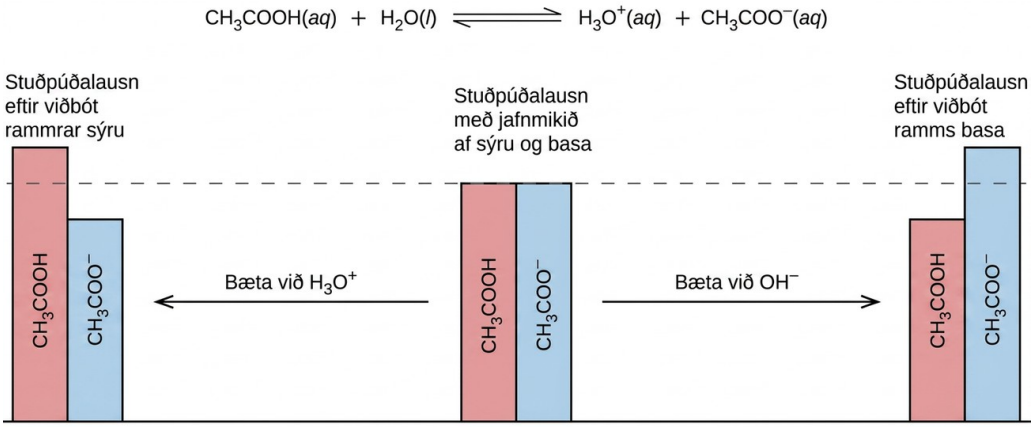
(a) Óstuðpúðaða lausnin til vinstri og stuðpúðalausnin til hægri hafa sama pH-gildi, pH 8. Þær eru basískar og eru gular vegna metýlappelsínugula litvísisins við þetta pH-gildi. (b) Eftir að 1 mL af 0,01 M HCl-lausn var bætt við hefur pH-gildi stuðpúðalausnarinnar ekki breyst svo mælanlegt sé. Óstuðpúðaða lausnin hefur hins vegar orðið súr, eins og sést á því að metýlappelsínuguli litvísirinn verður rauður við pH um það bil 4. (heimild: breytt verk eftir Mark Ott)

Hvernig stuðpúðar virka

Til að sýna hvernig stuðpúðalausn verkar skulum við skoða blöndu af nokkurn veginn jöfnu magni af ediksýru og natríumasetati. Dauft samstætt sýru-basapar í lausninni gerir henni kleift að hlutleysa hóflegt magn af viðbættum römmum basa eða rammri sýru. Ediksýran og asetatjónin í lausninni hvarfast samkvæmt jafnvæginu:

$$CH_3CO_2H(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CH_3CO_2^-(aq)$$

Þegar römmum basa er bætt við lausnina hvarfast hann við oxóníumjónirnar í þessu jafnvægi og jafnvægið hliðrast til hægri. Meira af daufu sýrunni, ediksýru, jónast þá og mestur hluti viðbætta basans er hlutleystur. Á sama hátt hliðrar viðbætt römm sýra jafnvæginu til vinstri, þannig að meira myndast af daufu samstæðu sýrunni, ediksýru. Mynd 14.15 sýnir myndrænt hvernig styrkur samstæða sýru-basaparsins breytist þegar basa eða sýru er bætt í stuðpúðann.



Mynd 14.15 Stuðpúðavirkni í blöndu af ediksýru og asetati.

DÆMI 14.20

Breytingar á pH-gildi í stuðpúðuðum og óstuðpúðuðum lausnum

Asetatstuðpúðar eru notaðir í lífefnafræðilegum rannsóknum á ensímum og öðrum efnaþáttum frumna til að koma í veg fyrir pH-breytingar sem gætu haft áhrif á lífefnafræðilega virkni þessara efna.

(a) Reiknaðu pH-gildi asetatstuðpúða sem er blanda af 0,10 M ediksýru og 0,10 M natríumasetati.

(b) Reiknaðu pH-gildið eftir að 1,0 mL af 0,10 M NaOH er bætt við 100 mL af þessum stuðpúða.

(c) Til samanburðar skaltu reikna pH-gildið eftir að 1,0 mL af 0,10 M NaOH er bætt við 100 mL af óstuðpúðaðri lausn með pH-gildi 4,74.

Lausn

(a) Ef ICE-aðferðinni er beitt við þennan jafnvægisútreikning fæst eftirfarandi:

	CH_3CO_2H +	H_2O ⇌	H_3O^+ +	$CH_3CO_2^-$
Upphafsstyrkur (*M*)	0.10		~0	0.10
Breyting (*M*)	$-x$		$+x$	$+x$
Jafnvægisstyrkur (*M*)	$0.10 - x$		x	$0.10 + x$

Ef jafnvægisstyrkirnir eru settir inn í K_a-stæðuna, gert er ráð fyrir að x << 0,10 og einfaldaða jafnan er leyst fyrir x fæst:

$$x = 1.8 \times 10^{-5}\,M$$

$$[H_3O^+] = 0 + x = 1.8 \times 10^{-5}\,M$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log\left(1.8 \times 10^{-5}\right)$$

$$= 4.74$$

(b) Reiknaðu pH-gildið eftir að 1,0 mL af 0,10 M NaOH hefur verið bætt við 100 mL af þessum stuðpúða.

Viðbættur rammur basi hlutleysir hluta ediksýrunnar og myndar samstæða basann, asetatjónina. Reiknaðu nýjan styrk þessara tveggja stuðpúðaþátta og endurtaktu síðan jafnvægisútreikninginn úr lið (a) með nýju styrkjunum.

$$0.0010\,\text{L} \times \left(\frac{0.10\,\text{mol NaOH}}{1\,\text{L}}\right) = 1.0 \times 10^{-4}\,\text{mol NaOH}$$

Upphaflegt efnismagn ediksýru er:

$$0.100\,\text{L} \times \left(\frac{0.100\,\text{mol}\,\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}}{1\,\text{L}}\right) = 1.00 \times 10^{-2}\,\text{mol}\,\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$$

Efnismagn ediksýru sem er eftir eftir að hluti hennar hefur verið hlutleystur með viðbætta basanum er:

$$\left(1.0 \times 10^{-2}\right) - \left(0.01 \times 10^{-2}\right) = 0.99 \times 10^{-2}\,\text{mol}\,\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$$

Nýmyndaða asetatjónin, ásamt asetatinu sem var til staðar í upphafi, gefur endanlegan styrk asetats:

$$\left(1.0 \times 10^{-2}\right) + \left(0.01 \times 10^{-2}\right) = 1.01 \times 10^{-2}\,\text{mol}\,\text{NaCH}_3\text{CO}_2$$

Reiknaðu mólstyrk stuðpúðaþáttanna tveggja:

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = \frac{9.9 \times 10^{-3}\,\text{mol}}{0.101\,\text{L}} = 0.098\,M$$

$$[\text{NaCH}_3\text{CO}_2] = \frac{1.01 \times 10^{-2}\,\text{mol}}{0.101\,\text{L}} = 0.100\,M$$

Með þessum styrkjum má reikna pH-gildi lausnarinnar á sama hátt og í lið (a). Þá fæst pH = 4,75, sem er aðeins örlítið frábrugðið gildinu áður en ramma basanum var bætt við.

(c) Til samanburðar skaltu reikna pH-gildið eftir að 1,0 mL af 0,10 M NaOH er bætt við 100 mL af óstuðpúðaðri lausn með pH-gildi 4,74.

Efnismagn oxóníumjóna sem er í lausninni í upphafi er:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4.74} = 1.8 \times 10^{-5}\,M$$

$$\text{mol}\,\text{H}_3\text{O}^+ = \left(0.100\,L\right)\left(1.8 \times 10^{-5}\,M\right) = 1.8 \times 10^{-6}\,\text{mol}\,\text{H}_3\text{O}^+$$

Efnismagn hýdroxíðjóna sem bætt er út í lausnina er:

$$\text{mol}\,\text{OH}^- = \left(0.0010\,L\right)\left(0.10\,M\right) = 1.0 \times 10^{-4}\,\text{mol}\,\text{OH}^-$$

Viðbættu hýdroxíðjónirnar hlutleysa oxóníumjónir með hvarfinu:

$$H_3O^+(aq) + OH^-(aq) \leftrightharpoons 2\,H_2O(l)$$

Efnamagnshlutföllin 1:1 í þessu hvarfi sýna að hýdroxíð er í umfram magni, því efnismagn þess er meira en upphaflegt efnismagn oxóníumjóna.

Eftirstandandi efnismagn hýdroxíðjóna er:

$$1.0 \times 10^{-4}\,\text{mol} - 1.8 \times 10^{-6}\,\text{mol} = 9.8 \times 10^{-5}\,\text{mol}\,OH^-$$

sem samsvarar þessum mólstyrk hýdroxíðjóna:

$$9.8 \times 10^{-5}\,\text{mol}\,OH^- / 0.101\,L = 9.7 \times 10^{-4}\,M$$

pH-gildi lausnarinnar reiknast þá sem:

$$\text{pH} = 14.00 - \text{pOH} = 14.00 - -\log\left(9.7 \times 10^{-4}\right) = 10.99$$

Í þessari óstuðpúðuðu lausn veldur viðbót basans verulegri hækkun á pH-gildi, úr 4,74 í 10,99. Það er mikil breyting miðað við örlitla hækkunina í stuðpúðalausninni í lið (b), úr 4,74 í 4,75.

Prófaðu þig

Sýndu fram á að viðbót 1,0 mL af 0,10 M HCl breytir pH-gildi 100 mL af $1{,}8 \times 10^{-5}$ M HCl-lausn úr 4,74 í 3,00.×

SVAR:

Upphaflegt pH-gildi $1{,}8 \times 10^{-5}$ M HCl er pH = $-\log[H_3O^+] = -\log(1{,}8 \times 10^{-5}) = 4{,}74$. Efnismagn H_3O^+ í 100 mL af $1{,}8 \times 10^{-5}$ M HCl er $1{,}8 \times 10^{-5}$ mol/L × 0,100 L = $1{,}8 \times 10^{-6}$ mol. Viðbót 1,0 mL af 0,10 M HCl bætir við $1{,}0 \times 10^{-4}$ mol af H_3O^+. Nýtt pH-gildi fæst þá með eftirfarandi útreikningi:

×

×

×

×

×

×

×

×

$$\text{pH} = -\log\left[\text{H}_3\text{O}^+\right] = -\log\left(\frac{\text{total moles H}_3\text{O}^+}{\text{total volume}}\right) = -\log\left(\frac{1.0\times10^{-4}\,\text{mol} + 1.8\times10^{-6}\,\text{mol}}{101\,\text{mL}\left(\frac{1\,\text{L}}{1000\,\text{mL}}\right)}\right) = 3.00$$

Stuðpúðageta

Stuðpúðalausnir hafa ekki ótakmarkaða getu til að halda pH-gildi tiltölulega stöðugu (mynd 14.16). Geta stuðpúðalausnar til að vinna gegn pH-breytingum byggist á því að nægilegt magn sé til staðar af daufu samstæðu sýrunni og samstæða basanum. Þegar viðbætt sýra eða basi hefur eytt öðrum þætti stuðpúðaparsins missir lausnin stuðpúðavirkni sína.



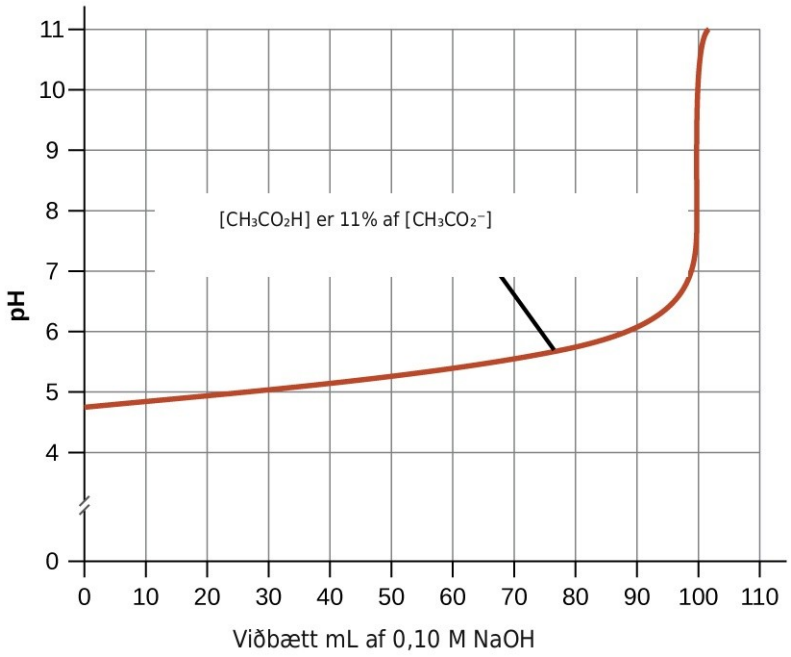
Mynd 14.16 Metýlappelsínuguli litvísirinn breytir um lit þegar pH-gildið breytist. Litabreytingin sýnir að stuðpúðageta stuðpúðalausnar er ekki ótakmörkuð. (heimild: breyting á verki eftir Mark Ott)

Stuðpúðageta er það magn sýru eða basa sem hægt er að bæta út í tiltekið rúmmál stuðpúðalausnar áður en pH-gildið breytist verulega, yfirleitt um eina pH-einingu. Stuðpúðageta ræðst af magni daufu sýrunnar og samstæða basans í stuðpúðanum. Hún er mest þegar styrkir sýru og samstæða basa eru svipaðir og minnkar þegar annar þátturinn verður miklu minni en hinn.

Val á hentugum stuðpúðablöndum

Tvær gagnlegar þumalputtareglur gilda við val á stuðpúðablöndum:

1. Góð stuðpúðablanda ætti að hafa svipaðan styrk af báðum þáttum sínum. Stuðpúðalausn hefur að jafnaði misst notagildi sitt þegar annar þáttur stuðpúðaparsins er minni en um 10% af hinum.



Góð stuðpúðablanda ætti að hafa svipaðan styrk af báðum þáttum sínum. Stuðpúðalausn hefur að jafnaði misst notagildi sitt þegar annar þáttur stuðpúðaparsins er minni en um 10% af hinum. Mynd 14.17 sýnir hvernig pH-gildi breytist í stuðpúðalausn ediksýru og asetatjónar þegar basa er bætt við. Upphaflegt pH-gildi er 4,74. Breyting um 1 pH-einingu á sér stað þegar styrkur ediksýru hefur minnkað niður í 11% af styrk asetatjónarinnar. $[CH_3CO_2^-] = 0.10\,M$.

2. Daufar sýrur og sölt þeirra henta betur sem stuðpúðar fyrir pH-gildi undir 7; daufir basar og sölt þeirra henta betur sem stuðpúðar fyrir pH-gildi yfir 7.

Blóð er mikilvægt dæmi um stuðpúðalausn. Helsta sýran og jónin sem sjá um stuðpúðavirkni blóðs eru kolsýra, H_2CO_3, og vetniskarbónatjónin, HCO_3^-. Þegar oxóníumjón berst í blóðrásina er hún fjarlægð að mestu með hvarfinu: HCO_3^-.

$$H_3O^+(aq) + HCO_3^-(aq) \rightarrow H_2CO_3(aq) + H_2O(l)$$

Viðbættri hýdroxíðjón er eytt með hvarfinu:

$$OH^-(aq) + H_2CO_3(aq) \rightarrow HCO_3^-(aq) + H_2O(l)$$

Viðbættri rammri sýru eða römmum basa er þannig í raun breytt í mun daufari sýru eða basa stuðpúðaparsins: H_3O^+ breytist í H_2CO_3 og OH^- breytist í HCO_3^-. pH-gildi blóðs helst því mjög nálægt því gildi sem kolsýru-vetniskarbónat-stuðpúðakerfið ákvarðar.

Henderson-Hasselbalch-jafnan

Segðina fyrir jónunarfasta lausnar af daufri sýru má rita þannig:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-)}{[HA]}$$

Ef jöfnunni er umraðað til að leysa fyrir [H3O+] fæst:

$$[H_3O^+] = K_a \times \frac{[HA]}{[A^-]}$$

Ef tekinn er neikvæður logaritmi af báðum hliðum þessarar jöfnu fæst:

$$-\log[H_3O^+] = -\log K_a - \log \frac{[HA)}{[A^-)},$$

sem má rita sem:

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-)}{[HA)}$$

þar sem pK_a er neikvæður logaritmi jónunarfasta daufu sýrunnar ($pK_a = -\log K_a$). Þessi jafna tengir saman pH-gildi, jónunarfasta daufu sýrunnar og styrk daufu samstæðu sýru-basaparanna í stuðpúðalausninni. Hún er kölluð Henderson-Hasselbalch-jafnan.

SVIPMYND AF EFNAFRÆÐINGI

Lawrence Joseph Henderson og Karl Albert Hasselbalch

Lawrence Joseph Henderson (1878-1942) var bandarískur læknir, lífefnafræðingur og lífeðlisfræðingur, auk þess sem hann sinnti fleiri fræðasviðum. Hann lauk læknisprófi frá Harvard og stundaði síðan nám í Strassborg í tvö ár, sem þá var hluti af Þýskalandi, áður en hann sneri aftur til Harvard sem kennari. Hann varð að lokum prófessor í líffræðilegri efnafræði við Harvard-læknadeildina og síðar prófessor í efnafræði við Harvard-háskóla. Henderson rannsakaði meðal annars sýru-basa-jafnvægi í blóði og lagði grunn að stærðfræðilegri lýsingu á stuðpúðum.

Árið 1916 notaði Karl Albert Hasselbalch (1874-1962), danskur læknir og efnafræðingur, verk Hendersons til að setja jafnvægistengslin fram á logaritmísku formi. Hasselbalch hafði áður birt grein með Christian Bohr árið 1904 um Bohr-áhrifin, sem lýsa því hvernig hæfni blóðrauða til að binda súrefni breytist með sýrustigi blóðsins. Henderson-Hasselbalch-jafnan er enn notuð víða í efnafræði, lífefnafræði og læknisfræði.

HVERNIG VÍSINDAGREINAR TENGJAST

Læknisfræði: Stuðpúðakerfið í blóði

Eðlilegt pH-gildi blóðs í mönnum er um 7,4. Kolsýru-vetniskarbónat-stuðpúðakerfið í blóði byggist á eftirfarandi jafnvægishvarfi:

$$CO_2(g) + 2\,H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

Styrkur kolsýru, H2CO3, er um það bil 0,0012 M og styrkur vetniskarbónatjónarinnar er um 0,024 M. Með Henderson-Hasselbalch-jöfnunni og pKa kolsýru við líkamshita má reikna pH blóðs:HCO_3^-,

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_\mathrm{a} + \log\frac{[\mathrm{base}]}{[\mathrm{acid}]} = 6.4 + \log\frac{0.024}{0.0012} = 7.7$$

Það kann að virðast óvenjulegt að styrkur H2CO3 sé mun lægri en styrkur HCO3⁻, en þessi ójöfnuður stafar af því að flestar efnaskiptaafurðir sem berast í blóðrásina eru súrar. Blóðið þarf því að geta tekið við meiri sýru en basa. Þegar sýra berst í blóðið hvarfast HCO3⁻ við H3O⁺ og myndar H2CO3, sem getur síðan breyst í CO2 og H2O. Lungun fjarlægja CO2 og þannig helst jafnvægi stuðpúðakerfisins.HCO_3^-

Mjólkursýra myndast í vöðvum við áreynslu. Þegar mjólkursýran berst út í blóðrásina hlutleysir HCO3⁻ hana og myndar H2CO3. Ensím hraðar síðan sundrun umfram kolsýru í CO2 og H2O og CO2 er losað með útöndun. Þetta skýrir hvers vegna við öndum hraðar við mikla áreynslu: líkaminn þarf að fjarlægja CO2 til að koma í veg fyrir að [H3O⁺] hækki og pH-gildi blóðsins lækki.HCO_3^-

---

TENGILL Á NÁMSEFNI

Skoðaðu upplýsingar um stuðpúðakerfi í náttúrulegu vatni.

14.7 Sýru-basa-títranir

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- túlkað títrunarferla fyrir sýru-basa-kerfi með römmum og daufum sýrum og bösum
- reiknað pH-gildi sýnis á mikilvægum stigum títrunar
- útskýrt hlutverk sýru-basa-litvísa

Eins og fram kom í kaflanum um efnamagnfræði efnahvarfa má nota títranir til megindlegrar greiningar á styrk sýra eða basa í lausnum. Í þessum kafla skoðum við þau efnajafnvægi sem liggja að baki og gera sýru-basa-títrun að gagnlegri greiningaraðferð.

Títrunarferlar

Títrunarferill er línurit sem sýnir eiginleika lausnar sem fall af magni viðbættrar títrunarlausnar. Í sýru-basa-títrunum er pH-gildi lausnarinnar gagnlegt til að fylgjast með, því það breytist á fyrirsjáanlegan hátt með samsetningu lausnarinnar. Því má nota pH-gildið til að fylgjast með framvindu títrunar og finna endapunkt hennar. Eftirfarandi sýnidæmi sýnir hvernig pH-gildi títrunarlausnar er reiknað eftir að tilteknu rúmmáli títrunarlausnar hefur verið bætt við. Fyrra dæmið fjallar um títrun rammrar sýru, þar sem aðeins þarf

efnamagnfræðilega útreikninga til að finna pH-gildi lausnarinnar. Seinna dæmið fjallar um títrun daufrar sýru, þar sem jafnvægisútreikninga þarf einnig.

DÆMI 14.21

Útreikningur á pH-gildi í títrunarlausnum: römm sýra/rammur basi

Títraðir eru 25,00 mL af 0,100 M HCl (römm sýra) með 0,100 M NaOH (rammur basi). Títrunarferillinn er sýndur á mynd 14.18. Reiknaðu pH-gildið við eftirfarandi rúmmál af viðbættri basalausn:

(a) 0,00 mL

(b) 12,50 mL

(c) 25,00 mL

(d) 37,50 mL

Lausn

). Reiknaðu pH-gildið við þessi rúmmál af viðbættri basalausn:

$$\mathrm{pH} = -\log\left(0.100\right) = 1.000$$

(b) Rúmmál títrunarlausnar = 12,50 mL. Þar sem sýrusýnið og basatítrunarlausnin hvarfast í 1:1 hlutfalli og hafa sama styrk er minna en efnamagnfræðilegu magni af basa bætt við. Basinn eyðist því allur í hvarfi við umframsýru í sýninu. Styrkur sýrunnar sem eftir er fæst með því að draga hvarfað efnismagn frá upphaflegu efnismagni og deila síðan með rúmmáli lausnarinnar:

$$[\mathrm{H_3O^+}] = \frac{\mathrm{n}\left(\mathrm{H^+}\right)}{V} = \frac{0.002500\ \mathrm{mol} \times \left(\frac{1000\ \mathrm{mL}}{1\ \mathrm{L}}\right) - 0.100\,M \times 12.50\ \mathrm{mL}}{25.00\ \mathrm{mL} + 12.50\ \mathrm{mL}} = 0.0333\,M$$

(c) Rúmmál títrunarlausnar = 25,00 mL. Hér hefur efnamagnfræðilegu magni af basa verið bætt við, það er jafngildispunktinum hefur verið náð. Þá eru aðeins myndefni hlutleysingarhvarfsins í lausninni, vatn og NaCl. Hvorki katjón né anjón þessa salts gengur undir sýru-basa-jónun; eina ferlið sem myndar oxóníumjónir er sjálfjónun vatns. Lausnin er hlutlaus og hefur pH = 7,00.

(d) Rúmmál títrunarlausnar = 37,50 mL. Hér hefur títrunarlausn verið bætt við umfram jafngildispunktinn. pH-gildi lausnarinnar er þá reiknað út frá styrk hýdroxíðjóna:

$$\mathrm{n}\left(\mathrm{OH^-}\right)_0 > \mathrm{n}\left(\mathrm{H^+}\right)_0$$

$$[\mathrm{OH^-}] = \frac{\mathrm{n}\left(\mathrm{OH^-}\right)}{V} = \frac{0.100\,M \times 37.50\ \mathrm{mL} - 0.002500\ \mathrm{mol} \times \left(\frac{1000\ \mathrm{mL}}{1\ \mathrm{L}}\right)}{25.00\ \mathrm{mL} + 37.50\ \mathrm{mL}} = 0.0200\,M$$

pH = 14,00 − pOH = 14,00 + log([OH^-]) = 14,00 + log(0,0200) = 12,30

Prófaðu þig

(b) Rúmmál títrunarlausnar = 12,50 mL. Þar sem sýrusýnið og basatítrunarlausnin hvarfast í 1:1 hlutfalli og hafa sama styrk er minna en efnamagnfræðilegu magni af basa bætt við. Basinn eyðist því allur í hvarfi við umframsýru í sýninu. Styrkur sýrunnar sem eftir er fæst með því að draga hvarfað efnismagn frá upphaflegu efnismagni og deila síðan með rúmmáli lausnarinnar:

SVAR:

0.00: 1.000; 15.0: 1.5111; 25.0: 7; 40.0: 12.523

DÆMI 14.22

Títrun daufrar sýru með römmum basa

Lítum á títrun 25,00 mL af 0,100 M CH_3CO_2H með 0,100 M NaOH. Hvarfið má tákna þannig:

$$CH_3CO_2H + OH^- \rightarrow CH_3CO_2^- + H_2O$$

Reiknaðu pH-gildi títrunarlausnarinnar eftir að eftirfarandi rúmmáli af NaOH-títrunarlausn hefur verið bætt við:

(a) 0,00 mL

(b) 25,00 mL

(c) 12,50 mL

(d) 37,50 mL

Lausn

(a) Upphaflegt pH-gildi ediksýrulausnarinnar er reiknað með hefðbundinni ICE-aðferð:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3CO_2^-]}{[CH_3CO_2H]} \approx \frac{[H_3O^+]^2}{[CH_3CO_2H]_0}, \text{ and}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \times [CH_3CO_2H]} = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 0.100} = 1.3 \times 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log\left(1.3 \times 10^{-3}\right) = 2.87$$

(b) Sýran og títrunarlausnin hvarfast í 1:1 hlutfalli og sýnið og títrunarlausnin hafa sama styrk; þetta rúmmál títrunarlausnar táknar því jafngildispunktinn. Ólíkt dæminu um römmu sýruna hér að ofan inniheldur hvarfblandan í þessu tilviki daufan samstæðan basa, asetatjónina. pH-gildi lausnarinnar er reiknað með hliðsjón af basajónun asetats, sem er til staðar í styrknum:

$$\frac{0.00250 \text{ mol}}{0.0500 \text{ L}} = 0.0500 \text{ M } CH_3CO_2^-$$

Basajónun asetats er táknuð með jöfnunni:

$$\mathrm{CH_3CO_2^-}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{CH_3CO_2H}(aq) + \mathrm{OH^-}(aq)$$

$$K_\mathrm{b} = \frac{[\mathrm{H^+}][\mathrm{OH^-}]}{K_\mathrm{a}} = \frac{K_\mathrm{w}}{K_\mathrm{a}} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$

Ef gert er ráð fyrir að x << 0,0500 má reikna pH-gildið með hefðbundinni ICE-aðferð: K_b = x²/(0,0500 M).$K_\mathrm{b} = \frac{x^2}{0.0500\,M}$

$$x = [\mathrm{OH^-}] = 5.3 \times 10^{-6}$$

$$\mathrm{pOH} = -\log\left(5.3 \times 10^{-6}\right) = 5.28$$

$$\mathrm{pH} = 14.00 - 5.28 = 8.72$$

Taktu eftir að pH-gildi við jafngildispunkt þessarar títrunar er verulega hærra en 7, eins og búast má við þegar dauf sýra er títruð með römmum basa.

(c) Rúmmál títrunarlausnar = 12,50 mL. Þetta rúmmál er helmingur af efnamagnfræðilegu magni títrunarlausnar, þannig að helmingur ediksýrunnar hefur verið hlutleystur og jafnmikið af asetatjónum hefur myndast. Styrkur þessara samstæðu sýru-basapara er því jafn. Þægilegt er að reikna pH-gildið með Henderson-Hasselbalch-jöfnunni:

$$\mathrm{pH} = p\,K_\mathrm{a} + \log\frac{[\mathrm{Base}]}{[\mathrm{Acid}]} = -\log\left(K_\mathrm{a}\right) + \log\frac{[\mathrm{CH_3CO_2^-}]}{[\mathrm{CH_3CO_2H}]} = -\log\left(1.8 \times 10^{-5}\right) + \log(1)$$

$$\mathrm{pH} = -\log\left(1.8 \times 10^{-5}\right) = 4.74$$

(pH = pKa við hálfjafngildispunkt í títrun veikrar sýru)

(d) Rúmmál títrunarlausnar = 37,50 mL. Þetta rúmmál er efnamagnfræðilegt umframmagn af títrunarlausn. Hvarflausnin inniheldur bæði títrunarafurðina, asetatjónir, og umfram ramma basann. Í slíkum lausnum ræðst pH-gildi lausnarinnar fyrst og fremst af umframmagni ramma basans:

$$[\mathrm{OH^-}] = \frac{(0.003750\ \mathrm{mol} - 0.00250\ \mathrm{mol})}{0.06250\ \mathrm{L}} = 2.00 \times 10^{-2}\,M$$

$$\mathrm{pOH} = -\log\left(2.00 \times 10^{-2}\right) = 1.70, \text{ and } \mathrm{pH} = 14.00 - 1.70 = 12.30$$

Prófaðu þig

(c) Rúmmál títrunarlausnar = 12,50 mL. Þetta rúmmál er helmingur af efnamagnfræðilegu magni títrunarlausnar, þannig að helmingur ediksýrunnar hefur verið hlutleystur og jafnmikið af asetatjónum hefur myndast. Styrkur þessara samstæðu sýru-basapara er því jafn. Þægilegt er að reikna pH-gildið með Henderson-Hasselbalch-jöfnunni:

SVAR:

0,00 mL: 2,37; 15,0 mL: 3,92; 25,00 mL: 8,29; 30,0 mL: 12,097

Með frekari útreikningum, svipuðum þeim í sýnidæminu á undan, fæst fyllra mat á títrunarferlum. Yfirlit yfir pH/rúmmáls-gagnapör fyrir títranir rammrar og daufrar sýru er gefið í töflu 14.2 og sett upp sem títrunarferlar á mynd 14.18. Samanburður á þessum tveimur ferlum sýnir nokkur mikilvæg hugtök sem best er að skoða með því að skipta títruninni í fjögur stig:

upphafsástand (rúmmál viðbættrar títrunarlausnar = 0 mL): sýran sem er títruð ákvarðar pH-gildið; þar sem sýrusýnin tvö hafa sama styrk hefur daufa sýran hærra upphaflegt pH-gildi.

fyrir jafngildispunkt (0 mL < V < 25 mL): pH-gildi lausnarinnar hækkar smám saman og sýran eyðist í hvarfi við viðbætta títrunarlausn; samsetningin inniheldur óhvarfaða sýru og hvarfafurðina, samstæða basa hennar.

jafngildispunktur (V = 25 mL): skarpt pH-stökk sést þegar samsetning lausnarinnar breytist úr súrri yfir í annaðhvort hlutlausa (fyrir römmu sýruna) eða basíska (fyrir daufu sýruna). Í tilviki daufu sýrunnar ákvarðast pH-gildið af jónun samstæða basa sýrunnar.

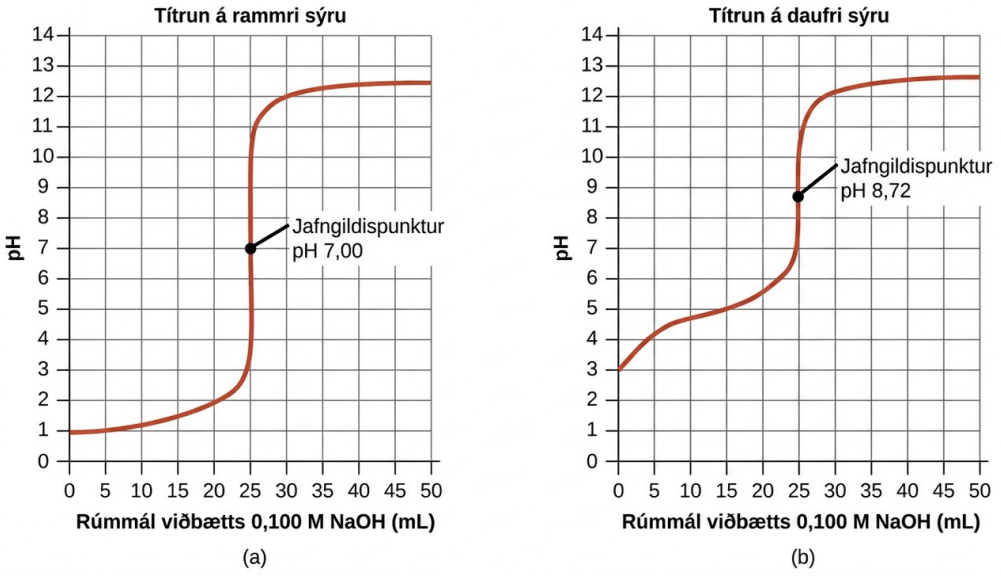
eftir jafngildispunkt (V > 25 mL): umframmagn ramma basans í viðbættu títrunarlausninni ákvarðar pH-gildið; þar sem bæði sýnin eru títruð með sömu títrunarlausn líta báðir títrunarferlarnir svipað út á þessu stigi.

pH-gildi við títrun á rammri sýru og daufri sýru

Tafla 14.2

Rúmmál viðbættrar 0,100 M NaOH-lausnar (mL)	**Mól viðbætts NaOH**	**pH-gildi 0,100 M HCl[1] 1 Titration of 25.00 mL of 0.100 *M* HCl (0.00250 mol of HCl) with 0.100 *M* NaOH.**	**pH Values 0.100 *M* CH_3CO_2H2 2 Titration of 25.00 mL of 0.100 *M* CH_3CO_2H (0.00250 mol of CH_3CO_2H) with 0.100 *M* NaOH.**
0.0	0.0	1.00	2.87
5.0	0.00050	1.18	4.14
10.0	0.00100	1.37	4.57
15.0	0.00150	1.60	4.92
20.0	0.00200	1.95	5.35
22.0	0.00220	2.20	5.61
24.0	0.00240	2.69	6.13
24.5	0.00245	3.00	6.44
24.9	0.00249	3.70	7.14

Rúmmál viðbættrar 0,100 M NaOH-lausnar (mL)	Mól viðbætts NaOH	pH-gildi 0,100 M HCl[1] 1 Titration of 25.00 mL of 0.100 *M* HCl (0.00250 mol of HCl) with 0.100 *M* NaOH.	pH Values 0.100 *M* CH_3CO_2H2 2 Titration of 25.00 mL of 0.100 *M* CH_3CO_2H (0.00250 mol of CH_3CO_2H) with 0.100 *M* NaOH.
25.0	0.00250	7.00	8.72
25.1	0.00251	10.30	10.30
25.5	0.00255	11.00	11.00
26.0	0.00260	11.29	11.29
28.0	0.00280	11.75	11.75
30.0	0.00300	11.96	11.96
35.0	0.00350	12.22	12.22
40.0	0.00400	12.36	12.36
45.0	0.00450	12.46	12.46
50.0	0.00500	12.52	12.52



Mynd 14.18 (a) Títrunarferill fyrir títrun 25,00 mL af 0,100 M HCl (römm sýra) með 0,100 M NaOH (rammur basi) hefur jafngildispunkt við pH 7,00. (b) Títrunarferill fyrir títrun 25,00 mL af 0,100 M ediksýru (dauf sýra) með 0,100 M NaOH (rammur basi) hefur jafngildispunkt við pH 8,72.

Sýru-basa vísar

Ákveðin lífræn efni skipta um lit í þynntri lausn þegar styrkur oxóníumjóna nær tilteknu gildi. Fenólftaleín er til dæmis litlaust í vatnslausnum þar sem styrkur oxóníumjóna er meiri

en $5{,}0 \times 10^{-9}$ M (pH < 8,3). Í basískari lausnum, þar sem styrkur oxóníumjóna er minni en $5{,}0 \times 10^{-9}$ M (pH > 8,3), verður það rautt eða bleikt. Efni á borð við fenólftaleín, sem nota má til að ákvarða pH-gildi lausnar, kallast sýru-basa-litvísar. Sýru-basa-litvísar eru annaðhvort daufar lífrænar sýrur eða daufir lífrænir basar.

×

×

Jafnvægið í lausn sýru-basa-litvísisins metýlappelsínuguls, sem er dauf sýra, má setja fram með jöfnu þar sem HIn táknar einfaldlega hina flóknu sameind metýlappelsínuguls:

$$\underset{\text{red}}{\mathrm{HIn}(aq)} + \mathrm{H_2O}(l) \quad \rightleftharpoons \quad \mathrm{H_3O^+}(aq) + \underset{\text{yellow}}{\mathrm{In^-}(aq)}$$

$$K_a = \frac{[\mathrm{H_3O^+}][\mathrm{In^-}]}{[\mathrm{HIn}]} = 4.0 \times 10^{-4}$$

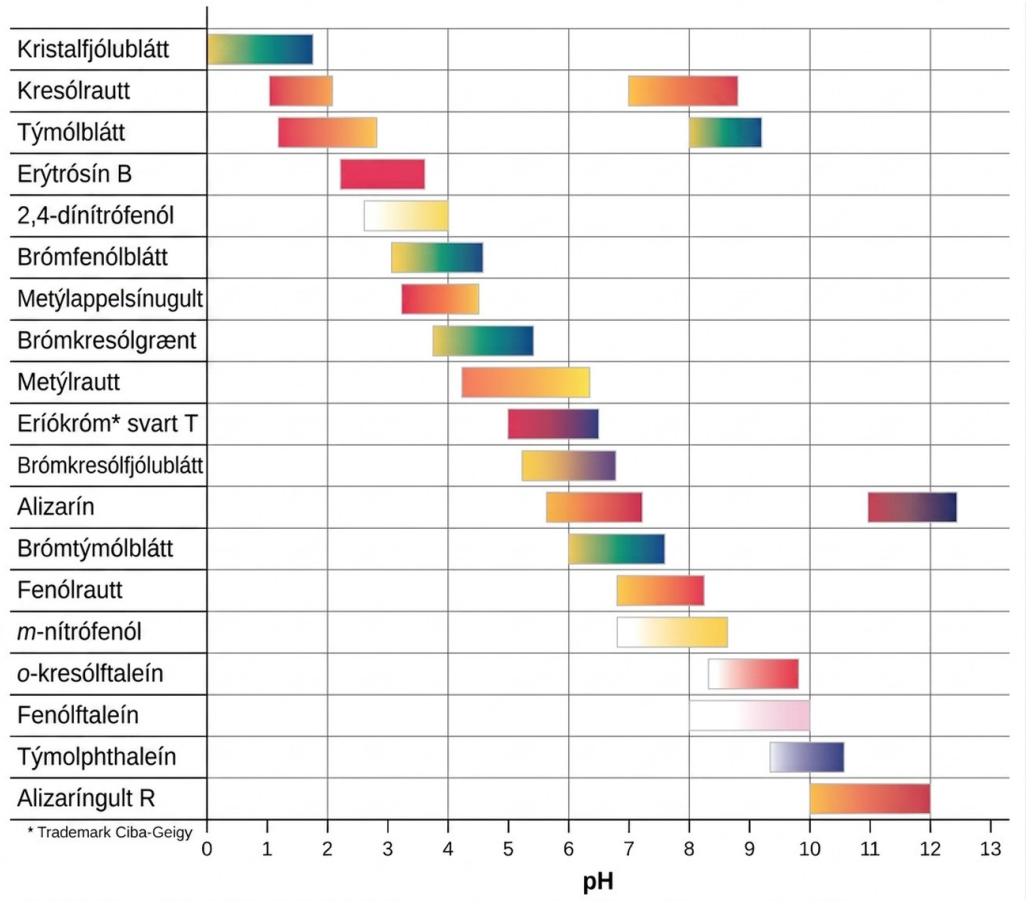
Anjón metýlappelsínuguls, In^-, er gul en ójónaða formið, HIn, er rautt. Þegar sýru er bætt út í lausn af metýlappelsínugulu hliðrar aukinn styrkur oxóníumjóna jafnvæginu í átt að ójónaða rauða forminu, í samræmi við lögmál Le Châteliers. Ef basa er bætt við hliðrast jafnvægið í átt að gula forminu. Þessi hegðun er alveg hliðstæð virkni stuðpúðalausna.

Sýnilegur litur litvísislausnar ræðst af hlutfalli styrks efnanna tveggja, In^- og HIn. Ef stærstur hluti litvísisins, yfirleitt um 60-90% eða meira, er til staðar sem In^-, virðist lausnin gul. Ef stærstur hluti hans er til staðar sem HIn virðist lausnin rauð. Henderson-Hasselbalch-jafnan nýtist til að skilja sambandið milli pH-gildis litvísislausnar og samsetningar hennar, og þar með sýnilegs litar:

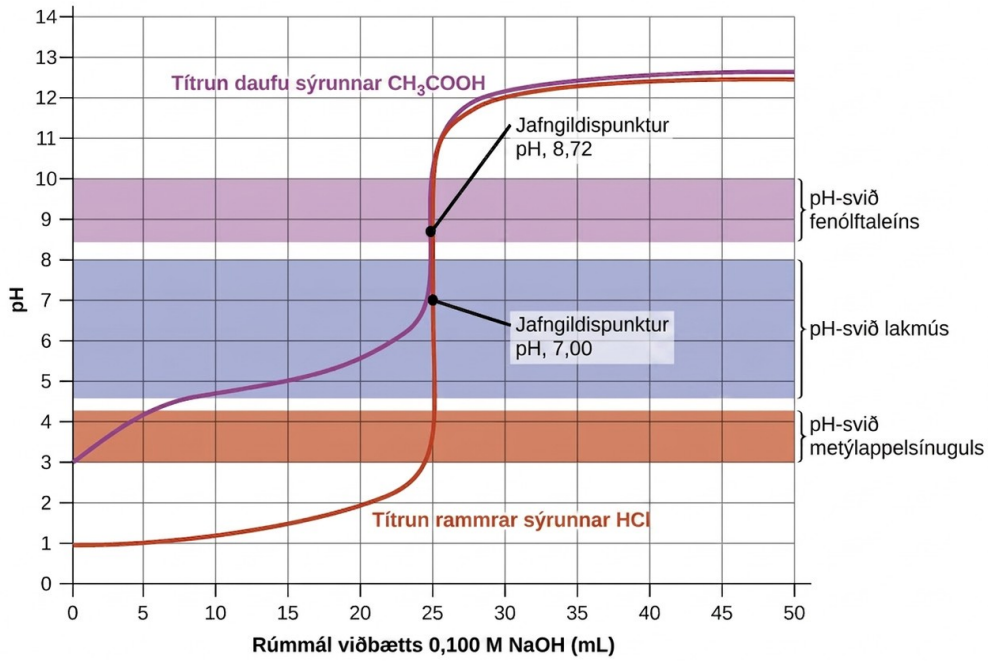
$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K\,\mathrm{a} + \log\left(\frac{[\mathrm{In^-}]}{[\mathrm{HIn}]}\right)$$

Í lausnum þar sem pH > pK_a verður lograliðurinn að vera jákvæður, sem sýnir að samstætt basaform litvísisins er í umfram magni (gul lausn). Þegar pH < pK_a verður lograliðurinn að vera neikvæður, sem sýnir að samstæða sýruformið er í umfram magni (rauð lausn). Þegar pH-gildi lausnarinnar er nálægt pK_a litvísisins eru umtalsverð magn af báðum samstæðu formunum til staðar og litur lausnarinnar verður samlagning litanna tveggja, guls og rauðs, það er appelsínugulur. Litabreytingarbil, eða pH-bil, sýru-basa-litvísis er skilgreint sem það pH-bil þar sem litabreyting sést. Hjá flestum litvísum er þetta bil um það bil $pK_a \pm 1$.

Til eru margir mismunandi sýru-basa-litvísar sem spanna breitt pH-svið og má nota til að ákvarða nálægt pH-gildi óþekktrar lausnar með útilokunaraðferð. Alhliða litvísar og pH-pappír innihalda blöndu litvísa og sýna mismunandi liti við mismunandi pH-gildi. Mynd 14.19 sýnir nokkra litvísa, liti þeirra og litabreytingarbil.



Mynd 14.19 Þetta línurit sýnir litabreytingarbil nokkurra sýru-basa-litvísa.



Mynd 14.20 Títrunarferlar rammrar og daufrar sýru sýna hvernig velja má hentugan sýru-basa-litvísi. Hver sem er af vísunum þremur gefur nokkuð skarpa litabreytingu við jafngildispunkt títrunar römmu sýrunnar, en aðeins fenólftaleín hentar fyrir títrun daufu sýrunnar.

Títrunarferlarnir á mynd 14.20 sýna hvernig velja má hentugan litvísi fyrir tiltekna títrun. Í títrun römmu sýrunnar ætti hver þessara þriggja litvísa að gefa nokkuð skarpa litabreytingu og nákvæma ákvörðun endapunkts. Í þessari títrun nær pH-gildi lausnarinnar neðri mörkum litabreytingarbils metýlappelsínuguls eftir að um það bil 24 mL af títrunarlausn hefur verið bætt við; þá byrjar upphaflega rauða lausnin að virðast appelsínugul. Þegar 25 mL af títrunarlausn hefur verið bætt við, við jafngildispunktinn, er pH-gildið vel yfir efri mörkunum og lausnin verður gul. Endapunkt títrunarinnar má þá áætla sem það rúmmál títrunarlausnar sem gefur greinilega litabreytingu úr appelsínugulu í gult. Flestum mannsaugum reynist erfitt að greina þessa litabreytingu nákvæmlega. Nákvæmari mat á endapunkti títrunar fæst með lakmús eða fenólftaleíni, en litabreytingarbil beggja falla innan bröttu pH-hækkunarinnar sem verður í kringum jafngildispunktinn við 25,00 mL.

Títrunarferill daufu sýrunnar á mynd 14.20 sýnir að aðeins einn af þessum þremur litvísum hentar til að greina endapunktinn. Ef metýlappelsínugult er notað í þessari títrun breytist lausnin smám saman úr rauðu í appelsínugult og síðan gult yfir tiltölulega stórt rúmmálsbil, 0-6 mL, og litabreytingunni lýkur löngu áður en jafngildispunktinum við 25 mL er náð. Lakmús myndi sýna litabreytingu sem hefst eftir að 7-8 mL af títrunarlausn hefur verið bætt við og lýkur rétt fyrir jafngildispunktinn. Fenólftaleín hefur hins vegar litabreytingarbil sem nær vel yfir snögga pH-breytinguna við jafngildispunkt títrunarinnar. Skörp litabreyting úr litlausu í bleikt sést þá á mjög litlu rúmmálsbili í kringum jafngildispunktinn.

Lykilhugtök

sýrujónun
hvarf þar sem róteind flyst frá sýru til vatns og myndar oxóníumjónir og samstæðan basa sýrunnar

sýrujónunarfasti (K_a)
jafnvægisfasti fyrir sýrujónunarhvarf

sýru-basa-litvísir
dauf sýra eða daufur basi þar sem samstæða formið gefur lausninni annan lit; notaður við sjónrænt mat á pH-gildi lausnar

súr
lýsir lausn þar sem $[H_3O^+] > [OH^-]$

amfíprótónskur
efnategund sem getur annaðhvort gefið eða tekið við róteind í Brønsted-Lowry-sýru-basahvarfi

amfóter
efnategund sem getur verkað annaðhvort sem sýra eða basi

sjálfjónun
hvarf milli sameinda sömu efnategundar sem myndar jónir; í vatni felur hvarfið í sér róteindaflutning sem myndar oxóníumjónir og hýdroxíðjónir

basajónun
hvarf þar sem róteind flyst frá vatni til basa og myndar hýdroxíðjónir og samstæða sýru basans

basajónunarfasti (K_b)
jafnvægisfasti fyrir basajónunarhvarf

basískur
lýsir lausn þar sem $[H_3O^+] < [OH^-]$

Brønsted-Lowry-sýra
róteindagjafi

Brønsted-Lowry-basi
róteindaþegi

stuðpúði
blanda sem inniheldur umtalsvert magn af daufu samstæðu sýru-basapari; pH-gildi stuðpúðalausnar breytist lítið þegar litlu magni af sýru eða basa er bætt við

stuðpúðageta
magn sýru eða basa sem hægt er að bæta við tiltekið rúmmál stuðpúðalausnar áður en pH-gildi hennar breytist verulega, yfirleitt um eina pH-einingu

litabreytingarbil
: það pH-bil þar sem litabreyting litvísis sést

samstæð sýra
: efni sem myndast þegar basi tekur við róteind

samstæður basi
: efni sem myndast þegar sýra missir róteind

tvíróteindasýra
: sýra sem inniheldur tvö jónanleg vetnisatóm í hverri sameind

tvíróteindabasi
: basi sem getur tekið við tveimur róteindum

Henderson-Hasselbalch-jafnan
: logaritmísk útgáfa af stæðu sýrujónunarfasta, sett fram á hentugu formi til að reikna pH-gildi stuðpúðalausna

jónafeldisfasti vatns (K_w)
: jafnvægisfasti fyrir sjálfjónun vatns

jöfnunaráhrif
: sú athugun að styrkur sýra og basa í tilteknum leysi takmarkast við einkennandi sýru- og basategundir leysisins; í vatni eru það oxóníumjónir og hýdroxíðjónir

einróteindasýra
: sýra sem inniheldur eitt jónanlegt vetnisatóm í hverri sameind

hlutlaus
: lýsir lausn þar sem $[H_3O^+] = [OH^-]$

oxósýra
: þríefnasamband með sýrueiginleika; sameindir þess innihalda miðlægt málmleysingjaatóm tengt einu eða fleiri O-atómum og að minnsta kosti eitt þeirra er tengt jónanlegu H-atómi

prósentujónun
: hlutfall styrks jónaðrar sýru af upphafsstyrk sýrunnar, sett fram sem prósenta

pH
: logaritmískur mælikvarði á styrk oxóníumjóna í lausn

pOH
: logaritmískur mælikvarði á styrk hýdroxíðjóna í lausn

þrepajónun
: ferli þar sem fjölróteindasýra jónast með því að missa róteindir í röð

títrunarferill
línurit sem sýnir eiginleika sýnis, svo sem pH-gildi, sem fall af rúmmáli viðbættrar títrunarlausnar

þríróteindasýra
sýra sem inniheldur þrjú jónanleg vetnisatóm í hverri sameind

Lykiljöfnur

$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$ (at 25 °C)
$\mathrm{pH} = -\log\left[\mathrm{H_3O^+}\right]$
$\mathrm{pOH} = -\log[\mathrm{OH^-}]$
$[H_3O^+] = 10^{-\mathrm{pH}}$
$[OH^-] = 10^{-\mathrm{pOH}}$
$\mathrm{pH} + \mathrm{pOH} = \mathrm{p}K_w = 14.00$ at 25 °C
$K_a = \frac{\left[\mathrm{H_3O^+}\right]\left[\mathrm{A^-}\right)}{\left[\mathrm{HA}\right)}$
$K_b = \frac{\left[\mathrm{HB^+}\right]\left[\mathrm{OH^-}\right)}{\left[\mathrm{B}\right)}$
$K_a \times K_b = 1.0 \times 10^{-14} = K_w$
$\text{Percent ionization} = \frac{\left[\mathrm{H_3O^+}\right]_{\mathrm{eq}}}{\left[\mathrm{HA}\right]_0} \times 100$
$\mathrm{p}K_a = -\log K_a$
$\mathrm{p}K_b = -\log K_b$
$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \log\frac{\left[\mathrm{A^-}\right)}{\left[\mathrm{HA}\right)}$

Samantekt

14.1 Brønsted-Lowry-sýrur og -basar

Efnasamband sem getur gefið öðru efnasambandi róteind, það er vetnisjón, kallast Brønsted-Lowry-sýra. Efnasambandið sem tekur við róteindinni kallast Brønsted-Lowry-basi. Efnategundin sem situr eftir þegar Brønsted-Lowry-sýra hefur misst róteind er samstæður

basi sýrunnar. Efnategundin sem myndast þegar Brønsted-Lowry-basi tekur við róteind er samstæð sýra basans. Sýru-basahvarf á sér því stað þegar róteind flyst frá sýru til basa; þá myndast samstæður basi hvarfsýrunnar og samstæð sýra hvarfbasans. Amfíprótónskar efnategundir geta verkað bæði sem róteindagjafar og róteindaþegar. Vatn er mikilvægasta amfíprótónska efnategundin. Við sjálfjónun getur það myndað bæði oxóníumjónina, H_3O^+, og hýdroxíðjónina, OH^-:

$$2H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$$

Jónafeldisfasti vatns, K_w, er jafnvægisfastinn fyrir sjálfjónunarhvarfið:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ at } 25\,^\circ\text{C}$$

14.2 pH og pOH

Styrkur oxóníumjóna og hýdroxíðjóna í vatnslausnum er oft settur fram sem logaritmísku gildin pH og pOH. Við 25 °C krefst sjálfjónunarjafnvægi vatns þess að summa pH og pOH sé 14 í hvaða vatnslausn sem er. Hlutfallslegur styrkur oxóníumjóna og hýdroxíðjóna í lausn skilgreinir hvort hún er súr ($[H_3O^+] > [OH^-]$), basísk ($[H_3O^+] < [OH^-]$) eða hlutlaus ($[H_3O^+] = [OH^-]$). Við 25 °C gefur pH < 7 til kynna súra lausn, pH > 7 basíska lausn og pH = 7 hlutlausa lausn.

14.3 Hlutfallslegur styrkur sýra og basa

Hlutfallslegur styrkur sýra og basa endurspeglast í stærð jónunarfastanna; því rammari sem sýran eða basinn er, því stærri er jónunarfastinn. Öfugt samband er milli styrks samstæðs sýru-basapars: því rammari sem sýran er, því daufari er samstæður basi hennar. Vatn hefur jöfnunaráhrif á leystar sýrur og basa með því að hvarfast að fullu og mynda einkennandi oxóníum- og hýdroxíðjónir sínar, sem eru rammasta sýra og rammasti basi sem geta verið til í vatni. Styrkur tvíundarsýra eykst frá vinstri til hægri yfir lotu í lotukerfinu ($CH_4 < NH_3 < H_2O < HF$) og eykst niður flokk ($HF < HCl < HBr < HI$). Styrkur oxósýra með sama miðlæga frumefni eykst eftir því sem oxunartala frumefnisins hækkar ($H_2SO_3 < H_2SO_4$). Styrkur oxósýra eykst einnig eftir því sem rafneikvæðni miðlæga frumefnisins eykst [$H_2SeO_4 < H_2SO_4$].

14.4 Vatnsrof salta

Jónirnar í söltum geta haft súra eða basíska eiginleika og jónast þegar þær leysast upp í vatni, þannig að lausnin verður súr eða basísk. Súrar katjónir eru yfirleitt samstæðar sýrur daufra basa og basískar anjónir eru yfirleitt samstæðir basar daufra sýra. Margar málmjónir bindast vatnssameindum í lausn og mynda flókajónir sem geta verkað sem sýrur.

14.5 Fjölróteindasýrur

Sýra sem inniheldur fleiri en eina jónanlega róteind er fjölróteindasýra. Slíkar sýrur ganga undir þrepajónunarhvörf þar sem ein róteind flyst í hverju skrefi. Jónunarfastar fjölróteindasýra lækka með hverju næsta skrefi; lækkunin er venjulega nógu mikil til að einfaldir jafnvægisútreikningar geti meðhöndlað hvert skref sérstaklega.

14.6 Stuðpúðar

Lausnir sem innihalda umtalsvert magn af daufu samstæðu sýru-basapari kallast stuðpúðar eða stuðpúðalausnir. pH-gildi stuðpúðalausnar breytist aðeins lítillega þegar litlu magni af sýru eða basa er bætt við. Ef miklu magni af sýru eða basa er bætt við getur það farið yfir stuðpúðagetu lausnarinnar, eytt stærstum hluta annars samstæða þáttarins og komið í veg fyrir frekari stuðpúðavirkni.

14.7 Sýru-basa-títranir

Títrunarferill fyrir sýru-basa-títrun er venjulega línurit sem sýnir pH-gildi sem fall af rúmmáli viðbættrar títrunarlausnar. Slíkir ferlar nýtast við val á hentugum sýru-basa-litvísum sem gera kleift að ákvarða endapunkt títrunar nákvæmlega.

Æfingar

14.1 Brønsted-Lowry-sýrur og -basar

1. Skrifaðu jöfnur sem sýna að NH_3 geti verið bæði samstæð sýra og samstæður basi.

2. Skrifaðu jöfnur sem sýna að $H_2PO_4^-$ geti verkað bæði sem sýra og basi. $H_2PO_4^-$

3. Sýndu fram á það með viðeigandi nettójónajöfnum að hver eftirfarandi eind geti verkað sem Brønsted-Lowry-sýra:

(a) H_3O^+
(b) HCl
(c) NH_3
(d) CH_3CO_2H
(e) NH_4^+
(f) HSO_4^-

4. Sýndu fram á það með viðeigandi nettójónajöfnum að hver eftirfarandi eind geti verkað sem Brønsted-Lowry-sýra:

(a) HNO_3

(b) PH_4^+

(c) H_2S

(d) CH_3CH_2COOH

(e) $H_2PO_4^-$

(f) HS^-

5. Sýndu fram á það með viðeigandi nettójónajöfnum að hver eftirfarandi eind geti verkað sem Brønsted-Lowry-basi:

(a) H_2O

(b) OH^-

(c) NH_3

(d) CN^-

(e) S^{2-}

(f) $H_2PO_4^-$

6. Sýndu fram á það með viðeigandi nettójónajöfnum að hver eftirfarandi eind geti verkað sem Brønsted-Lowry-basi:

(a) HS^-

(b) PO_4^{3-}

(c) NH_2^-

(d) C_2H_5OH

(e) O^{2-}

(f) $H_2PO_4^-$

7. Hver er samstæð sýra hvers eftirfarandi efna? Hver er samstæður basi hvers þeirra?

(a) OH^-

(b) H_2O

(c) HCO_3^-

(d) NH_3

(e) HSO_4^-

(f) H_2O_2

(g) HS^-

(h) $H_5N_2^+$

8. Hver er samstæð sýra hvers eftirfarandi efna? Hver er samstæður basi hvers þeirra?

(a) H_2S

(b) $H_2PO_4^-$

(c) PH_3

(d) HS^-

(e) HSO_3^-

(f) $H_3O_2^+$

(g) H_4N_2
(h) CH_3OH

9. Greindu og merktu Brønsted-Lowry-sýruna, samstæða basa hennar, Brønsted-Lowry-basann og samstæðu sýru hans í hverri af eftirfarandi jöfnum:

(a) $HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + NO_3^-$

(b) $CN^- + H_2O \rightarrow HCN + OH^-$

(c) $H_2SO_4 + Cl^- \rightarrow HCl + HSO_4^-$

(d) $HSO_4^- + OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O$

(e) $O^{2-} + H_2O \rightarrow 2OH^-$

(f)

$$[Cu(H_2O)_3(OH)]^+ + [Al(H_2O)_6]^{3+} \rightarrow [Cu(H_2O)_4]^{2+} + [Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}$$

(g) $H_2S + NH_2^- \rightarrow HS^- + NH_3$

10. Greindu og merktu Brønsted-Lowry-sýruna, samstæða basa hennar, Brønsted-Lowry-basann og samstæðu sýru hans í hverri af eftirfarandi jöfnum:

(a) $NO_2^- + H_2O \rightarrow HNO_2 + OH^-$

(b) $HBr + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Br^-$

(c) $HS^- + H_2O \rightarrow H_2S + OH^-$

(d) $H_2PO_4^- + OH^- \rightarrow HPO_4^{2-} + H_2O$

(e) $H_2PO_4^- + HCl \rightarrow H_3PO_4 + Cl^-$

(f)

$$[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+} + [Al(H_2O)_6]^{3+} \rightarrow [Fe(H_2O)_6]^{3+} + [Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}$$

(g) $CH_3OH + H^- \rightarrow CH_3O^- + H_2$

11. Hvað eru amfíprótónskar efnategundir? Sýndu með viðeigandi jöfnum.

12. Tilgreindu hvaða af eftirfarandi efnum eru amfíprótónsk og skrifaðu efnajöfnur sem sýna amfíprótónska eiginleika þessara efna:

(a) H_2O
(b) HPO_4^{2-}
(c) S^{2-}
(d) CO_3^{2-}
(e) HSO_4^-

13. Tilgreindu hvaða af eftirfarandi efnum eru amfíprótónsk og skrifaðu efnajöfnur sem sýna amfíprótónska eiginleika þessara efna.

(a) NH_3

(b) HPO_4^{2-}

(c) Br^-

(d) NH_4^+

(e) AsO_4^{3-}

14. Er sjálfjónun vatns innhverf eða úthverf? Jónunarfasti vatns (K_w) er $2{,}9 \times 10^{-14}$ við 40 °C og $9{,}3 \times 10^{-14}$ við 60 °C.

×

×

14.2 pH og pOH

15. Útskýrðu hvers vegna sýni af hreinu vatni við 40 °C er hlutlaust þó að $[H_3O^+] = 1{,}7 \times 10^{-7}$ M. K_w er $2{,}9 \times 10^{-14}$ við 40 °C.

×

×

16. Jónunarfasti vatns (K_w) er $2{,}9 \times 10^{-14}$ við 40 °C. Reiknaðu $[H_3O^+]$, $[OH^-]$, pH og pOH fyrir hreint vatn við 40 °C.×

17. Jónunarfasti vatns (K_w) er $9{,}311 \times 10^{-14}$ við 60 °C. Reiknaðu $[H_3O^+]$, $[OH^-]$, pH og pOH fyrir hreint vatn við 60 °C.×

18. Reiknaðu pH og pOH fyrir hverja af eftirfarandi lausnum við 25 °C þar sem efnin jónast að fullu:

(a) 0,200 M HCl
(b) 0,0143 M NaOH
(c) 3.0 *M* HNO_3
(d) 0.0031 *M* $Ca(OH)_2$

19. Reiknaðu pH og pOH fyrir hverja af eftirfarandi lausnum við 25 °C þar sem efnin jónast að fullu:

(a) 0.000259 *M* $HClO_4$
(b) 0,21 M NaOH
(c) 0.000071 *M* $Ba(OH)_2$
(d) 2,5 M KOH

20. Hvert er pH og pOH lausnar af 2,0 M HCl, sem jónast að fullu?

21. Hver er styrkur oxóníum- og hýdroxíðjóna í lausn sem hefur pH-gildið 6,52?

22. Reiknaðu styrk vetnisjóna og hýdroxíðjóna í víni út frá pH-gildi þess. Sjá mynd 14.2 fyrir gagnlegar upplýsingar.

23. Reiknaðu styrk oxóníumjóna og hýdroxíðjóna í límónusafa út frá pH-gildi hans. Sjá mynd 14.2 fyrir gagnlegar upplýsingar.

24. Styrkur oxóníumjóna í sýni af regnvatni mælist $1{,}7 \times 10^{-6}$ M við 25 °C. Hver er styrkur hýdroxíðjóna í regnvatninu?×

25. Styrkur hýdroxíðjóna í heimilisammoníaki er $3{,}2 \times 10^{-3}$ M við 25 °C. Hver er styrkur oxóníumjóna í lausninni?×

14.3 Hlutfallslegur styrkur sýra og basa

26. Útskýrðu hvers vegna hlutleysingarhvarf rammrar sýru og daufs basa myndar lítillega súra lausn.

27. Útskýrðu hvers vegna hlutleysingarhvarf daufrar sýru og ramms basa myndar lítillega basíska lausn.

28. Notaðu þennan lista yfir mikilvæg iðnaðarefnasambönd (og mynd 14.8) til að svara eftirfarandi spurningum um: $Ca(OH)_2$, CH_3CO_2H, HCl, H_2CO_3, HF, HNO_2, HNO_3, H_3PO_4, H_2SO_4, NH_3, NaOH, Na_2CO_3.

(a) Tilgreindu römmu Brønsted-Lowry-sýrurnar og römmu Brønsted-Lowry-basana.
(b) Tilgreindu þau efnasambönd sem geta hegðað sér sem Brønsted-Lowry-sýrur með styrk sem liggur á milli H_3O^+ og H_2O.
(c) Tilgreindu þau efnasambönd sem geta hegðað sér sem Brønsted-Lowry-basar með styrk sem liggur á milli H_2O og OH^-.

29. Lyktin af ediki stafar af tilvist ediksýru, CH_3CO_2H, sem er dauf sýra. Skráðu, í röð eftir minnkandi styrk, allar jónir og sameindir sem eru til staðar í 1 M vatnslausn þessarar sýru.

30. Heimilisammoníak er lausn af daufa basanum NH_3 í vatni. Skráðu, í röð eftir minnkandi styrk, allar jónir og sameindir sem eru til staðar í 1 M vatnslausn þessa basa.

31. Útskýrðu hvers vegna jónunarfastinn, K_a, fyrir H_2SO_4 er stærri en jónunarfastinn fyrir H_2SO_3.

32. Útskýrðu hvers vegna jónunarfastinn, K_a, fyrir HI er stærri en jónunarfastinn fyrir HF.

33. Magasafi, meltingarvökvinn sem framleiddur er í maganum, inniheldur saltsýru, HCl. Magnesíumjólk, sviflausn fasts $Mg(OH)_2$ í vatnslausn, er stundum notuð til að hlutleysa umfram magasýru. Skrifaðu fullstillta efnajöfnu fyrir hlutleysingarhvarfið og tilgreindu samstæðu sýru-basapörin.

34. Saltpéturssýra hvarfast við óleysanlegt kopar(II)oxíð og myndar leysanlegt kopar(II)nítrat, $Cu(NO_3)_2$, efnasamband sem hefur verið notað til að koma í veg fyrir þörungavöxt í sundlaugum. Skrifaðu stillta efnajöfnu fyrir hvarf vatnslausnar af HNO_3 við CuO.

35. Hver er jónunarfastinn við 25 °C fyrir daufu sýruna $CH_3NH_3^+$, samstæð sýra daufa basans CH_3NH_2, $K_b = 4{,}4 \times 10^{-4}$?

$$CH_3\,NH_3^{\,+},$$

×

36. Hver er jónunarfastinn við 25 °C fyrir daufu sýruna $CH_3NH_3^+$, samstæð sýra daufa basans CH_3NH_2, $K_b = 4{,}4 \times 10^{-4}$?

$$\left(CH_3\right)_2\,NH_2^{\,+},$$

×

37. Hvor basinn, CH_3NH_2 eða $(CH_3)_2NH$, er rammari basi? Hvor samstæða sýran, $(CH_3)_2NH_2^+$ eða $CH_3NH_3^+$, er rammari sýra?

$$\left(CH_3\right)_2\,NH_2^{\,+}$$

$$CH_3NH_3^{\,+}$$

38. Hvor er rammari sýra, NH_4^+ eða HBrO?$NH_4^{\,+}$

39. Hvor er rammari basi, $(CH_3)_3N$ eða $H_2BO_3^-$?$H_2\,BO_3^{\,-}$?

40. Spáðu fyrir um hvor sýran í hverju af eftirfarandi pörum er rammari og rökstuddu svarið fyrir hvert þeirra.

(a) H_2O or HF

(b) $B(OH)_3$ or $Al(OH)_3$

(c) $HSO_3^{\,-}$ or $HSO_4^{\,-}$

(d) NH_3 or H_2S

(e) H_2O or H_2Te

41. Spáðu fyrir um hvort efnasambandanna í hverju af eftirfarandi pörum er súrara og rökstuddu svarið fyrir hvert par.

(a) $HSO_4^{\,-}$ or $HSeO_4^{\,-}$

(b) NH_3 or H_2O

(c) PH_3 or HI

(d) NH_3 or PH_3

(e) H_2S or HBr

42. Raðaðu efnasamböndunum í hverjum af eftirfarandi hópum eftir vaxandi sýrustigi eða basastigi, eins og tilgreint er, og rökstuddu röðunina.

(a) sýrustig: HCl, HBr, HI

(b) basicity: H_2O, OH^-, H^-, Cl^-

(c) basastig: $Mg(OH)_2$, $Si(OH)_4$, $ClO_3(OH)$ (Ábending: Einnig mætti rita formúluna sem $HClO_4$.)

(d) acidity: HF, H_2O, NH_3, CH_4

43. Raðaðu efnasamböndunum í hverjum af eftirfarandi hópum eftir vaxandi sýrustigi eða basastigi, eins og tilgreint er, og rökstuddu röðunina.

(a) acidity: $NaHSO_3$, $NaHSeO_3$, $NaHSO_4$
(b) basicity:

$$BrO_2^-,$$

$$ClO_2^-,$$

$$IO_2^-$$

(c) sýrustig: HOCl, HOBr, HOI
(d) sýrustig: HOCl, HOClO, HOClO2, HOClO3
(e) basicity: NH_2^-, HS^-, HTe^-, PH_2^-
(f) basicity: BrO^-,

$$BrO_2^-,$$

$$BrO_3^-,$$

$$BrO_4^-$$

44. Bæði HF og HCN jónast í vatni að takmörkuðu leyti. Hvor samstæðu basanna, F^- eða CN^-, er rammari basi?

45. Virka efnið sem myndast úr aspiríni í líkamanum er salisýlsýra, C6H4OH(CO2H). Karboxýlhópurinn (–CO2H) virkar sem dauf sýra. Fenólhópurinn (OH-hópur tengdur arómatískum hring) virkar einnig sem sýra en mun daufari sýra. Teldu upp, í röð eftir minnkandi styrk, allar jóna- og sameindategundir sem eru til staðar í 0,001 M vatnslausn af C6H4OH(CO2H).

46. Eru styrkir oxóníumjóna og hýdroxíðjóna í lausn sýru eða basa í vatni í beinu hlutfalli eða öfugu hlutfalli? Útskýrðu svarið.

47. Hvaða tvær algengar forsendur geta einfaldað útreikning á jafnvægisstyrk í lausn daufar sýru eða daufs basa?

48. Hvað af eftirfarandi mun auka hlutfall NH3 sem breytist í ammoníumjón í vatni?

(a) viðbót NaOH
(b) viðbót HCl
(c) addition of NH_4Cl

49. Hvað af eftirfarandi mun auka hlutfall HF sem breytist í flúoríðjón í vatni?

(a) viðbót NaOH
(b) viðbót HCl
(c) viðbót NaF

50. Hvaða áhrif hefur það á styrk NO_2^-, HNO_2 og OH^- þegar eftirfarandi er bætt við lausn af KNO_2 í vatni: NO_2^-,

(a) HCl
(b) HNO_2
(c) NaOH
(d) NaCl
(e) KNO_2

51. Hvaða áhrif hefur það á styrk vetnisflúoríðsýru, oxóníumjóna og flúoríðjóna þegar eftirfarandi er bætt við aðskildar lausnir af vetnisflúoríðsýru?

(a) HCl
(b) KF
(c) NaCl
(d) KOH
(e) HF

52. Hvers vegna ákvarðast styrkur oxóníumjóna í lausn, sem er 0,10 M af HCl og 0,10 M af HCOOH, af styrk HCl?

53. Reiknaðu K_a fyrir hverja daufa sýru og K_b fyrir hvern daufan basa út frá gefnum jafnvægisstyrk.

(a) CH_3CO_2H: $[H_3O^+] = 1.34 \times 10^{-3}\,M$;
$[CH_3CO_2^-] = 1.34 \times 10^{-3}\,M$;
$[CH_3CO_2H] = 9.866 \times 10^{-2}\,M$;
(b) ClO^-: $[OH^-] = 4.0 \times 10^{-4}\,M$;
$[HClO] = 2.38 \times 10^{-4}\,M$;
$[ClO^-] = 0.273\,M$;
(c) HCO_2H: $[HCO_2H] = 0.524\,M$;
$[H_3O^+] = 9.8 \times 10^{-3}\,M$;
$[HCO_2^-] = 9.8 \times 10^{-3}\,M$;
(d) $C_6H_5NH_3^+$: $[C_6H_5NH_3^+] = 0.233\,M$;
$[C_6H_5NH_2] = 2.3 \times 10^{-3}\,M$;
$[H_3O^+] = 2.3 \times 10^{-3}\,M$

54. Reiknaðu K_a fyrir hverja daufa sýru og K_b fyrir hvern daufan basa út frá gefnum jafnvægisstyrk.

(a) NH_3: $[OH^-] = 3.1 \times 10^{-3}\,M$;
$[NH_4^+] = 3.1 \times 10^{-3}\,M$;
$[NH_3] = 0.533\,M$;
(b) HNO_2: $[H_3O^+] = 0.011\,M$;
$[NO_2^-] = 0.0438\,M$;

$[HNO_2]$ = 1.07 *M*;

(c) $(CH_3)_3N$: $[(CH_3)_3N]$ = 0.25 *M*;

$[(CH_3)_3NH^+]$ = 4.3×10^{-3} *M*;

$[OH^-]$ = 3.7×10^{-3} *M*;

(d) NH_4^+: $[NH_4^+]$ = 0.100 *M*;

$[NH_3]$ = 7.5×10^{-6} *M*;

$[H_3O^+]$ = 7.5×10^{-6} *M*

55. Ákvarðaðu K_b fyrir nítrítjónina, NO_2^-. Í 0,10 M lausn er þessi basi 0,0015% jónaður.

NO_2^-.

56. Ákvarðaðu K_a fyrir vetnissúlfatjónina, HSO_4^-. Í 0,10 M lausn er sýran 29% jónuð.

HSO_4^-.

57. Reiknaðu jónunarfastann fyrir hverja af eftirfarandi sýrum eða bösum út frá jónunarfasta samstæðs basa eða samstæðrar sýru:

(a) F^-

(b) NH_4^+

(c) AsO_4^{3-}

(d) $(CH_3)_2NH_2^+$

(e) NO_2^-

(f) $HC_2O_4^-$ (as a base)

58. Reiknaðu jónunarfastann fyrir hverja af eftirfarandi sýrum eða bösum út frá jónunarfasta samstæðs basa eða samstæðrar sýru:

(a) HTe^- (as a base)

(b) $(CH_3)_3NH^+$

(c) $HAsO_4^{2-}$ (as a base)

(d) HO_2^- (as a base)

(e) $C_6H_5NH_3^+$

(f) HSO_3^- (as a base)

59. Notaðu K_a gildið $1{,}4 \times 10^{-5}$ til að setja $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ á réttan stað á mynd 14.7.

×

$Al(H_2O)_6^{3+}$

60. Reiknaðu styrk allra uppleystra efnategunda í hverri af eftirfarandi lausnum sýra eða basa. Gerðu ráð fyrir að hægt sé að líta fram hjá jónun vatns og sýndu fram á að hægt sé að hunsa breytinguna á upphafsstyrk.

(a) 0,0092 M HClO, dauf sýra

(b) 0.0784 *M* $C_6H_5NH_2$, a weak base

(c) 0,0810 M HCN, dauf sýra
(d) 0.11 *M* $(CH_3)_3N$, a weak base
(e) 0.120 *M* $Fe\left(H_2O\right)_6^{2+}$ a weak acid, $K_a = 1.6 \times 10^{-7}$

61. Própíónsýra, $C_2H_5CO_2H$ ($K_a = 1{,}34 \times 10^{-5}$), er notuð við framleiðslu á kalsíumpróþíónati, sem er rotvarnarefni í matvælum. Hvert er pH-gildi 0,698 M lausnar af $C_2H_5CO_2H$?×

62. Borðedik er 5,0% massaprósentulausn af ediksýru í vatni. Ef eðlismassi borðediks er 1,007 g/cm³, hvert er þá pH-gildið?

63. Jónunarfasti mjólkursýru, $CH_3CH(OH)CO_2H$, sem er sýra sem finnst í blóði eftir mikla áreynslu, er $1{,}36 \times 10^{-4}$. Ef 20,0 g af mjólkursýru eru notuð til að búa til lausn með rúmmálið 1,00 L, hver er þá styrkur oxóníumjóna í lausninni?×

64. Nikótín, $C_{10}H_{14}N_2$, er basi sem getur tekið við tveimur róteindum ($K_{b1} = 7 \times 10^{-7}$, $K_{b2} = 1{,}4 \times 10^{-11}$). Hver er styrkur hverrar tegundar sem er til staðar í 0,050 M lausn af nikótíni?

×

×

65. pH-gildi 0,23 M lausnar af HF er 1,92. Ákvarðaðu K_a fyrir HF út frá þessum gögnum.

66. pH-gildi 0,15 M lausnar af HSO_4^- er 1,43. Ákvarðaðu K_a fyrir HSO_4^- út frá þessum gögnum.

$$HSO_4^-$$

$$HSO_4^-$$

67. pH-gildi 0,10 M lausnar af koffíni er 11,70. Ákvarðaðu K_b fyrir koffín út frá þessum gögnum:

$$C_8H_{10}N_4O_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons C_8H_{10}N_4O_2H^+(aq) + OH^-(aq)$$

68. pH-gildi lausnar af heimilisammoníaki, sem er 0,950 M lausn af NH_3, er 11,612. Ákvarðaðu K_b fyrir NH_3 út frá þessum gögnum.

14.4 Vatnsrof salta

69. Ákvarðaðu hvort vatnslausnir eftirfarandi salta séu súrar, basískar eða hlutlausar:

(a) $Al(NO_3)_3$
(b) RbI
(c) $KHCO_2$
(d) CH_3NH_3Br

70. Ákvarðaðu hvort vatnslausnir eftirfarandi salta séu súrar, basískar eða hlutlausar:

(a) $FeCl_3$
(b) K_2CO_3
(c) NH_4Br
(d) $KClO_4$

71. Nóvókaín, $C_{13}H_{21}O_2N_2Cl$, er salt basans prókaíns og saltsýru. Jónunarfasti prókaíns er 7×10^{-6}. Er lausn af nóvókaíni súr eða basísk? Hver eru $[H_3O^+]$, $[OH^-]$ og pH-gildi í 2,0% massaprósentulausn af nóvókaíni, að því gefnu að eðlismassi lausnarinnar sé 1,0 g/mL.×

14.5 Fjölróteindasýrur

72. Hvaða af eftirfarandi styrkjum væru nánast jafnir við útreikning á jafnvægisstyrk í 0,134 M lausn af H_2CO_3, sem er tvíróteindasýra: $[H_3O^+]$, $[OH^-]$, $[H_2CO_3]$, $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$? Ekki þarf að reikna neitt til að svara þessari spurningu.

$$[H_3O^+],$$

$$[HCO_3^-],$$

$$[CO_3^{2-}]?$$

73. Reiknaðu styrk hverrar tegundar sem er til staðar í 0,050 M lausn af H_2S.

74.

Reiknaðu styrk hverrar tegundar sem er til staðar í 0,010 M lausn af þalsýru, $C_6H_4(CO_2H)_2$. $C_6H_4(CO_2H)_2$ (aq) + H_2O (l) ⇌ H_3O^+ (aq) + $C_6H_4(CO_2H)(CO_2)^-$ (aq) K_a = $1{,}1 \times 10^{-3}$ $C_6H_4(CO_2H)(CO_2)^-$ (aq) + H_2O (l) ⇌ H_3O^+ (aq) + $C_6H_4(CO_2)_2^{2-}$ (aq) $K_a = 3{,}9 \times 10^{-6}$

$$C_6H_4(CO_2H)_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + C_6H_4(CO_2H)(CO_2)^-(aq) \qquad K_a = 1.1 \times 10^{-3}$$
$$C_6H_4(CO_2H)(CO_2)^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + C_6H_4(CO_2)_2{}^{2-}(aq) \qquad K_a = 3.9 \times 10^{-6}$$

75. Salisýlsýra, $HOC_6H_4CO_2H$, og afleiður hennar hafa lengi verið notaðar sem verkjalyf. Salisýlsýra finnst í litlu magni í laufum, berki og rótum sumra plantna (sögulega einkum í berki víðitrjáa). Seyði úr þessum plöntum hafa verið notuð sem lyf í margar aldir. Sýran var fyrst einangruð á rannsóknarstofu árið 1838.

(a) Báðir virkir hópar salisýlsýru jónast í vatni, þar sem $K_a = 1{,}0 \times 10^{-3}$ fyrir —CO_2H hópinn og $4{,}2 \times 10^{-13}$ fyrir –OH hópinn. Hvert er pH-gildi mettaðrar lausnar af sýrunni (leysni = 1,8 g/L).

×

×

(b) Aspirín uppgötvaðist í kjölfar tilrauna til að framleiða afleiðu af salisýlsýru sem myndi ekki erta magaslímhúðina. Aspirín er asetýlsalisýlsýra, $CH_3CO_2C_6H_4CO_2H$. Virki hópurinn $-CO_2H$ er enn til staðar, en sýrustig hans er minna, $K_a = 3{,}0 \times 10^{-4}$. Hvert er pH-gildi lausnar af aspiríni með sama styrk og mettuð lausn af salisýlsýru (sjá a-lið).×

76. Jónin HTe^- er amfíprótónsk tegund; hún getur verkað bæði sem sýra og basi.

(a) Hvert er K_a fyrir sýruhvarf HTe^- við H_2O?

(b) Hvert er K_b fyrir hvarfið þar sem HTe^- verkar sem basi í vatni?

(c) Sýndu fram á hvort hægt sé að horfa fram hjá annarri jónun H_2Te við útreikning á $[HTe^-]$ í 0,10 M lausn af H_2Te.

14.6 Stuðpúðar

77. Útskýrðu hvers vegna hægt er að útbúa stuðpúðalausn úr blöndu af NH_4Cl og NaOH en ekki úr NH_3 og NaOH.

78. Útskýrðu hvers vegna pH-gildið breytist ekki verulega þegar litlu magni af sýru eða basa er bætt við lausn sem inniheldur jafnt magn af sýrunni H_3PO_4 og salti af samstæðum basa hennar, NaH_2PO_4.

79. Útskýrðu hvers vegna pH-gildið breytist ekki verulega þegar litlu magni af sýru eða basa er bætt við lausn sem inniheldur jafnt magn af basanum NH_3 og salti af samstæðri sýru hans, NH_4Cl.

80. Hvert er $[H_3O^+]$ í lausn af 0,25 M CH_3CO_2H og 0,030 M $NaCH_3CO_2$? CH_3CO_2H (aq) + H_2O (l) ⇌ H_3O^+ (aq) + $CH_3CO_2^-$ (aq) $K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$

$$CH_3CO_2H(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CH_3CO_2^-(aq) \quad K_a = 1.8 \times 10^{-5}$$

81. Hvert er $[H_3O^+]$ í lausn af 0,075 M HNO_2 og 0,030 M $NaNO_2$? HNO_2 (aq) + H_2O (l) ⇌ H_3O^+ (aq) + NO_2^- (aq) $K_a = 4{,}5 \times 10^{-5}$

$$HNO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + NO_2^-(aq) \quad K_a = 4.5 \times 10^{-5}$$

82. Hvert er $[OH^-]$ í lausn af 0,125 M CH_3NH_2 og 0,130 M CH_3NH_3Cl? CH_3NH_2 (aq) + H_2O (l) ⇌ $CH_3NH_3^+$ (aq) + OH^- (aq) K_b = $4{,}4 \times 10^{-4}$

$$CH_3NH_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3NH_3^+(aq) + OH^-(aq) \quad K_b = 4.4 \times 10^{-4}$$

83. Hvert er $[OH^-]$ í lausn af 1,25 M NH_3 og 0,78 M NH_4NO_3? NH_3 (aq) + H_2O (l) ⇌ NH_4^+ (aq) + OH^- (aq) K_b = $1{,}8 \times 10^{-5}$

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \quad K_b = 1.8 \times 10^{-5}$$

84. Hvaða áhrif hefur það á styrk ediksýru, oxóníumjóna og asetatjóna þegar eftirfarandi er bætt við súra stuðpúðalausn með jöfnum styrk ediksýru og natríumasetats:

(a) HCl
(b) KCH_3CO_2
(c) NaCl
(d) KOH
(e) CH_3CO_2H

85. Hvaða áhrif hefur það á styrk ammoníaks, hýdroxíðjóna og ammoníumjóna þegar eftirfarandi er bætt við basíska stuðpúðalausn með jöfnum styrk ammoníaks og ammoníumnítrats:

(a) KI
(b) NH_3
(c) HI
(d) NaOH
(e) NH_4Cl

86. Hvert verður pH-gildi stuðpúðalausnar sem er útbúin úr 0,20 mólum af NH_3, 0,40 mólum af NH_4NO_3 og nægilegu vatni til að gefa 1,00 L af lausn?

87. Reiknaðu pH-gildi stuðpúðalausnar sem er útbúin úr 0,155 mólum af fosfórsýru, 0,250 mólum af KH_2PO_4 og nægilegu vatni til að gera 0,500 L af lausn.

88. Hve mikið af föstu $NaCH_3CO_2 \cdot 3H_2O$ þarf að bæta við 0,300 L af 0,50 M lausn af ediksýru til að fá stuðpúðalausn með pH-gildið 5,00? (Ábending: Gerðu ráð fyrir að rúmmálsbreyting sé hverfandi þegar fasta efninu er bætt við.)

89. Hvaða massa af NH_4Cl þarf að bæta við 0,750 L af 0,100 M lausn af NH_3 til að fá stuðpúðalausn með pH-gildið 9,26? (Ábending: Gerðu ráð fyrir að rúmmálsbreyting sé hverfandi þegar fasta efninu er bætt við.)

90. Stuðpúðalausn er útbúin úr jöfnum rúmmálum af 0,200 M ediksýru og 0,600 M natríumasetati. Notaðu $1{,}80 \times 10^{-5}$ sem K_a fyrir ediksýru.×

(a) Hvert er pH-gildi lausnarinnar?
(b) Er lausnin súr eða basísk?
(c) Hvert er pH-gildi lausnarinnar sem myndast þegar 3,00 mL af 0,034 M HCl er bætt við 0,200 L af upphaflegu stuðpúðalausninni?

91. 5,36 g sýni af NH_4Cl var bætt við 25,0 mL af 1,00 M NaOH og lausnin sem myndaðist þynnt í 0,100 L.

(a) Hvert er pH-gildi þessarar stuðpúðalausnar?
(b) Er lausnin súr eða basísk?
(c) Hvert er pH-gildi lausnarinnar sem myndast þegar 3,00 mL af 0,034 M HCl er bætt við lausnina?

14.7 Sýru-basa-títranir

92. Útskýrðu hvernig velja skal viðeigandi sýru-basa-litvísi fyrir títrun á daufum basa með rammri sýru.

93. Útskýrðu hvers vegna sýru-basa-litvísir skiptir um lit á ákveðnu bili pH-gilda fremur en við eitt tiltekið pH-gildi.

94. Reiknaðu pH-gildið á eftirfarandi stigum í títrun á 40 mL (0,040 L) af 0,100 M barbitúrsýru ($K_a = 9{,}8 \times 10^{-5}$) með 0,100 M KOH.×

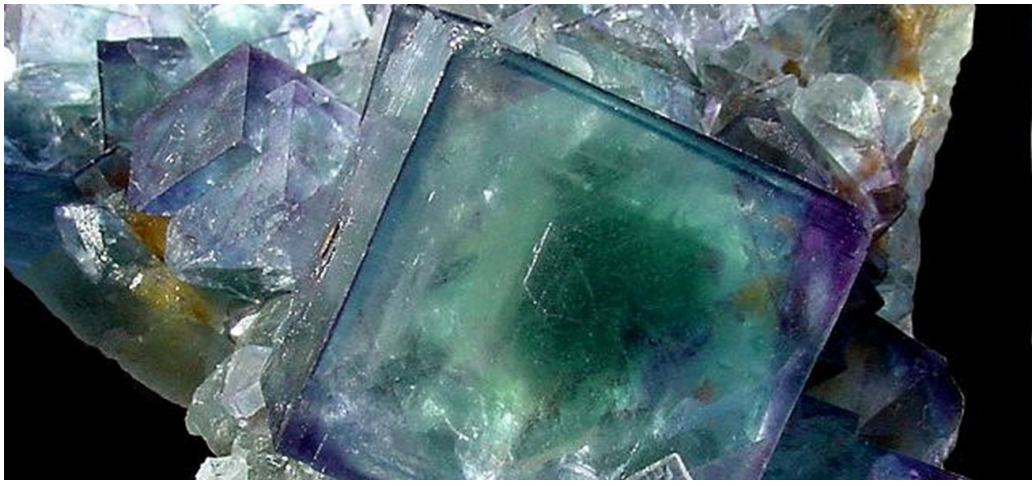
(a) engu KOH bætt við
(b) 20 mL af KOH-lausn bætt við
(c) 39 mL af KOH-lausn bætt við
(d) 40 mL af KOH-lausn bætt við
(e) 41 mL af KOH-lausn bætt við

95. Litvísirinn dínitrófenól er sýra með K_a jafnt og $1{,}1 \times 10^{-4}$. Í $1{,}0 \times 10^{-4}$ M lausn er hann litlaus í sýru en gulur í basa. Reiknaðu pH-bilið þar sem hann breytist úr 10% jónuðum (litlaus) í 90% jónuðum (gulur).

×

×15. KAFLI

Jafnvægi annarra flokka efnahvarfa



Steindin flúorít (CaF_2) myndast þegar uppleystar kalsíum- og flúoríðjónir falla út úr grunnvatni í jarðskorpunni. Hreint flúorít er litlaust; liturinn í þessu sýni stafar af öðrum málmjónum í kristalnum.

Yfirlit kaflans

- 15.1 Útfelling og upplausn
- 15.2 Lewis sýrur og basar
- 15.3 Tengd jafnvægi

Inngangur

Steindin flúorít, CaF_2 (mynd 15.1), er oft notuð sem hálfeðalsteinn í ýmsum skartgripum vegna áberandi útlits síns. Flúorítútfellingar myndast í ferli sem kalla má útfellingu úr heitu grunnvatni. Þá sameinast uppleystar kalsíum- og flúoríðjónir í grunnvatni og mynda óleysanlegt CaF_2 þegar aðstæður í lausninni breytast. Til dæmis getur lækkun hitastigs

hrundið af stað útfellingu flúoríts ef styrkurinn fer yfir leysnimörk þess við lægra hitastig. Þar sem flúoríðjónin er daufur basi hefur pH-gildi lausnarinnar einnig áhrif á leysni CaF_2. Þess vegna hafa jarðfræðileg eða önnur ferli sem breyta pH-gildi grunnvatns einnig áhrif á útfellingu flúoríts. Þessi kafli víkkar út umfjöllun fyrri kafla um jafnvægi með því að fjalla um fleiri flokka efnahvarfa, þar á meðal útfellingu, og kerfi þar sem tengd jafnvægishvörf koma við sögu.

15.1 Útfelling og upplausn

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum hluta getur þú:

- Skrifa efnajöfnur og jafnvægislíkingar sem lýsa leysnijafnvægi
- Framkvæma jafnvægisútreikninga sem fela í sér leysni, jafnvægislíkingar og styrk uppleystra efna

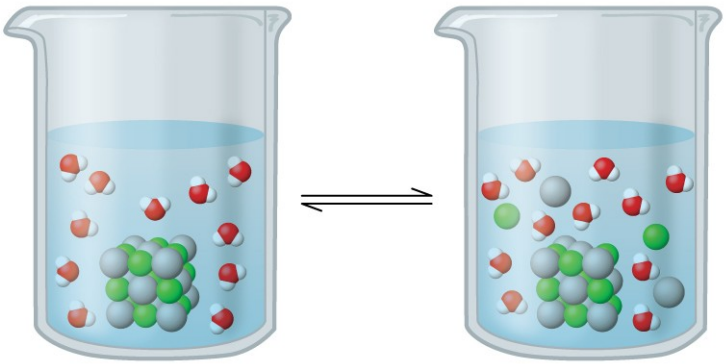
Leysnijafnvægi kemst á þegar upplausn og útfelling uppleysts efnis eiga sér stað á sama hraða. Slík jafnvægi liggja til grundvallar mörgum náttúrulegum og tæknilegum ferlum, allt frá tannskemmdum til vatnshreinsunar. Því er nauðsynlegt að skilja hvaða þættir hafa áhrif á leysni efnasambanda til að hægt sé að stýra þessum ferlum á árangursríkan hátt. Í þessum hluta er áður kynntum hugtökum og aðferðum um jafnvægi beitt á kerfi þar sem upplausn og útfelling koma við sögu.

Leysnimargfeldið

Rifjum upp úr kaflanum um lausnir að leysni efnis getur verið allt frá því að vera nánast engin (óleysanlegt eða torleyst) upp í óendanlega (blandanlegt). Uppleyst efni með takmarkaða leysni getur myndað mettaða lausn þegar því er bætt út í leysi í meira magni en leysni þess leyfir. Þetta leiðir til misleitrar blöndu af mettuðu lausninni og umframmagni af óuppleystu efni. Til dæmis er mettuð lausn af silfurklóríði lausn þar sem jafnvægið sem sýnt er hér að neðan hefur komist á.

$$\mathrm{AgCl}(s) \underset{\text{precipitation}}{\overset{\text{dissolution}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{Ag}^{+}(aq) + \mathrm{Cl}^{-}(aq)$$

Í þessari lausn leysist umframmagn af föstu AgCl upp og klofnar til að mynda vatnslausn með Ag^+ og Cl^- jónum á sama hraða og þessar jónir í vatnslausninni sameinast og falla út til að mynda fast AgCl (mynd 15.2). Vegna þess að silfurklóríð er torleyst salt er jafnvægisstyrkur uppleystra jóna þess í lausninni tiltölulega lágur.



Silfurklóríð er torleyst jónaefni á föstu formi. Þegar því er bætt út í vatn leysist það lítillega upp og myndar blöndu sem samanstendur af mjög þunnri lausn af Ag^+ og Cl^- jónum í jafnvægi við óuppleyst silfurklóríð.

Jafnvægisfastinn fyrir leysnijafnvægi af þessu tagi kallast leysnimargfeldi, K_sp.

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \quad K_{sp} = [Ag^+(aq)][Cl^-(aq)]$$

Hafið í huga að aðeins lofttegundir og uppleyst efni koma fyrir í stæðum fyrir jafnvægisfasta, þannig að K_sp inniheldur ekki lið fyrir óleyst AgCl. Lista yfir leysnimargfeldi nokkurra torleystra efnasambanda er að finna í viðauka J.

DÆMI 15.1

Ritun jafna og leysnimargfelda

Skrifið leysnijöfnuna og stæðu leysnimargfeldisins fyrir hvert eftirfarandi torleyst jónasamband:

(a) AgI, silfurjoðíð, fast efni með sótthreinsandi eiginleika

(b) $CaCO_3$, kalsíumkarbónat, virka efnið í mörgum tyggjanlegum sýrubindandi lyfjum sem fást án lyfseðils

(c) $Mg(OH)_2$, magnesíumhýdroxíð, virka efnið í magnesíummjólk

(d) $Mg(NH_4)PO_4$, magnesíumammoníumfosfat, nánast óleysanlegt efni sem notað er í prófunum fyrir magnesíum

(e) $Ca_5(PO_4)_3OH$, steindin apatít, uppspretta fosfats fyrir áburð

Lausn

(a) $\mathrm{AgI}(s) \rightleftharpoons \mathrm{Ag^+}(aq) + \mathrm{I^-}(aq)$ $K_{\mathrm{sp}} = [\mathrm{Ag^+}][\mathrm{I^-}]$

(b) $\mathrm{CaCO_3}(s) \rightleftharpoons \mathrm{Ca^{2+}}(aq) + \mathrm{CO_3^{2-}}(aq)$ $K_{\mathrm{sp}} = [\mathrm{Ca^{2+}}][\mathrm{CO_3^{2-}}]$

(c) $\mathrm{Mg(OH)_2}(s) \rightleftharpoons \mathrm{Mg^{2+}}(aq) + 2\mathrm{OH^-}(aq)$ $K_{\mathrm{sp}} = [\mathrm{Mg^{2+}}][\mathrm{OH^-}]^2$

(d) $\mathrm{Mg(NH_4)PO_4}(s) \rightleftharpoons \mathrm{Mg^{2+}}(aq) + \mathrm{NH_4^+}(aq) + \mathrm{PO_4^{3-}}(aq)$ $K_{\mathrm{sp}} = [\mathrm{Mg^{2+}}][\mathrm{NH_4^+}][\mathrm{PO_4^{3-}}]$

(e) $\mathrm{Ca_5(PO_4)3OH}(s) \rightleftharpoons 5\mathrm{Ca^{2+}}(aq) + 3\mathrm{PO_4^{3-}}(aq) + \mathrm{OH^-}(aq)$ $K_{\mathrm{sp}} = [\mathrm{Ca^{2+}}]^5[\mathrm{PO_4^{3-}}]^3[\mathrm{OH^-}]$

Prófaðu þig

Skrifaðu leysnijöfnuna og leysnimargfeldið fyrir hvert af eftirfarandi torleystu efnasamböndum:

(a) $\mathrm{BaSO_4}$

(b) $\mathrm{Ag_2SO_4}$

(c) $\mathrm{Al(OH)_3}$

(d) $\mathrm{Pb(OH)Cl}$

SVAR:

(a) $\mathrm{BaSO_4}(s) \rightleftharpoons \mathrm{Ba^{2+}}(aq) + \mathrm{SO_4^{2-}}(aq)$ $K_{\mathrm{sp}} = [\mathrm{Ba^{2+}}][\mathrm{SO_4^{2-}}]$;

(b) $\mathrm{Ag_2SO_4}(s) \rightleftharpoons 2\mathrm{Ag^+}(aq) + \mathrm{SO_4^{2-}}(aq)$ $K_{\mathrm{sp}} = [\mathrm{Ag^+}]^2[\mathrm{SO_4^{2-}}]$;

(c) $\mathrm{Al(OH)_3}(s) \rightleftharpoons \mathrm{Al^{3+}}(aq) + 3\mathrm{OH^-}(aq)$ $K_{\mathrm{sp}} = [\mathrm{Al^{3+}}][\mathrm{OH^-}]^3$;

(d) $\mathrm{Pb(OH)Cl}(s) \rightleftharpoons \mathrm{Pb^{2+}}(aq) + \mathrm{OH^-}(aq) + \mathrm{Cl^-}(aq)$ $K_{\mathrm{sp}} = [\mathrm{Pb^{2+}}][\mathrm{OH^-}][\mathrm{Cl^-}]$

K_sp og leysni

K_sp fyrir torleyst jónaefni má tengja á einfaldan hátt við mælda leysni þess, að því gefnu að upplausnin feli aðeins í sér sundrun og leysumyndun, til dæmis:

$$\mathrm{M}_p\mathrm{X}_q(s) \rightleftharpoons p\,\mathrm{M}^{m+}(aq) + q\,\mathrm{X}^{n-}(aq)$$

Í slíkum tilvikum má leiða út gildi K_sp út frá gefinni leysni, eða öfugt. Þægilegast er að framkvæma útreikninga af þessu tagi með því að nota mólleysni efnasambandsins, sem mæld er sem mól af uppleystu efni á lítra af mettaðri lausn.

DÆMI 15.2

Útreikningur á K_sp út frá jafnvægisstyrk

Flúorít, $\mathrm{CaF_2}$, er torleyst fast efni sem leysist upp samkvæmt jöfnunni:

$$\mathrm{CaF_2}(s) \rightleftharpoons \mathrm{Ca^{2+}}(aq) + 2\mathrm{F^-}(aq)$$

Styrkur $\mathrm{Ca^{2+}}$ í mettaðri lausn af $\mathrm{CaF_2}$ er $2{,}15 \times 10^{-4}$ M. Hvert er leysnimargfeldi flúoríts? ×

Lausn

Samkvæmt efnamagnfræði uppleysingarjöfnunnar er mólstyrkur flúoríðjóna í CaF_2 lausn jafn tvöföldum mólstyrk kalsíumjóna:

$$[F^-] = \left(2\,\text{mol}\,F^- / 1\,\text{mol}\,Ca^{2+}\right) = (2)\left(2.15 \times 10^{-4}\,M\right) = 4.30 \times 10^{-4}\,M$$

Með því að setja jónastyrkinn inn í K_sp stæðuna fæst

$$K_{sp} = [Ca^{2+}][F^-]^2 = (2.15 \times 10^{-4})\left(4.30 \times 10^{-4}\right)^2 = 3.98 \times 10^{-11}$$

Prófaðu þig

Í mettaðri lausn af $Mg(OH)_2$ er styrkur Mg^{2+} 1,31 × 10⁻⁴ M. Hvert er leysnimargfeldið fyrir $Mg(OH)_2$?×

$$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$$

SVAR:

8.99×10^{-12}

DÆMI 15.3

Ákvörðun mólleysni út frá K_sp

Gildið á K_sp fyrir kopar(I)brómíð, CuBr, er 6,3 × 10⁻⁹. Reiknið mólleysni koparbrómíðs.×

Lausn

Leysnijafnan og stæða leysnimargfeldisins eru

$$CuBr(s) \rightleftharpoons Cu^+(aq) + Br^-(aq)$$

$$K_{sp} = [Cu^+][Br^-]$$

Þegar ICE-aðferðinni (upphafsstyrkur, breyting og jafnvægisstyrkur) er beitt við þennan útreikning fæst eftirfarandi tafla

	CuBr (s) ⇌	Cu^+ (*aq*)	+ Br^- (*aq*)
Upphafsstyrkur (*M*)		0	0
Breyting (*M*)		+*x*	+*x*
Jafnvægisstyrkur (*M*)		*x*	*x*

Þegar jafnvægisstyrknum er stungið inn í stæðu leysnimargfeldisins og leyst er fyrir x fæst

$$K_{sp} = [Cu]^+][Br^-]$$

$$6.3 \times 10^{-9} = (x)(x) = x^2$$

$$x = \sqrt{\left(6.3 \times 10^{-9}\right)} = 7.9 \times 10^{-5}\, M$$

Þar sem efnamagnsfræði upplausnarinnar sýnir að eitt mól af kopar(I)-jónum og eitt mól af brómíðjónum myndast fyrir hvert mól af CuBr sem leysist upp, er mólleysni CuBr 7,9 × 10⁻⁵ M.×

Prófaðu þig

Gildi K_sp fyrir AgI er 1,5 × 10⁻¹⁶. Reiknaðu mólleysni silfurjoðíðs.×

SVAR:

1.2 × 10⁻⁸ M

DÆMI 15.4

Ákvörðun mólleysni út frá K_sp

Gildi K_sp fyrir kalsíumhýdroxíð, Ca(OH)2, er 1,3 × 10⁻⁶. Reiknaðu mólleysni kalsíumhýdroxíðs.×

Lausn

Leysnijafnan og stæða leysnimargfeldisins eru

$$\mathrm{Ca(OH)_2}(s) \rightleftharpoons \mathrm{Ca^{2+}}(aq) + 2\mathrm{OH^-}(aq)$$

$$K_{sp} = [\mathrm{Ca^{2+}}][\mathrm{OH^-}]^2$$

ICE-taflan fyrir þetta kerfi er

	$\mathrm{Ca(OH)_2}(s) \rightleftharpoons$	$\mathrm{Ca^{2+}}(aq)$ +	$2\mathrm{OH^-}(aq)$
Upphafsstyrkur (*M*)		0	0
Breyting (*M*)		+*x*	+2*x*
Jafnvægisstyrkur (*M*)		*x*	2*x*

Ef stærðir fyrir jafnvægisstyrk eru settar inn í stæðu leysnimargfeldisins og leyst er fyrir x fæst

$$K_{sp} = [\mathrm{Ca^{2+}}][\mathrm{OH^-}]^2$$

$$1.3 \times 10^{-6} = (x)(2x)^2 = (x)\left(4x^2\right) = 4x^3$$

$$x = \sqrt[3]{\frac{1.3 \times 10^{-6}}{4}} = 6.9 \times 10^{-3}\, M$$

Eins og skilgreint er í ICE-töflunni er x mólstyrkur kalsíumjóna í mettaðri lausn. Efnamagnfræði leysninnar sýnir 1:1 hlutfall milli móla af kalsíumjónum í lausn og móla af uppleystu efnasambandi, og því er mólleysni Ca(OH)2 jöfn 6,9 × 10⁻³ M.×

Prófaðu þig

Gildið á K_sp fyrir PbI2 er 1,4 × 10⁻⁸. Reiknaðu mólleysni blý(II)joðíðs.×

SVAR:

$1.5 \times 10^{-3}\,M$

DÆMI 15.5

Ákvörðun K_sp út frá leysni í grömmum

Mörg þeirra litarefna sem listamenn nota í olíuliti (mynd 15.3) eru torleysin í vatni. Til dæmis er leysni litarefnisins krómguls, PbCrO4, 4,6 × 10⁻⁶ g/L. Ákvarðaðu leysnimargfeldið fyrir PbCrO4.×



Mynd 15.3 Olíumálning inniheldur litarefni sem eru aðeins mjög lítið leysanleg í vatni. Auk krómguls (PbCrO4) má nefna prússneskt blátt (Fe7(CN)18), rauðappelsínugult vermilíon (HgS) og græna litinn verídían (Cr2O3). (mynd: Sonny Abesamis)

Lausn

Áður en leysnimargfeldið er reiknað þarf að breyta uppgefinni leysni í mólstyrk:

$$\begin{aligned}[\mathrm{PbCrO_4}] &= \frac{4.6 \times 10^{-6}\,\mathrm{g\ PbCrO_4}}{1\,\mathrm{L}} \times \frac{1\,\mathrm{mol\ PbCrO_4}}{323.2\,\mathrm{g\ PbCrO_4}} \\ &= \frac{1.4 \times 10^{-8}\,\mathrm{mol\ PbCrO_4}}{1\,\mathrm{L}} \\ &= 1.4 \times 10^{-8} M\end{aligned}$$

Leysnijafnan fyrir þetta efnasamband er

$$\mathrm{PbCrO_4}(s) \rightleftharpoons \mathrm{Pb^{2+}}(aq) + \mathrm{CrO_4^{2-}}(aq)$$

Efnamagnfræði leysninnar sýnir 1:1 samband milli mólmagns efnasambandsins og jónanna tveggja. Því eru bæði [Pb²⁺] og [CrO4²⁻] jöfn mólleysni PbCrO4:$[CrO_4^{2-}]$

$$[Pb^{2+}] = [CrO_4^{2-}] = 1.4 \times 10^{-8}\,M$$

K_{sp} = $[Pb^{2+}][CrO_4^{2-}]$ = $(1.4 \times 10^{-8})(1.4 \times 10^{-8})$ = 2.0×10^{-16}

Prófaðu þig

Leysni TlCl [þallíum(I)klóríðs], sem er milliefni sem myndast þegar þallíum er einangrað úr málmgrýti, er 3,12 grömm á lítra við 20 °C. Hvert er leysnimargfeldi þess?

SVAR:

1.69×10^{-4}

DÆMI 15.6

Útreikningur á leysni Hg_2Cl_2

Kalómel, Hg2Cl2, er efnasamband sem inniheldur tvíatóma kvikasilfur(I)-jón, Hg2²⁺, og klóríðjónir, Cl⁻. Þótt nú sé vitað að flest kvikasilfurssambönd séu eitruð, notuðu læknar á 18. öld kalómel sem lyf. Sjúklingar þeirra fengu sjaldnast kvikasilfurseitrun af meðferðinni þar sem kalómel hefur mjög litla leysni, eins og mjög lítið K_sp sýnir:Hg_2^{2+},

$$Hg_2Cl_2(s) \rightleftharpoons Hg_2^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq)\quad K_{sp} = 1.1 \times 10^{-18}$$

Reiknaðu mólleysni Hg2Cl2.

Lausn

Efnamagnsfræði leysninnar sýnir 1:1 samband milli magns uppleysts efnasambands og magns kvikasilfur(I)-jóna, og því er mólleysni Hg2Cl2 jöfn styrk Hg2²⁺ jóna.Hg_2^{2+}

Með því að fylgja ICE-aðferðinni fæst

	$Hg_2Cl_2(s) \rightleftharpoons Hg_2^{2+}(aq)$	+	$2Cl^-(aq)$
Upphafsstyrkur (*M*)		0	0
Breyting (*M*)		+*x*	+2*x*
Jafnvægisstyrkur (*M*)		*x*	2*x*

Ef jafnvægisstyrkur er settur inn í stæðuna fyrir leysnimargfeldi og leyst er fyrir x fæst

$$K_{sp} = [Hg_2^{2+}][Cl^-]^2$$

$$1.1 \times 10^{-18} = (x)(2x)^2$$

$$4x^3 = 1.1 \times 10^{-18}$$

$$x = \sqrt[3]{\left(\frac{1.1 \times 10^{-18}}{4}\right)} = 6.5 \times 10^{-7}\, M$$

$$[\mathrm{Hg_2}^{2+}] = 6.5 \times 10^{-7}\, M = 6.5 \times 10^{-7}\, M$$

$$[\mathrm{Cl}^{-}] = 2\,x = 2(6.5 \times 10^{-7}) = 1.3 \times 10^{-6}\, M$$

Hlutföllin í leysnijöfnunni sýna að mólleysni Hg_2Cl_2 er jöfn $[Hg_2^{2+}]$, eða 6,5 × 10⁻⁷ M.

$$[\mathrm{Hg_2}^{2+}],$$

×

Prófaðu þig

Ákvarðaðu mólleysni MgF_2 út frá leysnimargfeldi þess: K_sp = 6,4 × 10⁻⁹.×

SVAR:

1.2 × 10⁻³ M

TENGSL VÍSINDAGREINA

Notkun baríumsúlfats við læknisfræðilega myndgreiningu

Ýmsar gerðir læknisfræðilegrar myndgreiningar eru notaðar til að aðstoða við greiningu sjúkdóma án inngrips. Ein slík aðferð felst í því að sjúklingur innbyrðir baríumsamband áður en röntgenmynd er tekin. Sjúklingurinn drekkur sviflausn af baríumsúlfati, sem er krítarkennt duft. Þar sem K_sp fyrir baríumsúlfat er 10,08 × 10⁻¹⁰ leysist mjög lítið af því upp þegar það þekur slímhúð meltingarvegarins. Svæði í meltingarveginum sem eru þakin baríumi birtast þá hvít á röntgenmynd, sem gerir kleift að sjá mun meiri smáatriði en á hefðbundinni röntgenmynd (mynd 15.4).×



Mynd 15.4 Grugglausn af baríumsúlfati þekur meltingarveginn og gerir kleift að sjá meiri smáatriði en á hefðbundinni röntgenmynd. (mynd: breytt verk eftir „glitzy queen00“/Wikimedia Commons)

Læknisfræðileg myndgreining með baríumsúlfati getur nýst til að greina bakflæði, Crohns-sjúkdóm og sár, auk annarra kvilla.

Heimsæktu þessa vefsíðu til að fá frekari upplýsingar um hvernig baríum er notað við læknisfræðilegar greiningar og hvaða sjúkdóma það er notað til að greina.

Að spá fyrir um botnfall

Jafnan sem lýsir jafnvæginu milli fasts kalsíumkarbónats og leystra jóna þess er:

$$\mathrm{CaCO_3}(s) \rightleftharpoons \mathrm{Ca^{2+}}(aq) + \mathrm{CO_3{}^{2-}}(aq) \qquad K_{sp} = [\mathrm{Ca^{2+}}][\mathrm{CO_3{}^{2-}}] = 8.7 \times 10^{-9}$$

Mikilvægt er að átta sig á því að þetta jafnvægi kemst á í hvaða vatnslausn sem inniheldur $\mathrm{Ca^{2+}}$ og $\mathrm{CO_3{}^{2-}}$ jónir, en ekki aðeins í lausn sem myndast við að metta vatn með kalsíumkarbónati. Hugsum okkur til dæmis að blandað sé saman vatnslausnum af leysanlegu efnasamböndunum natríumkarbónati og kalsíumnítrati. Ef styrkur kalsíum- og karbónatjóna í blöndunni gefur ekki hvarfkvóta, Q_sp, sem er stærri en leysnimargfeldið, K_sp, þá myndast ekkert botnfall. Ef jónastyrkurinn gefur hvarfkvóta sem er stærri en leysnimargfeldið, þá myndast botnfall og styrkurinn lækkar þar til jafnvægi er náð (Q_sp = K_sp). Samanburður á Q_sp og K_sp til að spá fyrir um botnfall er dæmi um þá almennu

aðferð til að spá fyrir um stefnu efnahvarfs sem fyrst var kynnt í kaflanum um jafnvægi. Fyrir þetta tiltekna tilvik leysnijafnvægis gildir:

Q_sp < K_sp: efnahvarfið gengur í beinu stefnu (lausnin er ekki mettuð; ekkert botnfall sést)

Q_sp > K_sp: efnahvarfið gengur í öfuga stefnu (lausnin er ofmettuð; botnfall mun myndast)

Þessi aðferð til að spá fyrir um botnfall og tengdir útreikningar eru sýnd í næstu sýnidæmum.

DÆMI 15.7

Precipitation of $Mg(OH)_2$

Fyrsta skrefið í framleiðslu magnesíummálms er útfelling $Mg(OH)_2$ úr sjó með því að bæta við kalki, $Ca(OH)_2$, sem er auðfáanleg og ódýr uppspretta OH^- jóna:

$$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \quad K_{sp} = 8.9 \times 10^{-12}$$

Styrkur Mg^{2+} (aq) í sjó er 0,0537 M. Fellur $Mg(OH)_2$ út þegar nægilegu magni af $Ca(OH)_2$ er bætt við til að gefa $[OH^-]$ sem er 0,0010 M?

Lausn

Útreikningur á hvarfkvóta við þessar aðstæður er sýndur hér:

$$Q = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = (0.0537)(0.0010)^2 = 5.4 \times 10^{-8}$$

Þar sem Q er stærra en K_sp ($Q = 5{,}4 \times 10^{-8}$ er stærra en $K_{sp} = 8{,}9 \times 10^{-12}$), mun öfuga hvarfið eiga sér stað og magnesíumhýdroxíð falla út þar til styrkur uppleystu jónanna hefur lækkað nægilega mikið til að Q_sp = K_sp.

×

×

Prófaðu þig

Spáðu fyrir um hvort $CaHPO_4$ muni falla út úr lausn þar sem $[Ca^{2+}] = 0{,}0001$ M og $[HPO_4^{2-}] = 0{,}001$ M.$[HPO_4^{2-}]$

SVAR:

Ekkert botnfall af $CaHPO_4$; $Q = 1 \times 10^{-7}$, sem er minna en K_{sp} (7×10^{-7})×

DÆMI 15.8

Útfelling AgCl

Fellur silfurklóríð út þegar jöfnum rúmmálum af 2,0 × 10⁻⁴ M lausn af $AgNO_3$ og 2,0 × 10⁻⁴ M lausn af NaCl er blandað saman?

×

×

Lausn

Jafnan fyrir jafnvægið milli fasts silfurklóríðs, silfurjónar og klóríðjónar er:

$$\mathrm{AgCl}(s) \rightleftharpoons \mathrm{Ag}^{+}(aq) + \mathrm{Cl}^{-}(aq)$$

Leysnimargfeldið er 1,6 × 10⁻¹⁰ (sjá viðauka J).×

AgCl fellur út ef hvarfkvótinn, sem reiknaður er út frá styrknum í blöndu $AgNO_3$ og NaCl, er stærri en K_sp. Þar sem rúmmálið tvöfaldast þegar jöfnum rúmmálum af $AgNO_3$ og NaCl lausnum er blandað saman, minnkar hver styrkur niður í helming af upphaflegu gildi sínu.

$$\frac{1}{2}\left(2.0 \times 10^{-4}\right) M = 1.0 \times 10^{-4}\, M$$

Hvarfkvótinn, Q, er stærri en K_sp fyrir AgCl, þannig að ofmettuð lausn myndast:

$$Q = [\mathrm{Ag}^{+}][\mathrm{Cl}^{-}] = (1.0 \times 10^{-4})\left(1.0 \times 10^{-4}\right) = 1.0 \times 10^{-8} > K_{\mathrm{sp}}$$

AgCl mun falla út úr blöndunni þar til leysnijafnvægi er náð, þar sem Q er jafnt og K_sp.

Prófaðu þig

Mun $KClO_4$ falla út þegar 20 mL af 0,050 M lausn af K^+ er bætt við 80 mL af 0,50 M lausn af ClO_4^-? (Ábending: Notaðu þynningarjöfnuna til að reikna út styrk kalíum- og perklóratjóna í blöndunni.)ClO_4^{-}?

SVAR:

Nei, Q = 4,0 × 10⁻³, sem er minna en K_sp = 1,05 × 10⁻²

×

×

DÆMI 15.9

Útfelling kalsíumoxalats

Blóð storknar ekki ef kalsíumjónir eru fjarlægðar úr blóðvökvanum. Sum blóðsýnaglös innihalda sölt oxalatjónarinnar, $C_2O_4^{2-}$, í þessum tilgangi (mynd 15.5). Við nægilega háan styrk mynda kalsíum- og oxalatjónirnar fast efni, $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ (kalsíumoxalat einhýðrat).

Styrkur Ca^{2+} í blóðvatnssýni er $2{,}2 \times 10^{-3}$ M. Hvaða styrk $C_2O_4^{2-}$ þarf að ná áður en $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ byrjar að falla út?

$$C_2O_4^{2-},$$

$$\times$$

$$C_2O_4^{2-}$$



Bæta má blóðþynningarlyfjum við blóð sem sameinast Ca^{2+} jónum í blóðvatni og koma í veg fyrir að blóðið storkni. (mynd: breyting á verki eftir Neeta Lind)

Lausn

Jafnvægissegðin er:

$$CaC_2O_4(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + C_2O_4^{2-}(aq)$$

Fyrir þetta efnahvarf:

$$K_{sp} = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = 1.96 \times 10^{-9}$$

(sjá viðauka J)

Setjið uppgefinn styrk kalsíumjóna inn í segðina fyrir leysnimargfeldi og leysið fyrir styrk oxalats:

$$Q = K_{sp} = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = 1.96 \times 10^{-9}$$

$$(2.2 \times 10^{-3})[C_2O_4^{2-}] = 1.96 \times 10^{-9}$$

$$[C_2O_4^{2-}] = \frac{1.96 \times 10^{-9}}{2.2 \times 10^{-3}} = 8.9 \times 10^{-7}\,M$$

Styrkurinn [$C_2O_4^{2-}$] = 8,9 × 10^{-7} M er nauðsynlegur til að hefja útfellingu CaC_2O_4 við þessar aðstæður.

$$[C_2O_4^{2-}]$$

×

Prófaðu þig

Ef lausn inniheldur 0,0020 mól af CrO_4^{2-} á lítra, hvaða styrk Ag^+ jóna þarf að ná með því að bæta við föstu $AgNO_3$ áður en Ag_2CrO_4 byrjar að falla út? Lítið fram hjá allri rúmmálsaukningu þegar fasta silfurnítratinu er bætt við.CrO_4^{2-}

SVAR:

6.7 × 10^{-5} M

DÆMI 15.10

Styrkur eftir botnfallsmyndun

Fatnaður sem þveginn er í vatni þar sem manganstyrkur [Mn^{2+}(aq)] er meiri en 0,1 mg/L (1,8 × 10^{-6} M) getur litast þegar mangan oxast. Hægt er að minnka magn Mn^{2+} í vatninu með því að bæta við basa og fella út $Mn(OH)_2$. Hvaða pH-gildi þarf til að halda [Mn^{2+}] jöfnum 1,8 × 10^{-6} M?

×

×

Lausn

Upplausn $Mn(OH)_2$ er lýst með jöfnunni:

$$\mathrm{Mn(OH)_2}(s) \rightleftharpoons \mathrm{Mn^{2+}}(aq) + 2\mathrm{OH^-}(aq)\ K_{sp} = 2 \times 10^{-13}$$

Við jafnvægi:

$$K_{sp} = [\mathrm{Mn^{2+}}][\mathrm{OH^-}]^2$$

or

$$(1.8 \times 10^{-6})[\mathrm{OH^-}]^2 = 2 \times 10^{-13}$$

so

$$[\mathrm{OH^-}] = 3.3 \times 10^{-4}\ M$$

Reiknið pH út frá pOH:

$$\mathrm{pOH} = -\log[\mathrm{OH}^-] = -\log(3.3 \times 10 - 4) = 3.48$$
$$\mathrm{pH} = 14.00 - \mathrm{pOH} = 14.00 - 3.48 = 10.52$$

(lokaniðurstaða námunduð að einum markverðum staf, sem takmarkast af nákvæmni K_sp)

Prófaðu þig

Fyrsta skrefið í framleiðslu magnesíummálms er útfelling $Mg(OH)_2$ úr sjó með því að bæta við $Ca(OH)_2$. Styrkur Mg^{2+} (aq) í sjó er $5{,}37 \times 10^{-2}$ M. Reiknið pH-gildið þar sem $[Mg^{2+}]$ hefur minnkað í $1{,}0 \times 10^{-5}$ M

×

×

SVAR:

10.97

Í lausnum sem innihalda tvær eða fleiri jónir sem geta myndað óleysanleg efnasambönd með sömu mótejón, er hægt að nota tilraunaaðferð sem kallast valkvæð botnfallamyndun til að fjarlægja stakar jónir úr lausninni. Með því að auka styrk mótejónarinnar á stýrðan hátt er hægt að fella jónir í lausn út hverja fyrir sig, að því gefnu að leysni efnasambanda þeirra sé nægilega ólík. Í lausnum þar sem styrkur markjóna er jafn mun sú jón sem myndar torleystasta efnasambandið falla fyrst út (við minnsta styrk mótejónar). Hinar jónirnar falla síðan út eftir því sem leysnimörkum efnasambanda þeirra er náð. Til að lýsa þessari aðferð sýnir næsta sýnidæmi hvernig tvær halíðjónir eru aðskildar með því að fella aðra þeirra út sem silfursalt.

EFNAFRÆÐI Í DAGLEGU LÍFI

Hlutverk botnfallamyndunar í skólphreinsun

Leysnijafnvægi eru gagnleg verkfæri við skólphreinsun í stöðvum sem meðhöndla skólpvatn í borgum og bæjum (mynd 15.6). Nánar tiltekið er valkvæð botnfallamyndun notuð til að fjarlægja mengunarefni úr skólpi áður en því er hleypt aftur út í náttúruleg vatnakerfi. Til dæmis eru fosfatjónir (PO_4^{3-}) oft til staðar í frárennsli frá verksmiðjum. Mikið magn fosfats veldur ofvexti þörunga, sem hefur áhrif á það súrefnismagn sem er aðgengilegt fyrir lífríki í vatni og gerir vatnið jafnframt óhæft til manneldis.(PO_4^{3-})



Mynd 15.6 Skólphreinsistöðvar, eins og þessi hér, fjarlægja mengunarefni úr skólpi áður en vatninu er hleypt aftur út í náttúruna. (mynd: „eutrophication&hypoxia“/Wikimedia Commons)

Ein algeng leið til að fjarlægja fosföt úr vatni er með því að bæta við kalsíumhýdroxíði, eða slökktum kalki, $Ca(OH)_2$. Þegar vatnið verður basískara hvarfast kalsíumjónirnar við fosfatjónir og mynda hýdroxýlapatít, $Ca_5(PO_4)_3OH$, sem fellur síðan út úr lausninni:

$$5\,Ca^{2+} + 3PO_4{}^{3-} + OH^- \rightleftharpoons Ca_5(PO_4)_3 \cdot OH(s)$$

Þar sem magn kalsíumjóna sem bætt er við leiðir ekki til þess að farið sé yfir leysnimargfeldi annarra kalsíumsalta, verða anjónir þeirra salta eftir í skólpinu. Botnfallið er síðan fjarlægt með síun og pH-gildi vatnsins er fært aftur að hlutleysi með því að bæta við CO_2 í endurkolsýringarferli. Einnig er hægt að nota önnur efni til að fjarlægja fosföt með botnfallamyndun, þar á meðal járn(III)klóríð og álsúlfat.

Skoðaðu þessa vefsíðu til að fá frekari upplýsingar um hvernig fosfór er fjarlægður úr skólpi.

DÆMI 15.11

Útfelling silfurhalíða

Lausn inniheldur 0,00010 mól af KBr og 0,10 mól af KCl í hverjum lítra. $AgNO_3$ er bætt smám saman við þessa lausn. Hvort myndast á undan, fast AgBr eða fast AgCl?

Lausn

Ef silfurnítratlausn er bætt út í lausn sem er 0,050 M að styrk bæði Cl^-- og Br^--jóna, við hvaða $[Ag^+]$ myndi botnfall byrja að myndast og hver væri formúla botnfallsins?

$$\mathrm{AgCl}(s) \rightleftharpoons \mathrm{Ag}^+(aq) + \mathrm{Cl}^-(aq) \qquad K_{\mathrm{sp}} = 1.6 \times 10^{-10}$$
$$\mathrm{AgBr}(s) \rightleftharpoons \mathrm{Ag}^+(aq) + \mathrm{Br}^-(aq) \qquad K_{\mathrm{sp}} = 5.0 \times 10^{-13}$$

Ef lausnin innihéldi um það bil jafnan styrk af Cl^- og Br^-, myndi silfursaltið með minni K_sp (AgBr) falla út fyrst. Styrkurinn er hins vegar ekki jafn og því verður að reikna út þann $[Ag^+]$ þar sem AgCl byrjar að falla út og þann $[Ag^+]$ þar sem AgBr byrjar að falla út. Saltið sem myndast við lægri $[Ag^+]$ fellur út fyrst.

AgBr fellur út þegar Q er jafnt og K_sp fyrir AgBr

$$Q_{\mathrm{sp}} = K_{\mathrm{sp}} = [\mathrm{Ag}^+][\mathrm{Br}^-] = [\mathrm{Ag}^+](0.00010) = 5.0 \times 10^{-13}$$

$$[\mathrm{Ag}^+] = \frac{5.0 \times 10^{-13}}{0.00010} = 5.0 \times 10^{-9}\,M$$

AgBr byrjar að falla út þegar $[Ag^+]$ er $5{,}0 \times 10^{-9}$ M.×

Fyrir AgCl: AgCl fellur út þegar Q er jafnt og K_sp fyrir AgCl ($1{,}6 \times 10^{-10}$). Þegar $[Cl^-]$ = 0,10 M:×

$$Q_{\mathrm{sp}} = K_{\mathrm{sp}} = [\mathrm{Ag}^+][\mathrm{Cl}^-] = [\mathrm{Ag}^+](0.10) = 1.6 \times 10^{-10}$$

$$[\mathrm{Ag}^+] = \frac{1.6 \times 10^{-10}}{0.10} = 1.6 \times 10^{-9}\,M$$

AgCl byrjar að falla út þegar $[Ag^+]$ er $1{,}6 \times 10^{-9}$ M.×

AgCl byrjar að falla út við lægri $[Ag^+]$ en AgBr og því byrjar AgCl að falla út fyrst. Athugið að styrkur klóríðjóna í upphaflegu blöndunni var talsvert meiri en styrkur brómíðjóna. Þess vegna féll silfurklóríð út fyrst þrátt fyrir að hafa hærra K_sp en silfurbrómíð.

Prófaðu þig

Ef silfurnítratlausn er bætt út í lausn sem er 0,050 M að styrk bæði Cl^-- og Br^--jóna, við hvaða $[Ag^+]$ myndi botnfall byrja að myndast og hver væri formúla botnfallsins?

SVAR:

$[Ag^+] = 1.0 \times 10^{-11}\,M$; AgBr precipitates first

Samjónaáhrif

Í samanburði við hreint vatn er leysni jónaefnis minni í vatnslausnum sem innihalda samjón (jón sem einnig myndast við leysingu jónaefnisins). Þetta er dæmi um fyrirbæri sem kallast samjónaáhrif, en þau eru afleiðing af massaverkunarlögmálinu sem hægt er að skýra með lögmáli Le Châteliers. Skoðum leysingu silfurjoðíðs:

$$\mathrm{AgI}(s) \rightleftharpoons \mathrm{Ag}^+(aq) + \mathrm{I}^-(aq)$$

Þessu leysnijafnvægi má hliðra til vinstri með því að bæta við annaðhvort silfur(I)-jónum eða joðíðjónum, sem leiðir til útfellingar á AgI og lægri styrk uppleysts Ag^+ og I^-. Í lausnum

sem þegar innihalda aðra hvora þessara jóna er hægt að leysa minna af AgI en í lausnum án þeirra.

Þessi áhrif má einnig skýra út frá massaverkun eins og hún birtist í stæðunni fyrir leysnimargfeldi:

$$K_{sp} = [Ag^+][I^-]$$

Margfeldi mólstyrks silfur(I)- og joðíðjóna er fasti í jafnvægisblöndu, óháð því hvaðan jónirnar koma. Þess vegna verður aukning á styrk annarrar jónarinnar að jafnast út með hlutfallslegri minnkun á hinni.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Skoðaðu þessa hermun til að kanna ýmsar hliðar samjónaáhrifa.

DÆMI 15.12

Samjónaáhrif á leysni

Hvaða áhrif hefur það á magn fasts $Mg(OH)_2$ og styrk Mg^{2+} og OH^- þegar hverju af eftirfarandi er bætt við mettaða lausn af $Mg(OH)_2$?

(a) $MgCl_2$

(b) KOH

(c) $NaNO_3$

(d) $Mg(OH)_2$

Lausn

Leysnijafnvægið er

$$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq)$$

(a) Viðbót samjónar, Mg^{2+}, eykur styrk þessarar jónar og hliðrar leysnijafnvæginu til vinstri, sem minnkar styrk hýdroxíðjónar og eykur magn óleysts magnesíumhýdroxíðs.

(b) Viðbót samjónar, OH^-, eykur styrk þessarar jónar og hliðrar leysnijafnvæginu til vinstri, sem minnkar styrk magnesíumjónar og eykur magn óleysts magnesíumhýdroxíðs.

(c) Viðbætta efnasambandið inniheldur ekki samjón og því er ekki búist við neinum áhrifum á leysnijafnvægi magnesíumhýdroxíðs.

(d) Viðbót meira af föstu magnesíumhýdroxíði eykur magn óleysts efnasambands í blöndunni. Lausnin er þó þegar mettuð, þannig að styrkur uppleystra magnesíum- og hýdroxíðjóna helst óbreyttur.

$$Q = [Mg^{2+}][OH^-]^2$$

Þannig hefur breyting á magni fasts magnesíumhýdroxíðs í blöndunni engin áhrif á gildi Q og engin hliðrun þarf til að koma Q aftur að gildi jafnvægisfastans.

Prófaðu þig

Hvaða áhrif hefur það á magn fasts $NiCO_3$ og styrk Ni^{2+} og CO_3^{2-} þegar hverju af eftirfarandi er bætt við mettaða lausn af $NiCO_3$?CO_3^{2-}

(a) $Ni(NO_3)_2$

(b) $KClO_4$

(c) $NiCO_3$

(d) K_2CO_3

SVAR:

(a) massi $NiCO_3$ (s) eykst, $[Ni^{2+}]$ eykst, $[CO_3^{2-}]$ minnkar; (b) engin teljandi áhrif; (c) engin áhrif nema að auka magn fasts $NiCO_3$; (d) massi $NiCO_3$ (s) eykst, $[Ni^{2+}]$ minnkar, $[CO_3^{2-}]$ eykst;

$$[CO_3^{2-}]$$

$$[CO_3^{2-}]$$

DÆMI 15.13

Samjónaáhrif

Reiknið mólleysni kadmíumsúlfíðs (CdS) í 0,010 M lausn af kadmíumbrómíði ($CdBr_2$). K_sp fyrir CdS er $1{,}0 \times 10^{-28}$.×

Lausn

Þennan útreikning má framkvæma með ICE-aðferðinni:

$$CdS(s) \rightleftharpoons Cd^{2+}(aq) + S^{2-}(aq)$$

	$CdS\ (s) \rightleftharpoons Cd^{2+}\ (aq) + S^{2-}\ (aq)$		
Upphafsstyrkur (*M*)		0.010	**0**
Breyting (*M*)		+*x*	+*x*
Jafnvægisstyrkur (*M*)		0.010 + *x*	*x*

$$K_{sp} = [Cd^{2+}][S^{2-}] = 1.0 \times 10^{-28}$$

$$(0.010 + x)(x) = 1.0 \times 10^{-28}$$

Þar sem K_sp er mjög lítið er gert ráð fyrir að x << 0,010 og einfaldaða jafnan leyst fyrir x:

$$(0.010)(x) = 1.0 \times 10^{-28}$$

$$x = 1.0 \times 10^{-26}\, M$$

Mólleysni CdS í þessari lausn er 1,0 × 10⁻²⁶ M.×

Prófaðu þig

Reiknaðu mólleysni álhýdroxíðs, Al(OH)3, í 0,015 M lausn af álnítrati, Al(NO3)3. K_sp fyrir Al(OH)3 er 2 × 10⁻³².×

SVAR:

$4 \times 10^{-11}\, M$

15.2 Lewis-sýrur og -basar

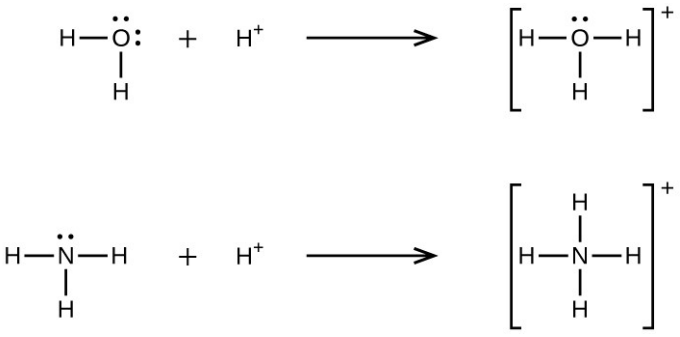
NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- útskýra Lewis-líkanið í sýru-basaefnafræði
- skrifa jöfnur fyrir myndun addúkta og flókajóna
- framkvæmt jafnvægisútreikninga með myndunarföstum

Árið 1923 setti G. N. Lewis fram almenna skilgreiningu á sýru-basahegðun þar sem sýrur og basar eru auðkennd eftir getu sinni til að þiggja eða gefa rafeindapar og mynda samhæft samgilditengi.

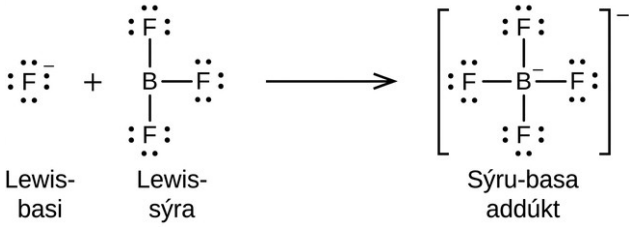
Samhæft samgilditengi (eða gjafatengi) myndast þegar annað atómið í tenginu leggur til báðar tengirafeindirnar. Til dæmis myndast samhæft samgilditengi þegar vatnssameind sameinast vetnisjón og myndar oxóníumjón. Samhæft samgilditengi myndast einnig þegar ammoníaksameind sameinast vetnisjón og myndar ammóníumjón. Báðar þessar jöfnur eru sýndar hér.



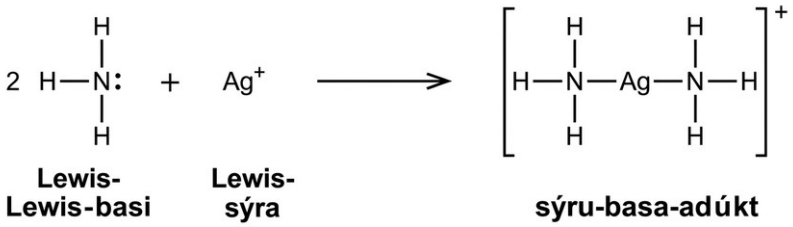
Efnahvörf sem fela í sér myndun samhæfra samgilditengja flokkast sem Lewis-sýru-basaefnafræði. Eindin sem gefur rafeindaparið sem myndar tengið er Lewis-basi, eindin sem þiggur rafeindaparið er Lewis-sýra og myndefni hvarfsins er Lewis-sýru-basaaddúkt. Eins og dæmin tvö hér að ofan sýna eru Brønsted-Lowry-sýru-basahvörf undirflokkur Lewis-

sýruhvarfa, nánar tiltekið þau þar sem sýrueindin er H^+. Nokkur dæmi með öðrum Lewis-sýrum og Lewis-bösum eru útskýrð hér að neðan.

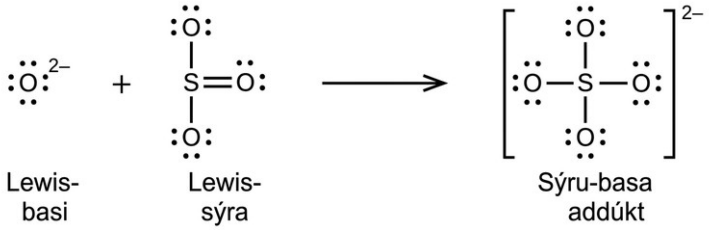
Bóratómið í bórtríflúoríði, BF_3, hefur aðeins sex rafeindir á gildishveli sínu. Þar sem BF_3 vantar rafeindir til að ná áttuhveli er það mjög góð Lewis-sýra og hvarfast við marga Lewis-basa; flúoríðjón er Lewis-basinn í þessu hvarfi og gefur eitt af stökum rafeindapörum sínum:



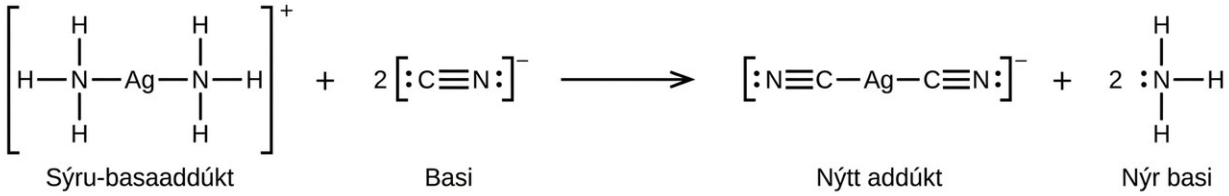
Í eftirfarandi hvarfi gefur hvor af tveimur ammoníaksameindum, sem eru Lewis-basar, silfurjóninni, Lewis-sýrunni, rafeindapar:

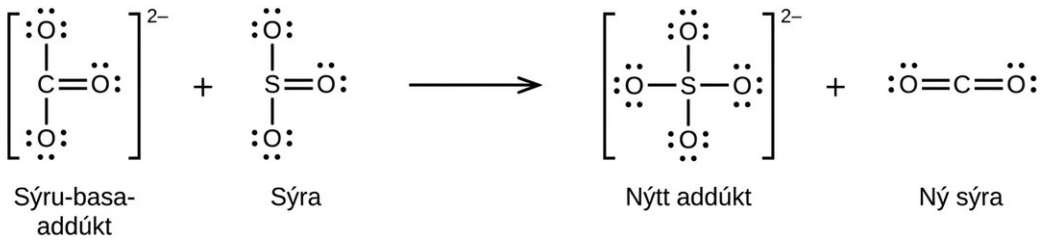


Oxíð málmleysingja verka sem Lewis-sýrur og hvarfast við oxíðjónir, sem eru Lewis-basar, og mynda oxóanjónir:



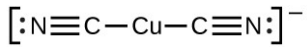
Mörg Lewis-sýru-basahvörf eru útskiptihvörf þar sem einn Lewis-basi leysir annan Lewis-basa af hólmi úr sýru-basaaddúkti, eða þar sem ein Lewis-sýra leysir aðra Lewis-sýru af hólmi:





Önnur tegund Lewis-sýru-basaefnafræði felur í sér myndun flókajónar (eða fléttu) sem samanstendur af miðatómi, venjulega katjón hliðarmálms, sem er umkringt jónum eða sameindum sem kallast bindlar. Þessir bindlar geta verið hlutlausar sameindir eins og H_2O eða NH_3, eða jónir á borð við CN^- eða OH^-. Oft verka bindlarnir sem Lewis-basar og gefa miðatóminu rafeindapar. Þessar gerðir Lewis-sýru-basahvarfa eru dæmi um víðtæka undirgrein sem kallast samhæfingarefnafræði, sem er viðfangsefni annars kafla í þessari bók.

Jafnvægisfasti hvarfs málmjónar við einn eða fleiri bindla til að mynda hnitakomplex kallast myndunarfasti (Kf), stundum einnig stöðugleikafasti. Til dæmis er komplexjónin $\mathrm{Cu(CN)_2^-}$



mynduð með hvarfinu

$$\mathrm{Cu^+(aq) + 2\,CN^-(aq) \rightleftharpoons Cu(CN)_2^-(aq)}$$

Myndunarfastinn fyrir þetta hvarf er

$$K_\mathrm{f} = \frac{[\mathrm{Cu(CN)_2^-}]}{[\mathrm{Cu^+}][\mathrm{CN^-}]^2}$$

Einnig er hægt að líta á öfuga hvarfið, sundrun flókajónarinnar, en þá er jafnvægisfastinn klofningsfasti (K_d). Samkvæmt sambandinu milli jafnvægisfasta fyrir gagnkvæm hvörf er klofningsfastinn stærðfræðileg andhverfa myndunarfastans, $K_d = K_f^{-1}$. Töflu yfir myndunarfasta er að finna í viðauka K.

Sem dæmi um upplausn með myndun flókajónar skulum við skoða hvað gerist þegar við bætum vatnslausn af ammoníaki út í blöndu af silfurklóríði og vatni. Silfurklóríð leysist lítillega upp í vatni og gefur lítinn styrk af Ag^+ ($[Ag^+] = 1{,}3 \times 10^{-5}$ M):×

$$\mathrm{AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)}$$

Ef NH_3 er hins vegar til staðar í vatninu getur flókajónin $Ag(NH_3)_2^+$ myndast samkvæmt jöfnunni: $Ag\left(NH_3\right)_2^{\ +}$,

$$Ag^+(aq) + 2\,NH_3(aq) \rightleftharpoons Ag\left(NH_3\right)_2^{\ +}(aq)$$

with

$$K_f = \frac{[\,Ag\left(NH_3\right)_2^{\ +}]}{[\,Ag^+][\,NH_3]^2} = 1.7 \times 10^7$$

Þessi stóri myndunarfasti gefur til kynna að flestar frjálsu silfurjónirnar, sem verða til við upplausn AgCl, sameinast NH_3 og mynda $Ag(NH_3)_2^+$. Af þeim sökum minnkar styrkur silfurjóna, $[Ag^+]$, og hvarfkvótinn fyrir upplausn silfurklóríðs, $[Ag^+][Cl^-]$, fellur niður fyrir leysnimargfeldi AgCl: $Ag\left(NH_3\right)_2^{\ +}$.

$$Q = [\,Ag^+]\left[Cl^-\right) < K_{sp}$$

Þá leysist meira silfurklóríð upp. Ef styrkur ammoníaks er nægilega mikill leysist allt silfurklóríðið upp.

SUNDRUN FLÓKAJÓNAR

Sundrun flókajónar

Reiknaðu styrk silfurjónar í lausn sem er upphaflega 0,10 M með tilliti til $Ag(NH_3)_2^+$. $Ag\left(NH_3\right)_2^{\ +}$.

Lausn

Ef hefðbundinni ICE-aðferð er beitt á þetta efnahvarf fæst eftirfarandi:

	Ag^+	+ $2NH_3$ ⇌	$Ag(NH_3)_2^+$
Upphafsstyrkur (*M*)	0	0	0.10
Breyting (*M*)	+*x*	+2*x*	–*x*
Jafnvægisstyrkur (*M*)	*x*	2*x*	0.10 – *x*

Með því að setja þessi gildi fyrir jafnvægisstyrk inn í stæðuna fyrir K_f fæst:

$$K_f = \frac{[\,Ag\left(NH_3\right)_2^{\ +}]}{[\,Ag^+][\,NH_3]^2}$$

$$1.7 \times 10^7 = \frac{0.10 - x}{(x)(2\,x)^2}$$

Mjög hár jafnvægisfasti þýðir að það magn flókajónarinnar sem klofnar, x, verður mjög lítið. Ef gert er ráð fyrir að x << 0,1 má einfalda jöfnuna hér að ofan:

$$1.7 \times 10^{7} = \frac{0.10}{(x)(2x)^2}$$

$$x^3 = \frac{0.10}{4\left(1.7 \times 10^{7}\right)} = 1.5 \times 10^{-9}$$

$$x = \sqrt[3]{1.5 \times 10^{-9}} = 1.1 \times 10^{-3}$$

Þar sem aðeins 1,1% af $Ag(NH_3)_2^+$ klofnar í Ag^+ og NH_3 er sú forsenda að x sé lítið réttlætanleg.$Ag\left(NH_3\right)_2^{+}$

Með því að nota þetta gildi fyrir x og venslin í ICE-töflunni hér að ofan má reikna út jafnvægisstyrk allra efnategunda:

$$[Ag^+] = 0 + x = 1.1 \times 10^{-3} M$$

$$[NH_3] = 0 + 2x = 2.2 \times 10^{-3} M$$

$$[Ag\left(NH_3\right)_2^{+}] = 0.10 - x = 0.10 - 0.0011 = 0.099$$

Styrkur frjálsra silfurjóna í lausninni er 0,0011 M.

Prófaðu þig

Reiknaðu styrk silfurjóna, $[Ag^+]$, í lausn sem er útbúin með því að leysa upp 1,00 g af $AgNO_3$ og 10,0 g af KCN í nægilegu vatni til að búa til 1,00 L af lausn. (Vísbending: Þar sem K_f er mjög stór fyrir silfur/sýaníð-flókajónina (sjá viðauka K), skaltu gera ráð fyrir að hvarfið gangi til fulls og reikna síðan $[Ag^+]$ sem myndast við klofnun flókajónarinnar.)

SVAR:

$2.9 \times 10^{-22} M$

15.3 Tengd jafnvægi

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- lýst dæmum um kerfi sem fela í sér tvö eða fleiri tengd efnajafnvægi
- reiknað styrk hvarfefna og myndefna í kerfum með tengdum jafnvægum

Eins og rætt var í fyrri köflum um jafnvægi fela tengd jafnvægi í sér tvö eða fleiri aðskilin efnahvörf sem deila einu eða fleiri hvarfefnum eða myndefnum. Í þessum hluta kaflans verður fjallað um leysnijafnvægi sem tengjast sýru-basahvörfum og flókamyndunarhvörfum.

Umhverfistengt dæmi sem sýnir tengingu leysni- og sýru-basajafnvægis eru áhrif súrnunar sjávar á heilbrigði kóralrifja. Þessi rif byggjast á stoðgrindum úr torleystu kalsíumkarbónati sem kóralnýlendur seyta frá sér. Viðeigandi leysnijafnvægi er

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + CO_3{}^{-2}(aq) \; K_{sp} = 8.7 \times 10^{-9}$$

Vaxandi styrkur koltvíoxíðs í andrúmslofti stuðlar að aukinni súrnun sjávar vegna upplausnar, vötnunar og sýrujónunar koltvíoxíðs:

$$CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(aq)$$

$$CO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$$

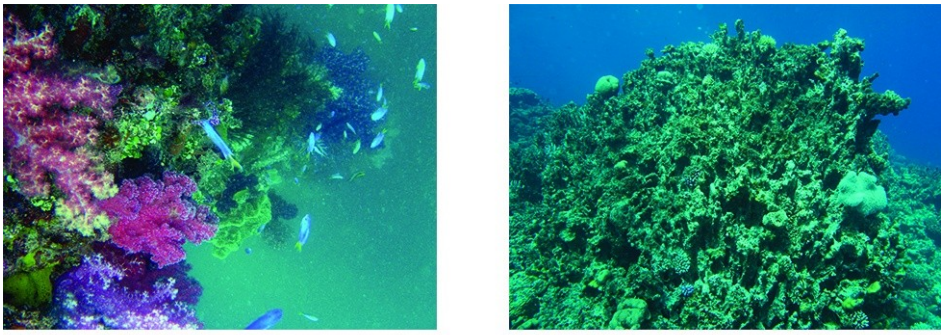
$$H_2CO_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_3{}^-(aq) + H_3O^+(aq) \qquad K_{a1} = 4.3 \times 10^{-7}$$

$$HCO_3{}^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CO_3{}^{2-}(aq) + H_3O^+(aq) \qquad K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$$

Skoðun á þessum jafnvægum sýnir að karbónatjónin tekur þátt í upplausn kalsíumkarbónats og sýru-basajafnvægi vetniskarbónatjónarinnar. Ef leysnijafnan er sameinuð öfugri jöfnu sýrujónunar vetniskarbónatjónarinnar fæst

$$CaCO_3(s) + H_3O^+(aq) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + HCO_3{}^-(aq) + H_2O(l) \qquad K = K_{sp} / K_{a2} = 180$$

Jafnvægisfastinn fyrir þetta heildarhvarf er mun stærri en K_sp fyrir kalsíumkarbónat, sem gefur til kynna að leysni þess sé mun meiri í súrum lausnum. Eftir því sem vaxandi magn koltvíoxíðs í andrúmslofti eykur sýrustig sjávar verða kalsíumkarbónatstoðgrindur kóralrifja viðkvæmari fyrir upplausn og rifin þar af leiðandi óheilbrigðari (mynd 15.7).



(a) (b)

Mynd 15.7 Heilbrigð kóralrif (a) styðja við þétt og fjölbreytt sjávarlíf þvert á fæðukeðju hafsins. En þegar kóralar geta ekki lengur byggt upp og viðhaldið kalsíumkarbónatgrindum sínum á fullnægjandi hátt vegna of mikillar súrnunar sjávar, getur hið óheilbrigða rif (b) aðeins hýst lítið brot þeirra tegunda sem áður voru, og staðbundna fæðukeðjan byrjar að hrynja. (mynd a: breytt verk eftir NOAA Photo Library; mynd b: breytt verk eftir „prilfish“/Flickr)

TENGILL Á NÁMSEFNI

Lærðu meira um súrnun sjávar og hvernig hún hefur áhrif á aðrar sjávarlífverur.

Þessi vefsíða hefur ítarlegar upplýsingar um hvernig súrnun sjávar hefur sérstaklega áhrif á kóralrif.

Sú mikla aukning á leysni kalsíumkarbónats með auknu sýrustigi, sem lýst er hér að ofan, er dæmigerð fyrir sölt sem innihalda basískar anjónir, til dæmis karbónat, flúoríð, hýdroxíð og

súlfíð. Annað kunnuglegt dæmi er myndun tannskemmda í tanngleringi. Helsta steinefni glerungsins er kalsíumhýdroxýapatít (mynd 15.8), torleyst jónaefni með leysnijafnvægið

$$Ca_5(PO_4)_3OH(s) \rightleftharpoons 5\,Ca^{2+}(aq) + 3\,PO_4{}^{3-}(aq) + OH^-(aq)$$



Hér sést kristall af steinefninu hýdroxýapatíti, $Ca_5(PO_4)_3OH$. Hreina efnasambandið er hvítt, en líkt og mörg önnur steinefni er þetta sýni litað vegna óhreininda.

Þetta efnasamband leysist upp og gefur af sér tvær mismunandi basískar jónir: þríróteinda fosfatjónir

$$PO_4{}^{3-}(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow HPO_4{}^{2-}(aq) + H_2O(l)$$

$$HPO_4{}^{2-}(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow H_2PO_4{}^-(aq) + H_2O(l)$$

$$H_2PO_4{}^-(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow H_3PO_4(aq) + H_2O(l)$$

og einróteinda hýdroxíðjónir:

$$OH^-(aq) + H_3O^+ \rightarrow 2\,H_2O$$

Af þessum tveimur basísku afurðum er hýdroxíðjónin auðvitað mun rammari basi; hún er rammi basi sem getur verið til í vatnslausn. Hún er því ráðandi þátturinn sem veldur sýruháðri leysni efnasambandsins. Tannskemmdir myndast þegar súr úrgangsefni frá bakteríum sem vaxa á yfirborði tanna hraða upplausn tanngleringsins með því að hvarfast að fullu við ramma basann hýdroxíð, sem hliðrar leysnijafnvægi hýdroxýapatíts til hægri. Sum tannkrem og munnskol innihalda viðbætt NaF eða SnF_2 sem gera glerunginn sýruþolnari með því að skipta út ramma basanum hýdroxíði fyrir daufari basann flúoríð:

$$NaF + Ca_5(PO_4)_3OH \rightleftharpoons Ca_5(PO_4)_3F + Na^+ + OH^-$$

Daufi basinn flúoríðjón hvarfast aðeins að hluta við súr úrgangsefni bakteríanna. Því verður hliðrun leysnijafnvægisins minni og mótstaðan gegn sýruorsakaðri upplausn meiri. Sjá nánar í efninu „Efnafræði í daglegu lífi“ um hlutverk flúoríðs í vörnum gegn tannskemmdum.

EFNAFRÆÐI Í DAGLEGU LÍFI

Hlutverk flúoríðs í vörnum gegn tannskemmdum

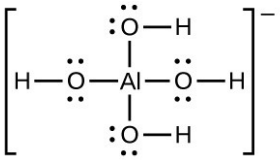
Eins og við sáum áður hjálpa flúoríðjónir til við að vernda tennurnar með því að hvarfast við hýdroxýapatít og mynda flúorapatít, $Ca_5(PO_4)_3F$. Þar sem flúorapatít skortir hýdroxíðjón er það þolnara fyrir sýruárásum í munninum. Það er því síður leysanlegt og verndar þannig tennurnar. Vísindamenn uppgötvuðu að náttúrulega flúorríkt vatn gæti gagnast tönnum og því varð algengt að bæta flúoríði í neysluvatn. Tannkrem og munnskol innihalda einnig nokkurt magn af flúoríði (mynd 15.9).



Mynd 15.9 Flúoríð, sem finnst í mörgum tannkremum, hjálpar til við að koma í veg fyrir tannskemmdir (mynd: Kerry Ceszyk).

Því miður getur of mikið flúoríð gert gagnsemi þess að engu. Náttúrulegar uppsprettur neysluvatns víða um heim hafa mismunandi styrk flúoríðs. Á stöðum þar sem styrkurinn er hár skapast ákveðin heilsufarsáhætta ef engin önnur uppspretta neysluvatns er til staðar. Alvarlegasta aukaverkun of mikils flúoríðs er beinflúoreitrun. Þegar of mikið flúoríð er í líkamanum getur það valdið stífum liðum og þykkari beinum. Þetta getur skert hreyfigetu verulega og haft neikvæð áhrif á skjaldkirtilinn. Beinfluoreitrun er sjúkdómsástand sem yfir 2,7 milljónir manna þjást af um allan heim. Þótt flúoríð geti verndað tennurnar gegn skemmdum hefur bandaríska umhverfisverndarstofnunin (EPA) sett hámarksgildið 4 ppm (4 mg/L) fyrir flúoríð í neysluvatni í Bandaríkjunum. Flúoríðmagn í vatni er ekki stjórnað í öllum löndum og því er flúoreitrun vandamál á svæðum þar sem mikið flúoríð er í grunnvatni.

Leysni jónaefna getur einnig aukist þegar upplausn er tengd myndun flókajónar. Til dæmis leysist álhýdroxíð upp í lausn af natríumhýdroxíði eða öðrum römmum basa vegna myndunar flókajónarinnar $Al(OH)_4^-$. $Al\left(OH\right)_4^-$.



Jöfnurnar fyrir upplausn álhýdroxíðs, myndun flókajónarinnar og sameinuðu heildarjöfnuna eru sýndar hér að neðan. Eins og tiltölulega hátt gildi K fyrir heildarhvarfið gefur til kynna eykur það leysni $Al(OH)_3$ mjög mikið að tengja myndun flókajónarinnar við upplausnina.

$$\begin{aligned}
\mathrm{Al(OH)_3}(s) &\rightleftharpoons \mathrm{Al^{3+}}(aq) + 3\mathrm{OH^-}(aq) && K_{\mathrm{sp}} = 2 \times 10^{-32} \\
\mathrm{Al^{3+}}(aq) + 4\mathrm{OH^-}(aq) &\rightleftharpoons \mathrm{Al(OH)_4^-}(aq) && K_{\mathrm{f}} = 1.1 \times 10^{33} \\
\text{Net: } \mathrm{Al(OH)_3}(s) + \mathrm{OH^-}(aq) &\rightleftharpoons \mathrm{Al(OH)_4^-}(aq) && K = K_{\mathrm{sp}}\,K_{\mathrm{f}} = 22
\end{aligned}$$

AUKIN LEYSNI Í SÚRUM LAUSNUM

Reiknaðu og berðu saman mólleysni álhýdroxíðs, Al(OH)₃, sem leysist upp í (a) hreinu vatni og (b) stuðpúðalausn sem inniheldur 0,100 M ediksýru og 0,100 M natríumasetat.

(a) Mólleysni álhýdroxíðs í vatni er reiknuð með því að líta eingöngu á leysnijafnvægið, eins og sýnt hefur verið í nokkrum fyrri dæmum:

Leysni Al(OH)₃ í þessari stuðpúðalausn er síðan reiknuð út frá leysnimargfeldislíkingu þess:

(b) Styrkur hýdroxíðjóna í stuðpúðalausninni er auðveldlega reiknaður með Henderson-Hasselbalch-jöfnunni:

$$\mathrm{Al(OH)_3}(s) \rightleftharpoons \mathrm{Al^{3+}}(aq) + 3\mathrm{OH^-}(aq) \qquad K_{\mathrm{sp}} = 2 \times 10^{-32}$$

$$\text{molar solubility in water} = [\mathrm{Al^{3+}}] = \left(2 \times 10^{-32} \,/\, 27\right)^{1/4} = 5 \times 10^{-9}\ M$$

(b) Styrkur hýdroxíðjóna í stuðpúðalausninni er auðveldlega reiknaður með Henderson-Hasselbalch-jöfnunni:

$$\mathrm{pH} = \mathrm{pK_a} + \log\left[\mathrm{CH_3COO^-}\right] / \left[\mathrm{CH_3COOH}\right]$$

$$\mathrm{pH} = 4.74 + \log\left(0.100 \,/\, 0.100\right) = 4.74$$

Við þetta pH-gildi er styrkur hýdroxíðjóna

$$\mathrm{pOH} = 14.00 - 4.74 = 9.26$$

$$[\mathrm{OH^-}] = 10^{-9.26} = 5.5 \times 10^{-10}$$

Leysni Al(OH)3 í þessari stuðpúðalausn er síðan reiknuð út frá leysnimargfeldislíkingu þess:

$$K_{\mathrm{sp}} = [\mathrm{Al^{3+}}][\mathrm{OH^-}]^3$$

$$\text{molar solubility in buffer} = \left[\mathrm{Al^{3+}}\right] = K_{\mathrm{sp}} \,/\, [\mathrm{OH^-}]^3 = \left(2 \times 10^{-32}\right) / \left(5.5 \times 10^{-10}\right)^3 = 1.2 \times 10^{-4}\ M$$

Í samanburði við hreint vatn er leysni álhýdroxíðs í þessari vægt súru stuðpúðalausn um það bil tíu milljón sinnum meiri, þótt hún sé enn tiltölulega lítil.

Prófaðu þig

Hver er leysni álhýdroxíðs í jafnalausn sem inniheldur 0,100 M maurasýru og 0,100 M natríumformat?

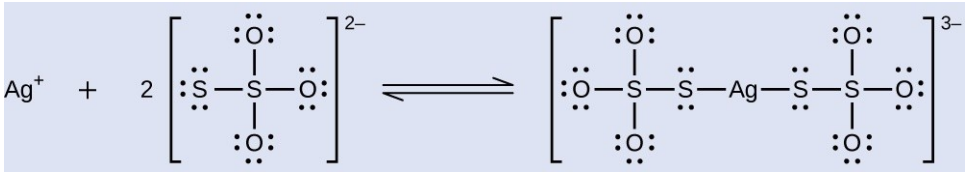
SVAR:

0.1 M

FJÖLÞÆTT EFNAJAFNVÆGI

Ólýst silfurhalíð eru fjarlægð af ljósmyndafilmu þegar þau hvarfast við natríumþíósúlfat ($Na_2S_2O_3$, kallað hýpó) og mynda flókajónina $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ ($K_f = 4{,}7 \times 10^{13}$).

Tvö efnajafnvægi koma við sögu þegar silfurbromíð leysist upp í vatnslausn af þíósúlfati sem inniheldur $S_2O_3^{2-}$-jónina:



$$Ag(S_2O_3)_2^{3-}$$

×

Hvaða massa af $Na_2S_2O_3$ þarf til að útbúa 1,00 L af lausn sem leysir upp 1,00 g af AgBr með myndun $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$?$Ag\left(S_2O_3\right)_2^{3-}$?

Leysni $Al(OH)_3$ í þessari stuðpúðalausn er síðan reiknuð út frá leysnimargfeldislíkingu þess:

flókamyndun: $Ag^+(aq) + 2S_2O_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons Ag(S_2O_3)_2^{3-}(aq)$ $K_f = 4{,}7 \times 10^{13}S_2O_3^{2-}$

dissolution:

$$AgBr(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Br^-(aq) \quad K_{sp} = 5.0 \times 10^{-13}$$

complexation:

$$Ag^+(aq) + 2S_2O_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons Ag\left(S_2O_3\right)_2^{3-}(aq) \quad K_f = 4.7 \times 10^{13}$$

Með því að sameina þessar tvær jafnvægisjöfnur fæst

$$AgBr(s) + 2S_2O_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons Ag(S_2O_3)_2^{3-}(aq) + Br^-(aq)$$
$$K = \frac{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}][Br^-]}{[S_2O_3^{2-}]^2} = K_{sp}K_f = 24$$

Styrkur brómíðs sem hlýst af upplausn 1,00 g af AgBr í 1,00 L af lausn er

$$[Br^-] = \frac{1.00\,\text{g AgBr} \times \frac{1\,\text{mol AgBr}}{187.77\,\text{g/mol}} \times \frac{1\,\text{mol } Br^-}{1\,\text{mol AgBr}}}{1.00\,\text{L}} = 0.00532\,M$$

Efnamagnfræði upplausnarjafnvægisins gefur til kynna að sami styrkur af vatnsleysinni silfurjón myndist, 0,00532 M. Mjög hátt gildi K_f tryggir að nánast öll uppleysta silfurjónin myndar flókajón með þíósúlfatjóninni: K_{f}

$$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2{}^{3-}] = 0.00532\,M$$

Með því að umraða K-stæðunni fyrir sameinuðu jafnvægisjöfnurnar og leysa fyrir styrk þíósúlfatjónar fæst

$$[\text{S}_2\text{O}_3{}^{2-}] = \frac{\sqrt{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2{}^{3-}][\text{Br}^-]}}{K} = \sqrt{\frac{(0.00532\,M)(0.00532\,M)}{24}} = 0.0011\,M$$

Að lokum er hægt að reikna út heildarmassa Na2S2O3 sem þarf til að gefa nægilegt þíósúlfat fyrir styrkina sem reiknaðir voru hér að ofan. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Massi Na2S2O3 sem þarf til að gefa 0,00110 M S2O3²⁻

$$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$$

$$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_2)_2{}^{3-}$$

$$0.00532\frac{\text{mol Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2{}^{3-}}{1.00\,\text{L}} \times \frac{2\,\text{mol S}_2\text{O}_3{}^{2-}}{1\,\text{mol Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2{}^{3-}} \times \frac{1\,\text{mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{1\,\text{mol S}_2\text{O}_3{}^{2-}} \times \frac{158.1\,\text{g Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{1\,\text{mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 1.68\,\text{g}$$

Massi Na2S2O3 sem þarf til að gefa 0,00110 M S2O3²⁻

$$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$$

$$\text{S}_2\text{O}_3{}^{2-}$$

$$0.0011\frac{\text{mol S}_2\text{O}_3{}^{2-}}{1.00\,\text{L}} \times \frac{1\,\text{mol S}_2\text{O}_3{}^{2-}}{1\,\text{mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times \frac{158.1\,\text{g Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{1\,\text{mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0.17\,\text{g} \qquad 15.1$$

Massi Na2S2O3 sem þarf til að leysa upp 1,00 g af AgBr í 1,00 L af vatni er því 1,68 g + 0,17 g = 1,85 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Prófaðu þig

AgCl(s), silfurklóríð, hefur mjög litla leysni: Ksp = 1,6 10–10. Viðbót ammóníaks eykur leysni AgCl verulega vegna þess að komplexjón myndast: Kf = 1,7 107. Hvaða massi af NH3 þarf til að búa til 1,00 L af lausn sem leysir 2,00 g af AgCl með myndun

$$\text{AgCl}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq),$$

×

$$\text{Ag}^+(aq) + 2\,\text{NH}_3(aq) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2{}^+(aq),$$

×

$$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2{}^+ ?$$

SVAR:

1.00 L of a solution prepared with 5.0 g NH_3 dissolves 2.0 g of AgCl.

Lykilhugtök

samjónaáhrif
áhrif á jafnvægi þegar efni sem inniheldur sömu jón og uppleysta efnið er bætt í lausn; veldur minni leysni jónaefnis eða minni jónun daufrar sýru eða daufs basa

flókajón
jón sem samanstendur af miðatómi og sameindum eða jónum, bindlum, sem tengjast miðatóminu með samhæfðum samgildum tengjum

samhæft samgilditengi
einnig kallað gjafatengi; samgilt tengi þar sem báðar tengirafeindirnar koma frá sama atómi

tengd jafnvægi
kerfi þar sem tvö eða fleiri jafnvægishvörf sem deila einu eða fleiri hvarfefnum eða myndefnum ná jafnvægi samtímis

klofningsfasti (K_d)
jafnvægisfasti fyrir sundrun flókajónar í efnisþætti sína

myndunarfasti (K_f)
einnig stöðugleikafasti; jafnvægisfasti fyrir myndun flókajónar úr efnisþáttum hennar

Lewis-sýra
efnategund sem getur tekið við rafeindapari og myndað samhæft samgilditengi

Lewis-sýru-basaaddúkt
efnasamband eða jón sem inniheldur samhæft samgilditengi milli Lewis-sýru og Lewis-basa

Lewis-sýru-basaefnafræði
efnahvörf sem fela í sér myndun samhæfðra samgildra tengja

Lewis-basi
efnategund sem getur gefið rafeindapar og myndað samhæft samgilditengi

bindill
sameind eða jón sem verkar sem Lewis-basi við myndun flókajónar og tengist miðatómi flókajónarinnar

mólleysni
leysni efnasambands, gefin upp í mólum á lítra (mol/L)

valkvæð útfelling
ferli þar sem jónir eru aðskildar með því að nýta mismunandi leysni þeirra gagnvart tilteknu felliefni

leysnimargfeldisfasti (K_sp)
jafnvægisfasti fyrir upplausn jónaefnis

Lykiljöfnur

$$\mathrm{M}_p\mathrm{X}_q(s) \rightleftharpoons p\,\mathrm{M}^{m+}(aq) + q\,\mathrm{X}^{n-}(aq)\quad K_{sp} = [\mathrm{M}^{m+}]^p[\mathrm{X}^{n-}]^q$$

Samantekt

15.1 Útfelling og upplausn

Jafnvægisfastinn fyrir jafnvægi sem felur í sér útfellingu eða upplausn torleysts jónaefnis kallast leysnimargfeldi efnisins, K_sp. Fyrir misleitt jafnvægi sem felur í sér torleysta fasta efnið M_pX_q og jónir þess, M^{m+} og X^{n-}:

$$\mathrm{M}_p\mathrm{X}_q(s) \rightleftharpoons p\,\mathrm{M}^{m+}(aq) + q\,\mathrm{X}^{n-}(aq)$$

Jafna leysnimargfeldisins er:

$$K_{sp} = [\mathrm{M}^{m+}]^p[\mathrm{X}^{n-}]^q$$

Hægt er að reikna leysnimargfeldi torleysts rafvaka út frá leysni hans. Á hinn bóginn er hægt að reikna leysni hans út frá K_sp, að því gefnu að eina markverða hvarfið sem á sér stað þegar fasta efnið leysist upp sé myndun jóna þess.

Torleystur rafvaki byrjar að falla út þegar hvarfkvóti upplausnarhvarfsins verður stærri en leysnimargfeldið. Útfelling heldur áfram þar til hvarfkvótinn er jafn leysnimargfeldinu.

15.2 Lewis-sýrur og -basar

Lewis-sýra er efnategund sem getur tekið við rafeindapari, en Lewis-basi hefur rafeindapar sem hann getur gefið Lewis-sýru. Flókajónir eru dæmi um Lewis-sýru-basaaddúkt og samanstanda af miðlægum málmatómum eða málmjónum sem verka sem Lewis-sýrur, tengdum sameindum eða jónum sem kallast bindlar og verka sem Lewis-basar. Jafnvægisfastinn fyrir hvarf málmjónar við bindla sem myndar flókajón kallast myndunarfasti. Fyrir öfuga hvarfið kallast hann klofningsfasti.

15.3 Tengd jafnvægi

Kerfi sem fela í sér tvö eða fleiri efnajafnvægi sem deila einu eða fleiri hvarfefnum eða myndefnum kallast tengd jafnvægi. Algeng dæmi um tengd jafnvægi eru aukin leysni sumra efnasambanda í súrum lausnum, þar sem upplausnar- og hlutleysingarjafnvægi tengjast, og í lausnum sem innihalda bindla, þar sem upplausn og myndun flókajóna tengjast. Hægt er að beita jafnvægisaðferðum úr öðrum köflum til að lýsa þessum kerfum og framkvæma útreikninga á þeim.

Æfingar

15,1 Útfelling og upplausn

1. Fylltu út breytingar á styrk fyrir hvert af eftirfarandi efnahvörfum:

(a)

$$\begin{array}{rcl} \mathrm{AgI}(s) & \longrightarrow & \mathrm{Ag^+}\,(aq) \quad + \mathrm{I^-}(aq) \\ & & x \qquad\quad \underline{\qquad} \end{array}$$

(b)

$$\begin{array}{rcl} \mathrm{CaCO_3}(s) & \longrightarrow & \mathrm{Ca^{2+}}(aq) + \quad \mathrm{CO_3{}^{2-}}(aq) \\ & & \underline{\qquad} \qquad\quad x \end{array}$$

(c)

$$\begin{array}{rcl} \mathrm{Mg(OH)_2}(s) & \longrightarrow & \mathrm{Mg^{2+}}(aq) + \quad \mathrm{2OH^-}(aq) \\ & & x \qquad\quad \underline{\qquad} \end{array}$$

(d)

$$\begin{array}{rcl} \mathrm{Mg_3(PO_4)_2}(s) & \longrightarrow & \mathrm{3Mg^{2+}}(aq) + \quad \mathrm{2PO_4{}^{3-}}(aq) \\ & & x \qquad\quad \underline{\qquad} \end{array}$$

(e)

$$\begin{array}{rcl} \mathrm{Ca_5(PO_4)_3OH}(s) & \longrightarrow & \mathrm{5Ca^{2+}}(aq) + \quad \mathrm{3PO_4{}^{3-}}(aq) + \quad \mathrm{OH^-}(aq) \\ & & \underline{\qquad} \qquad\quad \underline{\qquad} \qquad\quad x \end{array}$$

2. Fylltu út breytingar á styrk fyrir hvert af eftirfarandi efnahvörfum:

(a)

$$\begin{array}{rcl} \mathrm{BaSO_4}(s) & \longrightarrow & \mathrm{Ba^{2+}}(aq) + \quad \mathrm{SO_4{}^{2-}}(aq) \\ & & x \qquad\quad \underline{\qquad} \end{array}$$

(b

$$\begin{array}{rcl} \mathrm{Ag_2SO_4}(s) & \longrightarrow & \mathrm{2Ag^+}(aq) + \quad \mathrm{SO_4{}^{2-}}(aq) \\ & & \underline{\qquad} \qquad\quad x \end{array}$$

(c)

$$\mathrm{Al(OH)_3}(s) \longrightarrow \mathrm{Al^{3+}}(aq) + \mathrm{3OH^-}(aq)$$

$$x \qquad ____$$

(d)

$$\mathrm{Pb(OH)Cl}(s) \longrightarrow \mathrm{Pb^{2+}}(aq) + \mathrm{OH^-}(aq) + \mathrm{Cl^-}(aq)$$

$$____ \qquad x \qquad ____$$

(e)

$$\mathrm{Ca_3(AsO_4)_2}(s) \longrightarrow \mathrm{3Ca^{2+}}(aq) + \mathrm{2AsO_4^{3-}}(aq)$$

$$3x \qquad ____$$

3. Hvernig breytist styrkur Ag^+ og CrO_4^{2-} í mettaðri lausn ofan á 1,0 g af föstu Ag_2CrO_4 þegar 100 g af föstu Ag_2CrO_4 er bætt við kerfið? Útskýrðu.CrO_4^{2-}

4. Hvernig breytist styrkur Pb^{2+} og S^{2-} þegar K_2S er bætt út í mettaða lausn af PbS?

5. Hvaða viðbótarupplýsingar þurfum við til að svara eftirfarandi spurningu: Hvernig hefur það áhrif á jafnvægi fasts silfurbromíðs við mettaða lausn jóna þess þegar hitastig er hækkað?

6. Hvert eftirfarandi torleystra efnasambanda hefur meiri leysni en reiknuð er út frá leysnimargfeldi þess vegna vatnsrofs anjónarinnar sem er til staðar: $CoSO_3$, CuI, $PbCO_3$, $PbCl_2$, Tl_2S, $KClO_4$?

7. Hvert eftirfarandi torleystra efnasambanda hefur meiri leysni en reiknuð er út frá leysnimargfeldi þess vegna vatnsrofs anjónarinnar sem er til staðar: AgCl, $BaSO_4$, CaF_2, Hg_2I_2, $MnCO_3$, og ZnS?

8. Skrifaðu jónajöfnu fyrir upplausn og stæðu fyrir leysnimargfeldi (K_sp) fyrir hvert eftirfarandi torleystra jónaefnasambanda:

(a) $PbCl_2$
(b) Ag_2S
(c) $Sr_3(PO_4)_2$
(d) $SrSO_4$

9. Skrifaðu jónajöfnu fyrir upplausn og stæðu fyrir K_sp fyrir hvert af eftirfarandi torleystu jónasamböndum:

(a) LaF_3
(b) $CaCO_3$
(c) Ag_2SO_4
(d) $Pb(OH)_2$

10. Handbók í efna- og eðlisfræði (The Handbook of Chemistry and Physics) gefur upp leysni eftirfarandi efnasambanda í grömmum á hverja 100 mL af vatni. Þar sem þessi efnasambönd eru aðeins torleyst skal gera ráð fyrir að rúmmálið breytist ekki við upplausn og reikna leysnimargfeldi fyrir hvert þeirra.

(a) $BaSiF_6$, 0.026 g/100 mL (contains SiF_6^{2-} ions)

(b) $Ce(IO_3)_4$, 1.5×10^{-2} g/100 mL

(c) $Gd_2(SO_4)_3$, 3.98 g/100 mL

(d) $(NH_4)_2PtBr_6$, 0,59 g/100 mL (inniheldur $PtBr_6^{2-}$ jónir)$PtBr_6^{2-}$

11. Handbók í efna- og eðlisfræði (The Handbook of Chemistry and Physics) gefur upp leysni eftirfarandi efnasambanda í grömmum á hverja 100 mL af vatni. Þar sem þessi efnasambönd eru aðeins torleyst skal gera ráð fyrir að rúmmálið breytist ekki við upplausn og reikna leysnimargfeldi fyrir hvert þeirra.

(a) $BaSeO_4$, 0.0118 g/100 mL

(b) $Ba(BrO_3)_2 \cdot H_2O$, 0.30 g/100 mL

(c) $NH_4MgAsO_4 \cdot 6H_2O$, 0.038 g/100 mL

(d) $La_2(MoO_4)_3$, 0.00179 g/100 mL

12. Notaðu leysnimargfeldi til að spá fyrir um hvert eftirfarandi salta er leysanlegast í hreinu vatni, mælt í mólum á lítra: CaF_2, Hg_2Cl_2, PbI_2, eða $Sn(OH)_2$.

13. Gerðu ráð fyrir að engin önnur jafnvægi en upplausn eigi sér stað og reiknaðu mólleysni hvers eftirfarandi efna út frá leysnimargfeldi þess:

(a) $KHC_4H_4O_6$

(b) PbI_2

(c) $Ag_4[Fe(CN)_6]$, salt sem inniheldur $[Fe(CN)_6]^{4-}$ jóninaFe(CN)$_6^{4-}$

(d) Hg_2I_2

14. Gerðu ráð fyrir að engin önnur jafnvægi en upplausn eigi sér stað og reiknaðu mólleysni hvers eftirfarandi efna út frá leysnimargfeldi þess:

(a) Ag_2SO_4

(b) $PbBr_2$

(c) AgI

(d) $CaC_2O_4 \cdot H_2O$

15. Gerðu ráð fyrir að engin önnur jafnvægi en upplausn eigi sér stað og reiknaðu styrk allra uppleystra efna í eftirfarandi saltlausnum sem eru í snertingu við lausn sem inniheldur sameiginlega jón. Sýndu fram á að hægt sé að líta fram hjá breytingum á upphafsstyrk sameiginlegu jónanna.

(a) AgCl(s) í 0,025 M NaCl

(b) $CaF_2(s)$ in 0.00133 *M* KF

(c) Ag2SO4 (s) í 0,500 L af lausn sem inniheldur 19,50 g af K2SO 4

(d) Zn(OH)2 (s) í stuðpúðalausn við pH 11,45

16. Gerðu ráð fyrir að engin önnur jafnvægi en upplausn eigi sér stað og reiknaðu styrk allra uppleystra efna í eftirfarandi saltlausnum sem eru í snertingu við lausn sem inniheldur sameiginlega jón. Sýndu fram á að hægt sé að líta fram hjá breytingum á upphafsstyrk sameiginlegu jónanna.

(a) TlCl(s) í 1,250 M HCl
(b) $PbI_2(s)$ in 0.0355 *M* CaI_2
(c) Ag_2CrO_4 (s) í 0,225 L af lausn sem inniheldur 0,856 g af K_2CrO_4
(d) $Cd(OH)_2$ (s) í stuðpúðalausn við pH-gildið 10,995

17. Að því gefnu að engin önnur jafnvægi en upplausn komi við sögu, reiknaðu styrk allra uppleystra einda í hverri af eftirfarandi saltlausnum sem eru í snertingu við lausn með sameiginlegri jón. Tilgreindu hvort viðeigandi sé að horfa fram hjá breytingum á upphafsstyrk sameiginlegu jónanna eða ekki.

(a) $TlCl(s)$ in 0.025 *M* $TlNO_3$
(b) $BaF_2(s)$ in 0.313 *M* KF
(c) MgC_2O_4 í 2,250 L af lausn sem inniheldur 8,156 g af $Mg(NO_3)_2$
(d) $Ca(OH)_2$ (s) í óstuðpúðaðri lausn sem hefur upphaflega pH-gildið 12,700

18. Útskýrðu hvers vegna hægt er að horfa fram hjá breytingum á styrk sameiginlegu jónanna í dæmi 15,17.

19. Útskýrðu hvers vegna ekki er hægt að horfa fram hjá breytingum á styrk sameiginlegu jónanna í dæmi 15,18.

20. Reiknaðu leysni álhýdroxíðs, $Al(OH)_3$, í stuðpúðalausn við pH 11,00.

21. Sjá viðauka J fyrir leysnimargfeldi kalsíumsalta. Ákvarðaðu hvaða kalsíumsalt á listanum er leysanlegast í mólum á lítra og hvert er leysanlegast í grömmum á lítra.

22. Flest baríumsambönd eru mjög eitruð; þó er baríumsúlfat oft gefið innvortis sem hjálparefni við röntgenrannsóknir á neðri hluta meltingarvegar (mynd 15,4). Þessi notkun á $BaSO_4$ er möguleg vegna þess hve lítil leysni þess er. Reiknaðu mólleysni $BaSO_4$ og massa baríums í 1,00 L af vatni sem er mettað af $BaSO_4$.

23. Staðlar lýðheilsuyfirvalda fyrir neysluvatn setja hámarkið 250 mg/L ($2{,}60 \times 10^{-3}$ M) fyrir SO_4^{2-} vegna hægðalosandi verkunar þess. Uppfyllir náttúrulegt vatn sem er mettað af $CaSO_4$ („gipsvatn“) vegna þess að það hefur runnið í gegnum jarðveg sem inniheldur kalsíumsúlfat (gifs), $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, þessa staðla? Hver er styrkur SO_4^{2-} í slíku vatni?

$$\times$$

$$SO_4^{2-}$$

$$SO_4^{2-}$$

24. Framkvæmdu eftirfarandi útreikninga:

(a) Reiknaðu $[Ag^+]$ í mettaðri vatnslausn af AgBr.

(b) Hvert verður $[Ag^+]$ þegar nægilegu magni af KBr hefur verið bætt við til að gera $[Br^-] = 0{,}050$ M?

(c) Hvert verður $[Br^-]$ þegar nægilegu magni af $AgNO_3$ hefur verið bætt við til að gera $[Ag^+] = 0{,}020$ M?

25. Leysnimargfeldi $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ er $2{,}4 \times 10^{-5}$. Hvaða massi af þessu salti leysist upp í 1,0 L af 0,010 M SO_4^{2-}?

$$\times$$

$$SO_4^{2-}\ ?$$

26. Gerðu ráð fyrir að engin önnur jafnvægi en upplausn eigi sér stað og reiknaðu styrk jóna í mettaðri lausn af hverju eftirfarandi efna (sjá viðauka J fyrir leysnimargfeldi).

(a) TlCl
(b) BaF_2
(c) Ag_2CrO_4
(d) $CaC_2O_4 \cdot H_2O$
(e) the mineral anglesite, $PbSO_4$

27. Gerðu ráð fyrir að engin önnur jafnvægi en upplausn eigi sér stað og reiknaðu styrk jóna í mettaðri lausn af hverju eftirfarandi efna (sjá viðauka J fyrir leysnimargfeldi):

(a) AgI
(b) Ag_2SO_4
(c) $Mn(OH)_2$
(d) $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$
(e) the mineral brucite, $Mg(OH)_2$

28. Eftirfarandi styrkir finnast í blöndum jóna í jafnvægi við torleysin föst efni. Út frá uppgefnum styrk skal reikna K_sp fyrir hvert tilgreint torleyst fast efni:

(a) AgBr: $[Ag^+] = 5.7 \times 10^{-7}\ M$, $[Br^-] = 5.7 \times 10^{-7}\ M$
(b) $CaCO_3$: $[Ca^{2+}] = 5.3 \times 10^{-3}\ M$, $[CO_3^{2-}] = 9.0 \times 10^{-7}\ M$
(c) PbF_2: $[Pb^{2+}] = 2.1 \times 10^{-3}\ M$, $[F^-] = 4.2 \times 10^{-3}\ M$
(d) Ag_2CrO_4: $[Ag^+] = 5.3 \times 10^{-5}\ M$, $3.2 \times 10^{-3}\ M$
(e) InF_3: $[In^{3+}] = 2.3 \times 10^{-3}\ M$, $[F^-] = 7.0 \times 10^{-3}\ M$

29. Eftirfarandi styrkir finnast í blöndum jóna í jafnvægi við torleysin föst efni. Út frá uppgefnum styrk skal reikna K_sp fyrir hvert tilgreint torleyst fast efni:

(a) TlCl: $[Tl^+] = 1.21 \times 10^{-2}\ M$, $[Cl^-] = 1.2 \times 10^{-2}\ M$
(b) $Ce(IO_3)_4$: $[Ce^{4+}] = 1.8 \times 10^{-4}\ M$, $[IO_3^-] = 2.6 \times 10^{-13}\ M$
(c) $Gd_2(SO_4)_3$: $[Gd^{3+}] = 0.132\ M$, $[SO_4^{2-}] = 0.198\ M$
(d) Ag_2SO_4: $[Ag^+] = 2.40 \times 10^{-2}\ M$, $[SO_4^{2-}] = 2.05 \times 10^{-2}\ M$
(e) $BaSO_4$: $[Ba^{2+}] = 0.500\ M$, $[SO_4^{2-}] = 2.16 \times 10^{-10}\ M$

30. Hvert eftirfarandi efnasambanda fellur út úr lausn sem hefur tilgreindan styrk? (Sjá viðauka J fyrir gildi á K_sp.)

(a) $KClO_4$: $[K^+] = 0.01\ M$, $[ClO_4^-] = 0.01\ M$
(b) K_2PtCl_6: $[K^+] = 0.01\ M$, $[PtCl_6^{2-}] = 0.01\ M$

(c) PbI_2: $[Pb^{2+}] = 0.003\ M$, $[I^-] = 1.3 \times 10^{-3}\ M$

(d) Ag_2S: $[Ag^+] = 1 \times 10^{-10}\ M$, $[S^{2-}] = 1 \times 10^{-13}\ M$

31. Hvert eftirfarandi efnasambanda fellur út úr lausn sem hefur tilgreindan styrk? (Sjá viðauka J fyrir gildi á K_sp.)

(a) $CaCO_3$: $[Ca^{2+}] = 0.003\ M$, $[CO_3^{2-}] = 0.003\ M$

(b) $Co(OH)_2$: $[Co^{2+}] = 0.01\ M$, $[OH^-] = 1 \times 10^{-7}\ M$

(c) $CaHPO_4$: $[Ca^{2+}] = 0.01\ M$, $[HPO_4^{2-}] = 2 \times 10^{-6}\ M$

(d) $Pb_3(PO_4)_2$: $[Pb^{2+}] = 0.01\ M$, $[PO_4^{3-}] = 1 \times 10^{-13}\ M$

32. Reiknaðu styrk Tl + þegar TlCl byrjar rétt að falla út úr lausn þar sem styrkur Cl^- er 0,0250 M.

33. Reiknaðu styrk súlfatjónar þegar $BaSO_4$ byrjar rétt að falla út úr lausn sem er 0,0758 M af Ba^{2+}.

34. Reiknaðu styrk Sr^{2+} þegar SrCrO 4 byrjar að falla út úr lausn sem er 0,0025 M af CrO 4 2 –.

35. Reiknaðu styrk PO_4^{3-} þegar Ag_3PO_4 byrjar að falla út úr lausn sem er 0,0125 M af Ag^+. PO_4^{3-}

36. Reiknaðu þann styrk F^- sem þarf til að hefja útfellingu á CaF_2 í lausn sem er 0,010 M af Ca^{2+}.

37. Reiknaðu þann styrk Ag^+ sem þarf til að hefja útfellingu á Ag_2CO_3 í lausn sem er $2{,}50 \times 10^{-6}$ M af CO_3^{2-}.

×

CO_3^{2-}.

38. Hvaða $[Ag^+]$ þarf til að minnka $[CO_3^{2-}]$ niður í $8{,}2 \times 10^{-4}$ M með útfellingu á Ag_2CO_3?

$[CO_3^{2-}]$

×

39. Hvaða $[F^-]$ þarf til að minnka $[Ca^{2+}]$ niður í $1{,}0 \times 10^{-4}$ M með útfellingu á CaF_2? ×

40. Rúmmáli sem nemur 0,800 L af 2×10^{-4} M $Ba(NO_3)_2$ lausn er bætt við 0,200 L af 5×10^{-4} M Li_2SO_4. Fellur $BaSO_4$ út? Rökstuddu svarið.

×

×

41. Framkvæmdu þessa útreikninga fyrir nikkel(II)karbónat. (a) Með hvaða rúmmáli af vatni þarf að þvo botnfall sem inniheldur $NiCO_3$ til að leysa upp 0,100 g af þessu efnasambandi? Gerðu ráð fyrir að skolvatnið verði mettað af $NiCO_3$ ($K_{sp} = 1{,}36 \times 10^{-7}$). ×

(b) Ef $NiCO_3$ væri óhreinindi í sýni af $CoCO_3$ ($K_{sp} = 1{,}0 \times 10^{-12}$), hvaða massi af $CoCO_3$ hefði tapast? Hafðu í huga að bæði $NiCO_3$ og $CoCO_3$ leysast upp í sömu lausn.×

42. Járnstyrkur sem er hærri en $5{,}4 \times 10^{-6}$ M í vatni sem notað er til þvotta getur valdið blettum. Hvaða $[OH^-]$ þarf til að minnka $[Fe^{2+}]$ niður í þetta gildi með útfellingu á $Fe(OH)_2$?×

43. Lausn er 0,010 M af bæði Cu^{2+} og Cd^{2+}. Hvaða hlutfall af Cd^{2+} verður eftir í lausninni þegar 99,9% af Cu^{2+} hefur fallið út sem CuS með því að bæta við súlfíði?

44. Lausn er 0,15 M af bæði Pb^{2+} og Ag^+. Ef Cl^- er bætt við þessa lausn, hver er $[Ag^+]$ þegar $PbCl_2$ byrjar að falla út?

45. Hvaða hvarfefni mætti nota til að aðskilja jónirnar í hverri af eftirfarandi blöndum, sem eru 0,1 M með tilliti til hverrar jónar? Í sumum tilfellum gæti þurft að stjórna sýrustiginu (pH). (Ábending: Skoðaðu K_{sp} gildin sem gefin eru í viðauka J.)

(a) Hg_2^{2+} and Cu^{2+}

(b) SO_4^{2-} and Cl^-

(c) Hg^{2+} and Co^{2+}

(d) Zn^{2+} and Sr^{2+}

(e) Ba^{2+} and Mg^{2+}

(f) CO_3^{2-} and OH^-

46. Lausn inniheldur $1{,}0 \times 10^{-5}$ mól af KBr og 0,10 mól af KCl á lítra. $AgNO_3$ er smám saman bætt við þessa lausn. Hvort myndast fyrst, fast AgBr eða fast AgCl?×

47. Lausn inniheldur $1{,}0 \times 10^{-2}$ mól af KI og 0,10 mól af KCl á lítra. $AgNO_3$ er smám saman bætt við þessa lausn. Hvort myndast fyrst, fast AgI eða fast AgCl?×

48. Kalsíumjónir í blóðsermi manna eru nauðsynlegar fyrir blóðstorknun (mynd 15,5). Kalíumoxalat, $K_2C_2O_4$, er notað sem segavarnarlyf þegar blóðsýni er tekið til rannsóknarstofuprófa vegna þess að það fjarlægir kalsíum sem botnfall af $CaC_2O_4 \cdot H_2O$. Nauðsynlegt er að fjarlægja allt nema 1,0% af Ca^{2+} í blóðserminu til að koma í veg fyrir storknun. Ef venjulegt blóðvatn með stuðpúðað pH-gildi upp á 7,40 inniheldur 9,5 mg af Ca^{2+} í hverjum 100 mL af blóðsermi, hvaða massa af $K_2C_2O_4$ þarf til að koma í veg fyrir storknun á 10 mL blóðsýni sem er 55% blóðvatn að rúmmáli? (Öll rúmmál eru nákvæm upp á tvo markverða tölustafi. Athugaðu að rúmmál blóðvatns í 10 mL blóðsýni er 5,5 mL. Gerðu ráð fyrir að K_{sp} gildið fyrir CaC_2O_4 í blóðsermi sé það sama og í vatni.)

49. Um það bil 50% af þvagsteinum (nýrnasteina) samanstanda af kalsíumfosfati, $Ca_3(PO_4)_2$. Venjulegt miðgildi kalsíums sem skilst út í þvagi er 0,10 g af Ca^{2+} á dag. Gera má ráð fyrir að venjulegt miðgildi þvagláts sé 1,4 L á dag. Hver er hámarksstyrkur fosfatjónar sem þvag getur innihaldið áður en steinn byrjar að myndast?

50. pH-gildi eðlilegs þvags er 6,30 og heildarstyrkur fosfats ($[PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [H_3PO_4]$) er 0,020 M. Hver er lágmarksstyrkur Ca^{2+} sem þarf til að koma af stað myndun nýrnasteina? (Sjá dæmi 15,49 fyrir frekari upplýsingar.)

$$([PO_4^{3-}]$$

$$[HPO_4^{2-}]$$

$$[H_2PO_4^{-}]$$

51. Magnesíummálmur (sem er hluti af málmblöndum sem notaðar eru í flugvélum og afoxari við framleiðslu á úrani, títani og öðrum hvarfgjörnum málmum) er unninn úr sjó með eftirfarandi hvarfaröð:

$$Mg^{2+}(aq) + Ca(OH)_2(aq) \rightarrow Mg(OH)_2(s) + Ca^{2+}(aq)$$

$$Mg(OH)_2(s) + 2HCl(aq) \rightarrow MgCl_2(s) + 2H_2O(l)$$

$$MgCl_2(l) \xrightarrow{\text{electrolysis}} Mg(s) + Cl_2(g)$$

Eðlismassi sjávar er 1,026 g/cm³ og hann inniheldur 1272 milljónustu hluta (ppm) af magnesíum sem Mg^{2+} (aq) miðað við massa. Hvaða massa, í kílógrömmum, af $Ca(OH)_2$ þarf til að fella út 99,9% af magnesíum í 1,00 × 10³ L af sjó?×

52. Brennisteinsvetni er dælt í lausn þar sem styrkur bæði Pb^{2+} og Fe^{2+} er 0,10 M og styrkur HCl er 0,30 M. Eftir að lausnin hefur náð jafnvægi er hún mettuð af H_2S ([H_2S] = 0,10 M). Hvaða styrkur af Pb^{2+} og Fe^{2+} er eftir í lausninni? Fyrir mettaða lausn af H_2S getum við notað jafnvægið:

$$H_2S(aq) + 2H_2O(l) \rightleftharpoons 2H_3O^+(aq) + S^{2-}(aq) \quad K = 1.0 \times 10^{-26}$$

(Vísbending: [H_3O^+] breytist þegar málmsúlfíð falla út.)[H_3O^+]

53. Framkvæmdu eftirfarandi útreikninga sem varða styrk joðatjóna:

(a) Styrkur joðatjóna í mettaðri lausn af $La(IO_3)_3$ reyndist vera 3,1 × 10⁻³ mol/L. Finndu K_sp.×

(b) Finndu styrk joðatjóna í mettaðri lausn af $Cu(IO_3)_2$ (K_sp = 7,4 × 10⁻⁸).×

54. Reiknaðu mólleysni AgBr í 0,035 M NaBr (K_sp = 5 × 10⁻¹³).×

55. Hversu mörg grömm af $Pb(OH)_2$ leysast upp í 500 mL af 0,050 M $PbCl_2$ lausn (K_sp = 1,2 × 10⁻¹⁵)?×

56. Notaðu hermunina úr fyrri Tengli á námsefni til að leysa eftirfarandi dæmi. Notaðu 0,01 g af CaF_2 og gefðu upp K_sp gildin sem finnast í 0,2 M lausn af hverju salti. Ræddu hvers vegna gildin breytast þegar skipt er um leysanleg sölt.

57. Hversu mörg grömm af magnesíumjólk, $Mg(OH)_2$ (s) (58,3 g/mol), væru leysanleg í 200 mL af vatni? K_sp = 7,1 × 10⁻¹². Láttu jónajöfnuna og stæðuna fyrir K_sp fylgja með í svarinu. (K_w = 1 × 10⁻¹⁴ = [H_3O^+][OH^-])

×

×

58. Tvö ímynduð sölt, LM 2 og LQ, hafa sömu mólleysni í H2O. Ef K_sp fyrir LM 2 er 3,20 × 10⁻⁵, hvert er þá gildi K_sp fyrir LQ?×

59. Styrkur karbónatjóna er smám saman aukinn í lausn sem inniheldur jafnan styrk tvígildra katjóna af magnesíum, kalsíum, strontíum, baríum og mangani. Hvert eftirfarandi karbónata mun falla fyrst út? Hvert mun falla síðast út? Útskýrðu.

(a) $MgCO_3 \cdot 3\,H_2O\; K_{sp} = 1 \times 10^{-5}$

(b) $CaCO_3\; K_{sp} = 8.7 \times 10^{-9}$

(c) $SrCO_3\; K_{sp} = 7 \times 10^{-10}$

(d) $BaCO_3\; K_{sp} = 1.6 \times 10^{-9}$

(e) $MnCO_3\; K_{sp} = 8.8 \times 10^{-11}$

60. Hversu mörg grömm af Zn(CN)2 (s) (117,44 g/mol) myndu leysast upp í 100 mL af H2O? Láttu stillta efnajöfnu og stæðuna fyrir K_sp fylgja með í svarinu. Gildi K_sp fyrir Zn(CN)2 (s) er 3,0 × 10⁻¹⁶.×

15,2 Lewis-sýrur og -basar

61. Þótt Ca(OH)2 sé ódýr basi takmarkar lítil leysni hans notkunarmöguleikana. Hvert er sýrustig (pH) mettaðrar lausnar af Ca(OH)2?

62. Við hvaða aðstæður, ef einhverjar, leysist sýni af föstu AgCl að fullu upp í hreinu vatni?

63. Útskýrðu hvers vegna viðbót af NH3 eða HNO3 við mettaða lausn af Ag2CO3 í snertingu við fast Ag2CO3 eykur leysni fasta efnisins.

64. Reiknaðu styrk kadmíumjóna, [Cd²⁺], í lausn sem er útbúin með því að blanda 0,100 L af 0,0100 M Cd(NO3)2 við 0,150 L af 0,100 M NH3 (aq).

65. Útskýrðu hvers vegna viðbót af NH3 eða HNO3 við mettaða lausn af Cu(OH)2 í snertingu við fast Cu(OH)2 eykur leysni fasta efnisins.

66. Stundum er jafnvægi flókajóna lýst með sundrunarföstum, K_d. Fyrir flókajónina AlF6³⁻ er sundrunarhvarfið: $AlF_6^{\,3-}$

$AlF_6^{\,3-} \rightleftharpoons Al^{3+} + 6\,F^-$ and

$$K_d = \frac{[Al^{3+}][F^-]^6}{[AlF_6^{\,3-}]} = 2 \times 10^{-24}$$

Reiknaðu gildi myndunarfastans, K_f, fyrir AlF6³⁻. $AlF_6^{\,3-}$.

67. Reiknaðu klofningsfastann með því að nota gildi myndunarfasta flókajónarinnar Co(NH3)6²⁺. $Co\left(NH_3\right)_6^{\,2+}$,

68. Notaðu klofningsfastann, K_d = 3,3 × 10⁻¹⁹, til að reikna út jafnvægisstyrk Cd^{2+} og CN^- í 0,250 M lausn af $Cd(CN)_4^{2-}$.

×

$$Cd(CN)_4^{2-}.$$

69. Notaðu klofningsfastann, K_d = 3,4 × 10⁻¹⁵, til að reikna út jafnvægisstyrk Zn^{2+} og OH^- í 0,0465 M lausn af $Zn(OH)_4^{2-}$.

×

$$Zn(OH)_4^{2-}.$$

70. Notaðu klofningsfastann, K_d = 2,2 × 10⁻³⁴, til að reikna út jafnvægisstyrk Co^{3+} og NH_3 í 0,500 M lausn af $Co(NH_3)_6^{3+}$.

×

$$Co(NH_3)_6^{3+}.$$

71. Notaðu klofningsfastann, K_d = 1 × 10⁻⁴⁴, til að reikna út jafnvægisstyrk Fe^{3+} og CN^- í 0,333 M lausn af $Fe(CN)_6^{3-}$.

×

$$Fe(CN)_6^{3-}.$$

72. Reiknaðu massa kalíumsýaníðjónar sem bæta þarf við 100 mL af lausn til að leysa upp 2,0 × 10⁻² mól af silfursýaníði, AgCN.×

73. Reiknaðu lágmarksstyrk ammoníaks sem þarf í 1,0 L af lausn til að leysa upp 3,0 × 10⁻³ mól af silfurbromíði.×

74. Rúlla af 35 mm svarthvítri ljósmyndafilmu inniheldur um 0,27 g af ólýstu AgBr fyrir framköllun. Hvaða massi af $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (natríumþíósúlfatpentahýdrati, eða hýpó) í 1,0 L af festilausn þarf til að leysa AgBr upp sem $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ (K_f = 4,7 × 10¹³)?

$$Ag(S_2O_3)_2^{3-}$$

×

75. Við höfum kynnst inngangsskilgreiningu á sýru: Sýra er efnasamband sem hvarfast við vatn og eykur magn oxóníumjóna. Í kaflanum um sýrur og basa sáum við tvær aðrar skilgreiningar á sýrum: efnasamband sem gefur öðru efnasambandi róteind (vetnisjón, H +) kallast Brønsted-Lowry sýra, og Lewis-sýra er hvaða efnategund sem er sem getur tekið við rafeindapari. Útskýrðu hvers vegna inngangsskilgreiningin er stórsæ skilgreining, en Brønsted-Lowry skilgreiningin og Lewis-skilgreiningin eru smásæjar skilgreiningar.

76. Teiknaðu Lewis-byggingar hvarfefna og myndefna fyrir hverja af eftirfarandi jöfnum og tilgreindu Lewis-sýruna og Lewis-basann í hverju tilviki:

(a) $CO_2 + OH^- \rightarrow HCO_3^-$

(b) $B(OH)_3 + OH^- \rightarrow B(OH)_4^-$

(c) $I^- + I_2 \rightarrow I_3^-$

(d) AlCl 3 + Cl⁻ ⟶ AlCl 4 − (notaðu Al-Cl eintengi) $AlCl_3 + Cl^- \rightarrow AlCl_4^-$

(e) $O^{2-} + SO_3 \rightarrow SO_4^{2-}$

77. Teiknaðu Lewis-byggingar hvarfefna og myndefna fyrir hverja af eftirfarandi jöfnum og tilgreindu Lewis-sýruna og Lewis-basann í hverju tilviki:

(a) $CS_2 + SH^- \rightarrow HCS_3^-$

(b) $BF_3 + F^- \rightarrow BF_4^-$

(c) $I^- + SnI_2 \rightarrow SnI_3^-$

(d) $Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow Al(OH)_4^-$

(e) $F^- + SO_3 \rightarrow SFO_3^-$

78. Notaðu Lewis-byggingar til að skrifa stilltar jöfnur fyrir eftirfarandi efnahvörf:

(a) $HCl(g) + PH_3(g) \rightarrow$

(b) $H_3O^+ + CH_3^- \rightarrow$

(c) $CaO + SO_3 \rightarrow$

(d) $NH_4^+ + C_2H_5O^- \rightarrow$

79. Reiknaðu [HgCl 4 2−] í lausn sem er útbúin með því að bæta 0,0200 mólum af NaCl út í 0,250 L af 0,100 M HgCl2 lausn. $[HgCl_4^{2-}]$

80. Við títrun á sýaníðjón er 28,72 mL af 0,0100 M AgNO3 bætt við áður en botnfall byrjar að myndast. [Hvarf Ag^+ við CN^- gengur til fulls og myndar flókann $Ag(CN)_2^-$.] Botnfall af föstu AgCN myndast þegar umframmagni af Ag^+ er bætt út í lausnina, umfram það magn sem þarf til að ljúka myndun $Ag(CN)_2^-$. Hversu mörg grömm af NaCN voru í upprunalega sýninu?

$$Ag(CN)_2^-$$

$$Ag(CN)_2^-.$$

81. Hver er styrkur Ag^+, CN^- og $Ag(CN)_2^-$ í mettaðri lausn af AgCN? $Ag(CN)_2^-$

82. Í þunnri vatnslausn virkar HF sem veik sýra. Hins vegar er hreint fljótandi HF (suðumark = 19,5 °C) sterk sýra. Í fljótandi HF virkar HNO3 sem basi og tekur við róteindum. Hægt er að auka sýrustig fljótandi HF með því að bæta við einu af nokkrum ólífrænum flúoríðum sem eru Lewis-sýrur og taka við F^- jón (til dæmis BF3 eða SbF 5). Skrifaðu stilltar efnajöfnur fyrir hvarf hreins HNO3 við hreint HF og hreins HF við BF3.

83. Einfaldasta amínósýran er glýsín, $H_2NCH_2CO_2H$. Sameiginlegt einkenni amínósýra er að þær innihalda virku hópana: amínhóp, $–NH_2$, og karboxýlsýruhóp, $–CO_2H$. Amínósýra getur virkað annaðhvort sem sýra eða basi. Fyrir glýsín er sýrustyrkur karboxýlhópsins um það bil sá sami og hjá ediksýru, CH_3CO_2H, og basastyrkur amínhópsins er aðeins meiri en hjá ammoníaki, NH_3.

(a) Skrifaðu Lewis-byggingar jónanna sem myndast þegar glýsín er leyst upp í 1 M HCl og í 1 M KOH.

(b) Skrifaðu Lewis-byggingu glýsíns þegar þessi amínósýra er leyst upp í vatni. (Vísbending: Hugleiddu hlutfallslegan basastyrk $–NH_2$ og $– CO\ 2 –$ hópanna.) $– CO_2^-$

84. Bórsýra, H_3BO_3, er ekki Brønsted-Lowry sýra heldur Lewis-sýra. (Vísbending: Sjá jöfnuna í dæmi 15,76)

(a) Skrifaðu jöfnu fyrir hvarf hennar við vatn.

(b) Spáðu fyrir um lögun anjónarinnar sem þannig myndast.

(c) Hver er svigrúmablöndun bórsins og er hún í samræmi við þá lögun sem þú spáðir fyrir um?

15,3 Tengd jafnvægi

85. Mettuð lausn af torleysanlegum rafvaka í snertingu við dálítið af fasta rafvakanum telst vera kerfi í jafnvægi. Útskýrðu. Hvers vegna kallast slíkt kerfi misleitt jafnvægi?

86. Reiknaðu jafnvægisstyrk Ni^{2+} í 1,0 M lausn af $[Ni(NH_3)_6](NO_3)_2$.

87. Reiknaðu jafnvægisstyrk Zn^{2+} í 0,30 M lausn af $Zn(CN)_4{}^{2-}$.$Zn\left(CN\right)_4{}^{2-}$.

88. Reiknaðu jafnvægisstyrk Cu^{2+} í lausn sem hefur upphaflega 0,050 M Cu^{2+} og 1,00 M NH_3.

89. Reiknaðu jafnvægisstyrk Zn^{2+} í lausn sem hefur upphaflega 0,150 M Zn^{2+} og 2,50 M CN^-.

90. Reiknaðu jafnvægisstyrk Fe^{3+} þegar 0,0888 mólum af $K_3[Fe(CN)_6]$ er bætt út í lausn með 0,00010 M CN^-.

91. Reiknaðu jafnvægisstyrk Co^{2+} þegar 0,010 mólum af $[Co(NH_3)_6](NO_3)_2$ er bætt út í lausn með 0,25 M NH_3. Gerðu ráð fyrir að rúmmálið sé 1,00 L.

92. Reiknaðu mólleysni $Sn(OH)_2$ í stuðpúðalausn sem inniheldur jafnan styrk af NH_3 og NH_4^+.$NH_4{}^+$.

93. Reiknaðu mólleysni $Al(OH)_3$ í stuðpúðalausn með 0,100 M NH_3 og 0,400 M NH_4^+. $NH_4{}^+$.

94. Hver er mólleysni CaF_2 í 0,100 M lausn af HF? K_a fyrir HF = $6,4 \times 10^{-4}$.×

95. Hver er mólleysni $BaSO_4$ í 0,250 M lausn af $NaHSO_4$? K_a fyrir HSO_4^- = 1,2 × 10⁻².

$$HSO_4^-$$

×

96. Hver er mólleysni $Tl(OH)_3$ í 0,10 M lausn af NH_3?

97. Hver er mólleysni $Pb(OH)_2$ í 0,138 M lausn af CH_3NH_2?

98. Lausn af 0,075 M $CoBr_2$ er mettuð með H_2S ([H_2S] = 0,10 M). Hvert er lægsta pH-gildi þar sem CoS byrjar að falla út?

$$CoS(s) \rightleftharpoons Co^{2+}(aq) + S^{2-}(aq) \quad K_{sp} = 2.3 \times 10^{27}$$

$$H_2S(aq) + 2\,H_2O(l) \rightleftharpoons 2\,H_3O^+(aq) + S^{2-}(aq) \quad K = 8.9 \times 10^{-27}$$

99. 0,125 M lausn af $Mn(NO_3)_2$ er mettuð með H_2S ([H_2S] = 0,10 M). Við hvaða pH-gildi byrjar MnS að falla út?

$$MnS(s) \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + S^{2-}(aq) \quad K_{sp} = 2.3 \times 10^{-13}$$

$$H_2S(aq) + 2\,H_2O(l) \rightleftharpoons 2\,H_3O^+(aq) + S^{2-}(aq) \quad K = 1.0 \times 10^{-26}$$

100. Bæði AgCl og AgI leysast upp í NH_3.

(a) Hvaða massi af AgI leysist upp í 1,0 L af 1,0 M NH_3?

(b) Hvaða massi af AgCl leysist upp í 1,0 L af 1,0 M NH_3?

101. Eftirfarandi spurning er tekin úr Advanced Placement-prófi í efnafræði og er birt með leyfi Educational Testing Service.

Leystu eftirfarandi dæmi:

$$MgF_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2\,F^-(aq)$$

Í mettaðri lausn af MgF_2 við 18 °C er styrkur Mg^{2+} jafn 1,21 × 10⁻³ M. Jafnvæginu er lýst með jöfnunni hér á undan.×

(a) Skrifaðu stæðuna fyrir leysnimargfeldið, K_sp, og reiknaðu gildi þess við 18 °C.

(b) Reiknaðu jafnvægisstyrk Mg^{2+} í 1,000 L af mettaðri MgF_2 lausn við 18 °C þar sem 0,100 mólum af föstu KF hefur verið bætt við. KF leysist að fullu upp. Gerðu ráð fyrir að rúmmálsbreytingin sé hverfandi.

(c) Spáðu fyrir um hvort botnfall af MgF_2 myndist þegar 100,0 mL af 3,00 × 10⁻³ M lausn af $Mg(NO_3)_2$ er blandað saman við 200,0 mL af 2,00 × 10⁻³ M lausn af NaF við 18 °C. Sýndu útreikninga til að styðja spá þína.

×

×

(d) Við 27 °C er styrkur Mg^{2+} í mettaðri lausn af MgF_2 jafn 1,17 × 10⁻³ M. Er upplausn MgF_2 í vatni innvermið eða útvermið ferli? Gefðu skýringu til að styðja niðurstöðu þína.×

102. Hvert eftirfarandi efnasambanda hefur meiri leysni þegar það er leyst upp í 0,01 M lausn af $HClO_4$ en í hreinu vatni: CuCl, $CaCO_3$, MnS, $PbBr_2$, CaF_2? Rökstuddu svarið.

103. Hvert eftirfarandi efnasambanda hefur meiri leysni þegar það er leyst upp í 0,01 M lausn af $HClO_4$ en í hreinu vatni: AgBr, BaF_2, $Ca_3(PO_4)_2$, ZnS, PbI_2? Rökstuddu svarið.

104. Hvaða áhrif hefur það á magn fasts $Mg(OH)_2$ sem leysist upp og styrk Mg^{2+} og OH^- þegar hverju af eftirfarandi er bætt við blöndu af föstu $Mg(OH)_2$ og vatni við jafnvægi?

(a) $MgCl_2$
(b) KOH
(c) $HClO_4$
(d) $NaNO_3$
(e) $Mg(OH)_2$

105. Hvaða áhrif hefur það á magn $CaHPO_4$ sem leysist upp og styrk Ca^{2+} og HPO_4^{2-} þegar hverju af eftirfarandi er bætt við blöndu af föstu $CaHPO_4$ og vatni við jafnvægi?HPO_4^{2-}

(a) $CaCl_2$
(b) HCl
(c) $KClO_4$
(d) NaOH
(e) $CaHPO_4$

106. Greindu allar efnategundir sem eru til staðar í vatnslausn af $Ca_3(PO_4)_2$ og skráðu þessar tegundir í lækkandi röð eftir styrk þeirra. (Vísbending: Mundu að PO_4^{3-} jónin er veikur basi.)PO_4^{3-}

16. KAFLI

Varmafræði



Mynd 16.1 Goshverir sýna varmafræðileg lögmál náttúrunnar á tilkomumikinn hátt. Vatn djúpt í neðanjarðarrásum goshvers er undir miklum þrýstingi og hitnar upp í hátt hitastig vegna kviku. Þegar vatnsvasi nálægt yfirborðinu nær suðumarki og þrýstist út veldur þrýstingsfallið því að meira vatn sýður skyndilega og þeytir gufu og vatni af krafti upp í tilkomumiklu gosi. (Mynd breytt eftir verki Yellowstone-þjóðgarðsins.)

Yfirlit kaflans

- 16.1 Sjálfkrafa ferli
- 16.2 Óreiða
- 16.3 Annað og þriðja lögmál varmafræðinnar
- 16.4 Frjáls orka

Inngangur

Meðal þess sem efnafræðin getur gert er að spá fyrir um hvort ferli eigi sér stað við tiltekin skilyrði. Varmafræði, fræðin um tengsl orku og vinnu í efnafræðilegum og eðlisfræðilegum ferlum, veitir þessa spágetu. Í fyrri köflum þessarar bókar hefur verið fjallað um ýmis not varmaefnafræði, mikilvægs hluta varmafræðinnar sem fjallar um varmaflæði við efnahvörf og

fasaskipti. Í þessum kafla eru kynnt fleiri varmafræðileg hugtök, þar á meðal hugtök sem gera kleift að spá fyrir um efnafræðilegar og eðlisfræðilegar breytingar við tiltekin skilyrði.

16.1 Sjálfgengni

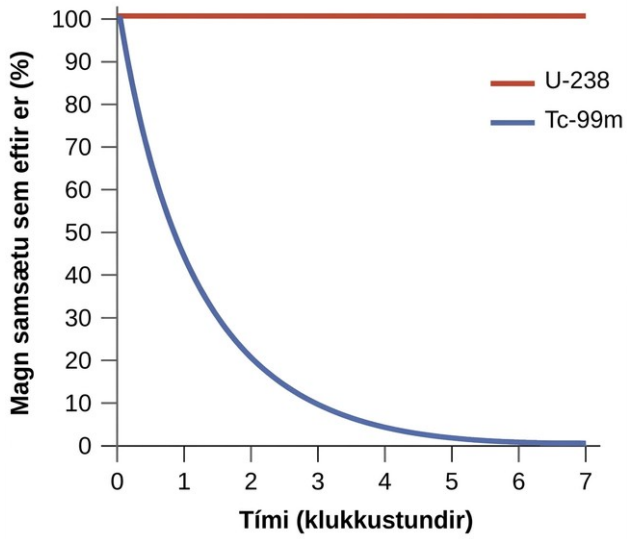
NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- greina greinarmun á sjálfgengum og ósjálfgengum ferlum
- lýsa dreifingu efnis og orku sem fylgir ákveðnum sjálfgengum ferlum

Ferli hafa náttúrulega tilhneigingu til að gerast í eina átt við tiltekin skilyrði. Vatn rennur af sjálfu sér niður á við, en til að flytja það upp á við þarf ytra inngrip, til dæmis dælu. Járn sem verður fyrir andrúmslofti jarðar tærist, en ryð breytist ekki aftur í járn nema með markvissri efnafræðilegri meðhöndlun. Sjálfgengur ferill er ferill sem gerist náttúrulega við ákveðin skilyrði. Ósjálfgengur ferill á sér hins vegar ekki stað nema honum sé „knúið áfram“ með stöðugu orkuframlagi frá ytri uppsprettu. Ferli sem er sjálfgengt í eina átt við tiltekin skilyrði er ósjálfgengt í gagnstæða átt. Við stofuhita og venjulegan loftþrýsting bráðnar ís til dæmis af sjálfu sér, en vatn frýs ekki af sjálfu sér.

Sjálfgengni ferlis tengist ekki hraða ferlisins. Sjálfgeng breyting getur verið svo hröð að hún sé nánast samstundis eða svo hæg að ekki sé hægt að greina hana á neinu raunhæfu tímabili. Til að skýra þetta má líta á hrörnun geislavirkra samsætna, efni sem er fjallað ítarlegar um í kaflanum um kjarnefnafræði. Geislavirk hrörnun er samkvæmt skilgreiningu sjálfgengur ferill þar sem kjarnar óstöðugra samsætna gefa frá sér geislun þegar þeir breytast í stöðugri kjarna. Öll slík hrörnunarferli eru sjálfgeng, en hraðinn er mjög mismunandi eftir samsætum. Teknetín-99m er algeng geislasamsæta í læknisfræðilegri myndgreiningu; hún hrörnar tiltölulega hratt og hefur helmingunartíma um sex klukkustundir. Úran-238 er algengasta samsæta úrans, og hrörnun þess er mun hægari, með helmingunartíma sem er lengri en fjórir milljarðar ára (Mynd 16.2).

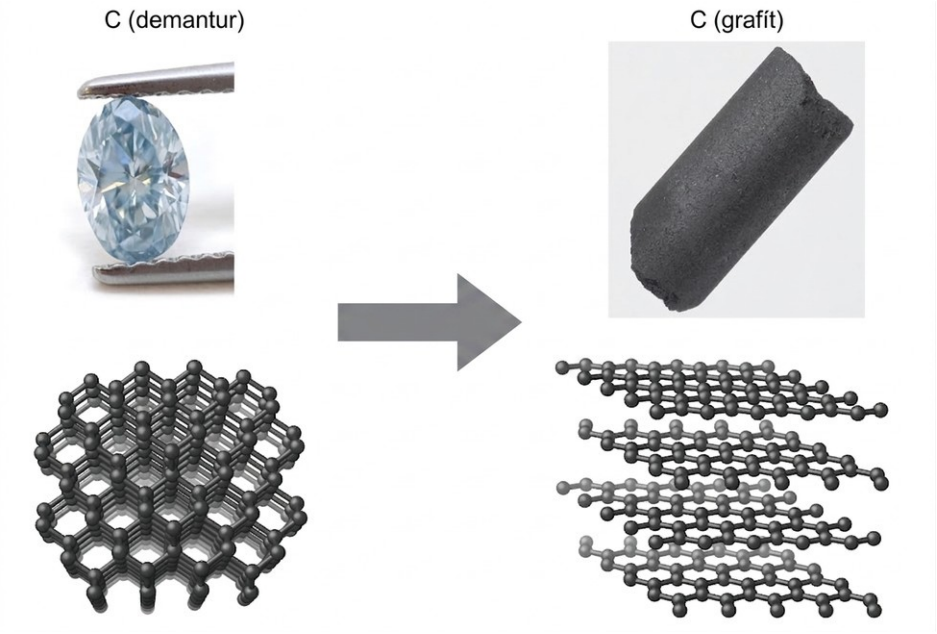


Mynd 16.2 Bæði U-238 og Tc-99m hrörna sjálfgengt með geislavirkri hrörnun, en á mjög mismunandi hraða. Á einni viku hrörnar nánast allt Tc-99m-sýnið, en ekkert mælanlegt af U-238-sýninu.

Annað dæmi er umbreyting demants í grafít (Mynd 16.3).

$$\mathrm{C}(s, \text{diamond}) \rightarrow \mathrm{C}(s, \text{graphite})$$

Fasarit kolefnis sýnir að grafít er stöðuga form frumefnisins við venjulegan loftþrýsting, en demantur er stöðugur fjölgervingur við mjög háan þrýsting, eins og þann sem ríkir við jarðfræðilega myndun hans. Varmafræðilegir útreikningar af því tagi sem lýst er í síðasta hluta þessa kafla sýna að umbreyting demants í grafít við venjulegan þrýsting er sjálfgeng, en samt eru demantar til og haldast við þessar aðstæður. Þótt ferlið sé sjálfgengt við venjuleg umhverfisskilyrði er hraði þess afar lítill; í öllum hagnýtum skilningi eru demantar því sannarlega „eilífir“. Slík dæmi undirstrika mikilvægan mun á varmafræðilegum og hraðafræðilegum þáttum ferlis. Í þessu tilviki er sagt að demantar séu varmafræðilega óstöðugir en hraðafræðilega stöðugir við venjuleg umhverfisskilyrði.



Mynd 16.3 Umbreyting kolefnis úr demantsfjölgervingi í grafítfjölgerving er sjálfgeng við umhverfisþrýsting, en hraði hennar er ómælanlega lítill við lágt til miðlungshátt hitastig. Ferlið kallast grafítmyndun og hægt er að auka hraða þess í auðmælanleg gildi við hitastig á bilinu 1000-2000 K. (Ljósmynd af demanti: breytt verk eftir „Fancy Diamonds“/Flickr; ljósmynd af grafíti: breytt verk eftir images-of-elements.com/carbon.php.)

Dreifing efnis og orku

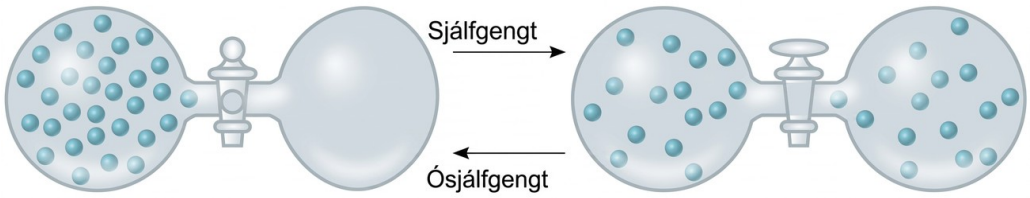
Til að halda áfram umræðunni um varmafræðileg hugtök með það að markmiði að spá fyrir um sjálfgengni skulum við skoða einangrað kerfi sem samanstendur af tveimur flöskum sem tengdar eru með lokuðum loka. Í upphafi er kjörgas í annarri flöskunni en hin flaskan er tóm (P = 0) (Mynd 16.4). Þegar lokinn er opnaður þenst gasið sjálfkrafa út og fyllir báðar flöskurnar jafnt. Ef rifjuð er upp skilgreining þrýstings-rúmmálsvinnu úr kaflanum um varmaefnafræði sést að engin vinna hefur verið unnin, því þrýstingurinn í lofttæmi er núll.

$$w = -P\Delta V = 0 \left(P = 0 \text{ in a vacuum}\right)$$

Takið einnig eftir að þar sem kerfið er einangrað hefur enginn varmi borist milli kerfisins og umhverfisins (q = 0). Fyrsta lögmál varmafræðinnar staðfestir að engin breyting hefur orðið á innri orku kerfisins vegna þessa ferlis.

$$\Delta U = q + w = 0 + 0 = 0$$

Sjálfgengni þessa ferlis stafar því ekki af orkubreytingu sem fylgir ferlinu. Þess í stað virðist drifkrafturinn tengjast meiri og jafnari dreifingu efnis þegar gasinu er leyft að þenjast út. Í upphafi var kerfið ein flaska sem innihélt efni og önnur flaska sem innihélt ekkert. Eftir sjálfgengu útþensluna hafði efnið dreifst bæði víðar (tók tvöfalt upphaflegt rúmmál sitt) og jafnar (var til staðar í jöfnu magni í hvorri flösku).



Mynd 16.4 Einangrað kerfi samanstendur af kjörgasi í einni flösku sem er tengd með lokuðum loka við aðra flösku sem inniheldur lofttæmi. Þegar lokinn er opnaður dreifist gasið sjálfkrafa jafnt á milli flasknanna.

Skoðum nú tvo hluti við mismunandi hitastig: hlut X við hitastigið T_X og hlut Y við hitastigið T_Y, þar sem T_X > T_Y (Mynd 16.5). Þegar hlutirnir snertast flæðir varmi sjálfkrafa frá heitari hlutnum (X) til þess kaldari (Y). Þetta samsvarar tapi á varmaorku hjá X og aukningu á varmaorku hjá Y.

$$q_X < 0 \text{ and } q_Y = -q_X > 0$$

Frá sjónarhóli kerfisins sem þessir tveir hlutir mynda varð hvorki nettóaukning né nettótap á varmaorku; tiltæk varmaorka dreifðist einfaldlega á milli hlutanna tveggja. Þetta sjálfgenga ferli leiddi til jafnari dreifingar orku.



Mynd 16.5 Þegar tveir hlutir við mismunandi hitastig snertast flæðir varmi sjálfkrafa frá heitari hlutnum til þess kaldari.

Eins og þessi tvö ferli sýna er mikilvægur þáttur í því að ákvarða sjálfgengni ferlis hversu mikið það breytir dreifingu efnis og/eða orku. Í báðum tilvikum átti sér stað sjálfgengur ferill sem leiddi til jafnari dreifingar efnis eða orku.

DÆMI 16.1

Endurdreifing efnis í sjálfgengu ferli

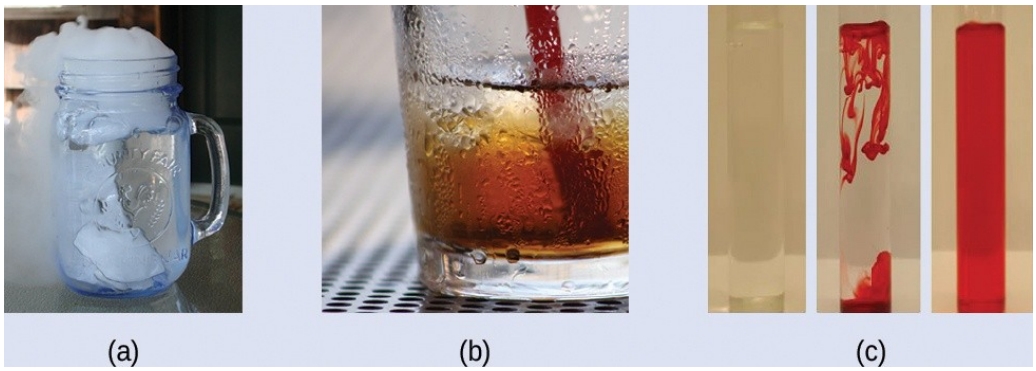
Lýstu því hvernig efni endurdreifist þegar eftirfarandi sjálfgeng ferli eiga sér stað:

(a) Fast efni þurrgufar.

(b) Gas þéttist.

(c) Dropi af matarlit sem bætt er í vatnsglas myndar lausn með jöfnum lit.

Lausn



Mynd 16.6 (Mynd a: breytt verk eftir Jenny Downing; mynd b: breytt verk eftir „Fuzzy Gerdes“/Flickr; mynd c: breytt verk eftir Paul A. Flowers.)

(a) Þurrgufun er umbreyting fasts efnis (með tiltölulega háan þéttleika) í gas (með mun lægri þéttleika). Þetta ferli veldur mun meiri dreifingu efnis, þar sem sameindirnar taka mun meira rúmmál eftir fasaskiptin úr föstu efni í gas.

(b) Þétting er umbreyting gass (með tiltölulega lágan þéttleika) í vökva (með mun hærri þéttleika). Þetta ferli veldur mun minni dreifingu efnis, þar sem sameindirnar taka mun minna rúmmál eftir fasaskiptin úr gasi í vökva.

(c) Hér er um sveim að ræða. Ferlið leiðir til jafnari dreifingar efnis, þar sem upphafsástand kerfisins felur í sér tvö svæði með mismunandi styrk litarefnis (háan styrk í litardropanum og engan styrk í vatninu), en í lokaástandinu er sami styrkur litarefnis alls staðar í kerfinu.

Prófaðu þig

Lýstu því hvernig orka endurdreifist þegar skeið við stofuhita er sett í bolla af heitu kaffi.

SVAR:

Varmi flæðir sjálfkrafa frá heitari hlutnum (kaffinu) til þess kaldari (skeiðarinnar), sem leiðir til jafnari dreifingar varmaorku þegar skeiðin hitnar og kaffið kólnar.

16.2 Óreiða

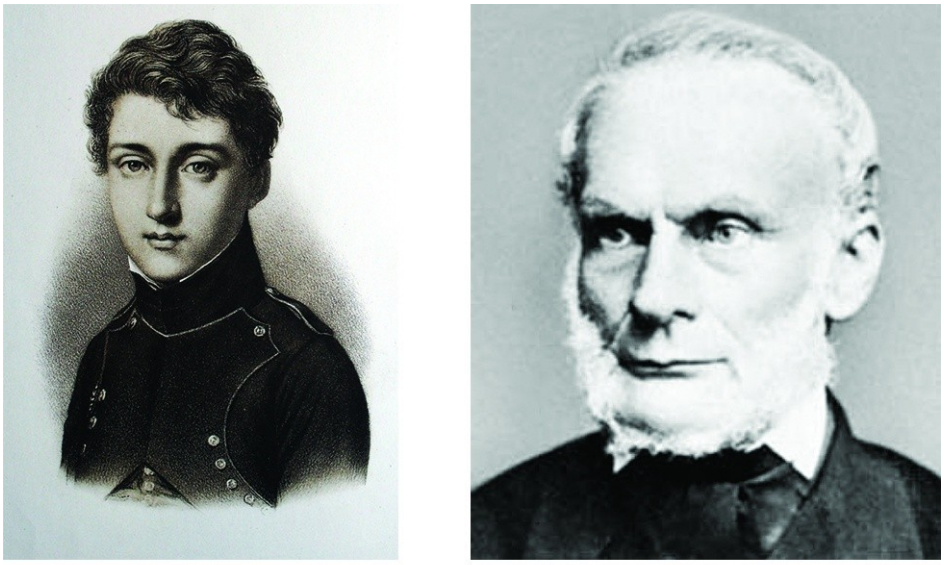
NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- skilgreina óreiðu
- útskýra sambandið milli óreiðu og fjölda örástanda
- spá fyrir um formerki óreiðubreytingar í efna- og eðlisfræðilegum ferlum

Árið 1824, þá 28 ára að aldri, birti Nicolas Léonard Sadi Carnot (Mynd 16.7) niðurstöður viðamikillar rannsóknar á nýtni gufuvéla. Þegar Rudolf Clausius fór síðar yfir niðurstöður

Carnots kynnti hann nýjan varmafræðilegan eiginleika. Þessi eiginleiki tengir sjálfgengt varmaflæði í ferli við hitastigið sem ferlið á sér stað við. Nýi eiginleikinn var settur fram sem hlutfall afturkræfs varma (q_rev) og hitastigs í kelvin (T). Í varmafræði er afturkræft ferli ferli sem gerist svo hægt að það er alltaf í jafnvægi og hægt er að snúa stefnu þess við með örsmárri breytingu á einhverju skilyrði. Hugmyndin um afturkræft ferli er fræðilegt líkan sem er nauðsynlegt við þróun ýmissa varmafræðilegra hugtaka; engin raunveruleg ferli eru fullkomlega afturkræf, heldur eru þau flokkuð sem óafturkræf.



Mynd 16.7 (a) Rannsóknir Nicholas Léonard Sadi Carnot á gufuknúnum vélum og (b) síðari rannsóknir Rudolfs Clausiusar á þeim niðurstöðum leiddu til tímamótauppgötvana um sjálfgeng varmaflæðisferli.

Líkt og aðrir varmafræðilegir eiginleikar er þessi nýja stærð ástandsfall og því ræðst breyting hennar eingöngu af upphafs- og lokaástandi kerfisins. Árið 1865 nefndi Clausius þennan eiginleika óreiðu (S) og skilgreindi breytingu hennar fyrir hvaða ferli sem er á eftirfarandi hátt:

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

Óreiðubreytingin fyrir raunverulegt, óafturkræft ferli er þá jöfn breytingunni fyrir fræðilegt afturkræft ferli sem hefur sama upphafs- og lokaástand.

Óreiða og örástönd

Í kjölfar vinnu Carnots og Clausiusar þróaði Ludwig Boltzmann tölfræðilegt líkan á sameindaskala sem tengdi óreiðu kerfis við fjölda mögulegra örástanda (W) þess. Örástand er tiltekið skipulag allra staðsetninga og orku þeirra atóma eða sameinda sem mynda kerfið. Sambandið milli óreiðu kerfis og fjölda mögulegra örástanda er

$$S = k \ln W$$

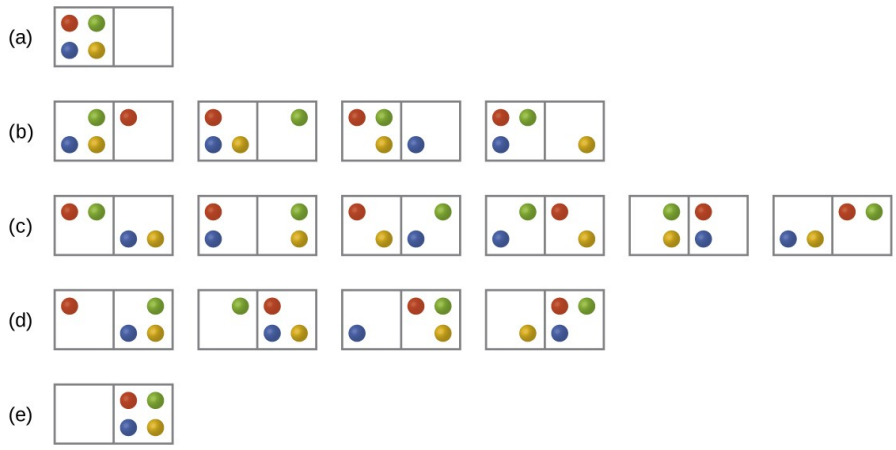
þar sem k er Boltzmann-fastinn, 1,38 10−23 J/K.×

Eins og gildir um önnur ástandsföll er óreiðubreyting ferlis mismunurinn á lokagildi (S_f) og upphafsgildi (S_i) þess:

$$\Delta S = S_{\mathrm{f}} - S_{\mathrm{i}} = k \ln W_{\mathrm{f}} - k \ln W_{\mathrm{i}} = k \ln \frac{W_{\mathrm{f}}}{W_{\mathrm{i}}}$$

Fyrir ferli sem fela í sér fjölgun örástanda, W_f > W_i, eykst óreiða kerfisins og ΔS > 0. Aftur á móti leiða ferli sem fækka örástöndum, W_f < W_i, til minnkunar á óreiðu kerfisins, ΔS < 0. Þessi túlkun á óreiðu á sameindaskala veitir tengingu við líkurnar á því að ferli eigi sér stað, eins og sýnt er í næstu málsgreinum.

Skoðum almennt tilvik þar sem kerfi samanstendur af N eindum sem dreift er í n kassa. Fjöldi mögulegra örástanda fyrir slíkt kerfi er n^N. Til dæmis leiðir dreifing fjögurra einda í tvo kassa til $2^4 = 16$ mismunandi örástanda, eins og sýnt er á Mynd 16.8. Örástöndum með jafngilda uppröðun einda (án tillits til auðkenna einstakra einda) er safnað saman og þau kallast dreifingar. Líkurnar á því að kerfi sé með efnisþætti sína í tiltekinni dreifingu eru í réttu hlutfalli við fjölda örástanda í þeirri dreifingu. Þar sem óreiða eykst logaritmískt með fjölda örástanda er líklegasta dreifingin því sú sem hefur mesta óreiðu.



Mynd 16.8 Sýnd eru þau sextán örástand sem tengjast því að setja fjórar eindir í tvo kassa. Örástöndunum er safnað í fimm dreifingar, (a), (b), (c), (d) og (e), eftir fjölda einda í hvorum kassa.

Fyrir þetta kerfi er líklegasta uppröðunin eitt af þeim sex örástöndum sem tengjast dreifingu (c), þar sem eindunum er dreift jafnt á milli kassanna, það er uppröðun með tveimur eindum í hvorum kassa. Líkurnar á að finna kerfið í þessari uppröðun eru 6/16 eða 3/8. Ólíklegasta uppröðun kerfisins er sú þar sem allar fjórar eindirnar eru í einum kassa, sem samsvarar dreifingum (a) og (e), hvor með líkurnar 1/16. Líkurnar á að finna allar eindirnar í aðeins einum kassa (annaðhvort vinstri eða hægri kassanum) eru þá (1/16 + 1/16) = 2/16 eða 1/8.

$$\frac{6}{16}$$

$$\frac{3}{8}.$$

$$\frac{1}{16}.$$

$$\left(\frac{1}{16}+\frac{1}{16}\right)=\frac{2}{16}$$

$$\frac{1}{8}.$$

Eftir því sem fleiri eindum er bætt við kerfið eykst fjöldi mögulegra örástanda veldisvaxandi (2^N). Kerfi á stórsæjum kvarða (á stærð við rannsóknarstofusýni) myndi venjulega innihalda mól af eindum ($N \approx 10^{23}$), og samsvarandi fjöldi örástanda væri gríðarlega mikill. Óháð fjölda einda í kerfinu eru þó þær dreifingar þar sem um það bil jafn margar eindir eru í hvorum kassa alltaf líklegustu uppröðunarnar.

Þessu líkani af óreiðu, sem byggist á dreifingu efnis, er oft lýst eigindlega út frá óreiðu kerfisins. Samkvæmt þessari lýsingu eru þau örástand þar sem allar agnirnar eru í einum kassa mest skipulögð og hafa því minnstu óreiðu. Örástand þar sem agnirnar dreifast jafnar á milli kassanna eru óreiðukenndari og hafa meiri óreiðu.

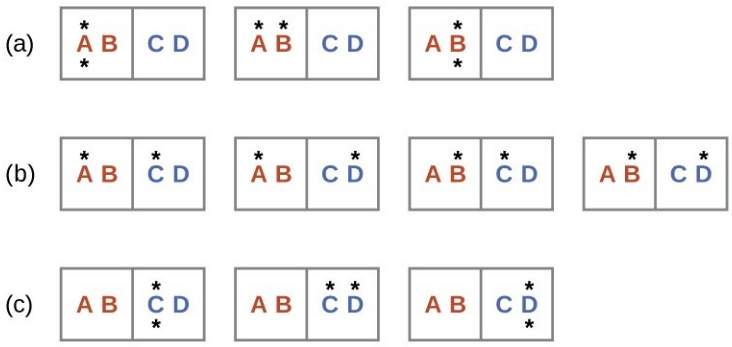
Fyrri lýsing á kjörgasi sem þenst út í lofttæmi (Mynd 16.4) er dæmi á stórsæjum kvarða um þetta líkan af ögnum í kassa. Fyrir þetta kerfi er líklegasta dreifingin sú þar sem efnið dreifist sem jafnast á milli flaskanna tveggja. Í upphafi eru gassameindirnar lokaðar inni í annarri flöskunni. Þegar lokinn á milli flaskanna er opnaður eykst það rúmmál sem gassameindirnar hafa til umráða og þar með fjöldi mögulegra örástanda kerfisins. Þar sem W_f > W_i felur útþenslan í sér aukningu á óreiðu ($\Delta S > 0$) og er sjálfgeng.

Nota má svipaða nálgun til að lýsa sjálfgengt varmaflæði. Hugsum okkur kerfi sem samanstendur af tveimur hlutum, þar sem hvor um sig inniheldur tvær agnir og tvær einingar af varmaorku (táknaðar með „*“) á Mynd 16.9. Heiti hluturinn samanstendur af ögnum A og B og inniheldur í upphafi báðar orkueiningarnar. Kaldi hluturinn samanstendur af ögnum C og D, sem í upphafi hafa engar orkueiningar. Dreifing (a) sýnir þau þrjú örástand sem eru möguleg fyrir upphafsástand kerfisins, þar sem báðar orkueiningarnar eru í heitum hlutnum. Ef önnur orkueiningin flyst yfir verður niðurstaðan dreifing (b) sem samanstendur af fjórum örástöndum. Ef báðar orkueiningarnar flytjast yfir verður niðurstaðan dreifing (c) sem samanstendur af þremur örástöndum. Þannig getum við lýst þessu kerfi með alls tíu örástöndum. Líkurnar á því að varminn flæði ekki þegar hlutirnir tveir eru látnir snertast, það er að kerfið haldist í dreifingu (a), eru 3/10. Líklegra er að varmaflæðið leiði til annarrar af hinum tveimur dreifingunum, en samanlagðar líkur á því eru 7/10. Líklegasta niðurstaðan er sú að varmaflæðið leiði til jafnrar dreifingar orku sem dreifing (b) sýnir, en líkurnar á þessari uppröðun eru 4/10. Þetta styður þá algengu athugun að þegar heitir og kaldir hlutir eru látnir snertast leiðir það til sjálfgengt varmaflæðis sem að lokum jafnar hitastig hlutanna. Og aftur einkennist þetta af sjálfu sér ferli einnig af aukinni óreiðu kerfisins.

$$\frac{3}{10}.$$

$$\frac{7}{10}.$$

$$\frac{4}{10}.$$

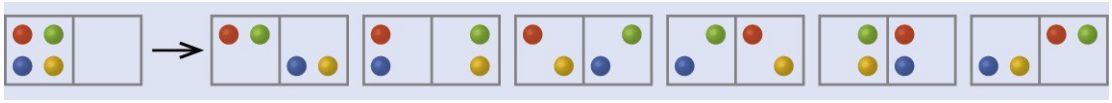


Mynd 16.9 Hér sést örástandalíkan sem lýsir varmaflæði frá heitum hlut til kalds hlutar. (a) Áður en varmaflæðið á sér stað inniheldur hluturinn sem samanstendur af ögnum A og B báðar orkueiningarnar, sem er táknað með dreifingu þriggja örástanda. (b) Ef varmaflæðið leiðir til jafnrar dreifingar orku (ein orkueining flyst yfir) verður til dreifing fjögurra örástanda. (c) Ef báðar orkueiningarnar flytjast yfir hefur dreifingin sem af hlýst þrjú örástand.

DÆMI 16.2

Determination of Δ*S*

Reiknaðu breytinguna á óreiðu fyrir ferlið sem sýnt er hér að neðan.



Lausn

Upphafsfjöldi örástanda er einn, en lokafjöldinn er sex:

$$\Delta S = k \ln \frac{W_c}{W_a} = 1.38 \times 10^{-23}\,\text{J/K} \times \ln \frac{6}{1} = 2.47 \times 10^{-23}\,\text{J/K}$$

Formerki þessarar niðurstöðu er í samræmi við væntingar; þar sem fleiri örástand eru möguleg fyrir lokaástandið en fyrir upphafsástandið ætti breytingin á óreiðu að vera jákvæð.

Prófaðu þig

Skoðaðu kerfið sem sýnt er á mynd 16.9. Hver er breytingin á óreiðu fyrir ferlið þar sem öll orkan flyst frá heita hlutnum (AB) til kalda hlutarins (CD)?

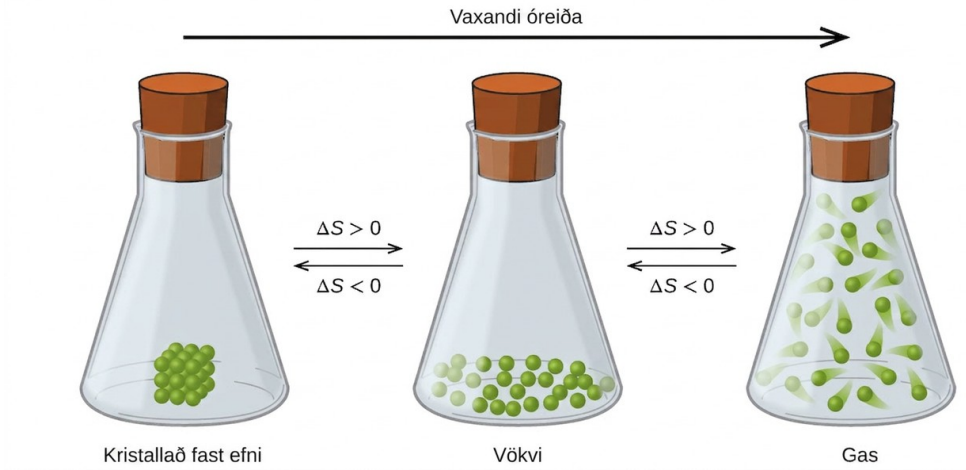
SVAR:

0 J/K

Predicting the Sign of Δ*S*

Tengslin milli óreiðu, örástanda og dreifingar efnis og orku sem lýst var hér á undan gera okkur kleift að draga almennar ályktanir um hlutfallslega óreiðu efna og spá fyrir um

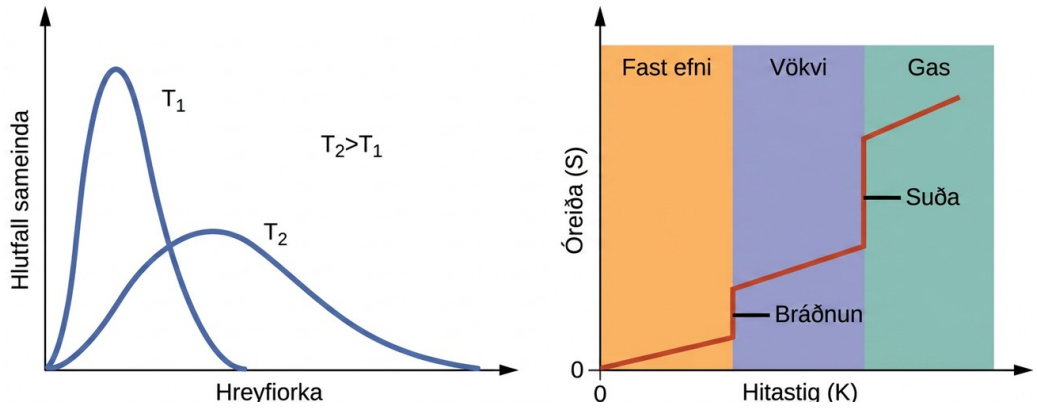
formerki óreiðubreytinga í efna- og eðlisfræðilegum ferlum. Skoðum fasabreytingarnar sem sýndar eru á Mynd 16.10. Í föstum fasa eru atóm eða sameindir bundin við nánast fastar stöður hvert miðað við annað og geta aðeins sveiflast lítillega um þessar stöður. Þar sem staðsetning agna kerfisins er nánast föst er fjöldi örástanda tiltölulega lítill. Í vökvafasa geta atóm eða sameindir hreyfst frjálsar hvert fram hjá öðru, þótt þær haldist tiltölulega nálægt hver annarri. Þetta aukna hreyfifrelsi leiðir til meiri fjölbreytni í mögulegum staðsetningum agna, þannig að fjöldi örástanda er meiri en í föstu efni. Þar af leiðandi er óreiða vökva meiri en óreiða fasts efnis, og bráðnun efnis er tengd aukningu á óreiðu, $\Delta S > 0$.



Óreiða efnis eykst ($\Delta S > 0$) þegar það breytist úr tiltölulega skipulögðu föstu efni í minna skipulagðan vökva og síðan í enn minna skipulagt gas. Óreiðan minnkar ($\Delta S < 0$) þegar efnið breytist úr gasi í vökva og síðan í fast efni.

Lítum nú á gasfasann, þar sem tiltekinn fjöldi atóma eða sameinda tekur mun meira rúmmál en í vökvafasanum. Hvert atóm eða sameind getur verið á mun fleiri stöðum, sem samsvarar mun meiri fjölda örástanda. Fyrir hvaða efni sem er gildir því að óreiða gass er meiri en óreiða vökva, sem er meiri en óreiða fasts efnis, og ferlin uppgufun og þurrgufun fela sömuleiðis í sér aukningu á óreiðu, $\Delta S > 0$. Á sama hátt fela gagnstæðu fasahvörfin, þétting og fastmyndun úr gasi, í sér minnkun á óreiðu, $\Delta S < 0$.

Samkvæmt hreyfikenningu lofttegunda er hitastig efnis í réttu hlutfalli við meðalhreyfiorku agna þess. Hækkun hitastigs efnis leiðir til meiri titrings agnanna í föstum efnum og hraðari hliðrunar agnanna í vökvum og lofttegundum. Við hærra hitastig er dreifing hreyfiorku meðal atóma eða sameinda efnisins einnig breiðari (meira dreifð) en við lægra hitastig. Þannig eykst óreiða hvers efnis með hitastigi (Mynd 16.11).



Mynd 16.11 Óreiða eykst þegar hitastig efnis er hækkað, sem samsvarar meiri dreifingu hreyfiorku. Þegar efni gengur í gegnum fasahvarf breytist óreiða þess verulega.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Notaðu gagnvirkan hermi til að sjá fyrir þér hvernig staðsetning agna og hreyfifrelsi er háð ástandi efnis og hitastigi fyrir nokkur mismunandi atóm og sameindir.

Óreiða efnis verður fyrir áhrifum af byggingu agnanna (atóma eða sameinda) sem mynda efnið. Í atómefnum hafa þyngri atóm meiri óreiðu við tiltekið hitastig en léttari atóm, sem er afleiðing af sambandinu milli massa agnar og bilsins á milli skammtaðra hliðrunarorkuþrepa (viðfangsefni sem er utan ramma þessarar bókar). Í sameindum eykur meiri fjöldi atóma fjölda þeirra leiða sem sameindirnar geta titrað á og þar með fjölda mögulegra örástanda og óreiðu kerfisins.

Að lokum hafa breytingar á tegundum agna áhrif á óreiðu kerfis. Í samanburði við hreint efni, þar sem allar agnir eru eins, er óreiða blöndu tveggja eða fleiri mismunandi agnategunda meiri. Þetta stafar af viðbótarstefnum og víxlverkunum sem eru mögulegar í kerfi sem samanstendur af ólíkum hlutum. Til dæmis, þegar fast efni leysist upp í vökva, fá agnir fasta efnisins bæði meira hreyfifrelsi og viðbótarvíxlverkanir við agnir leysisins. Þetta samsvarar jafnari dreifingu efnis og orku og meiri fjölda örástanda. Upplausnarferlið felur því í sér aukningu á óreiðu, $\Delta S > 0$.

Með því að skoða hina ýmsu þætti sem hafa áhrif á óreiðu getum við spáð fyrir um formerki ΔS_fyrir ýmis efna- og eðlisfræðileg ferli, eins og sýnt er í dæmi 16.3.

DÆMI 16.3

Predicting the Sign of ΔS

Spáðu fyrir um formerki óreiðubreytingar fyrir eftirfarandi ferli. Tilgreindu ástæðu fyrir hverri spá.

(a) Eitt mól af fljótandi vatni við stofuhita ⟶ eitt mól af fljótandi vatni við 50 °C →

(b) $\mathrm{Ag}^{+}(aq) + \mathrm{Cl}^{-}(aq) \rightarrow \mathrm{AgCl}(s)$

(c) $C_6H_6(l)+\frac{15}{2}O_2(g)\rightarrow 6CO_2(g)+3H_2O(l)$

(d) $NH_3(s)\rightarrow NH_3(l)$

Lausn

(a) jákvætt, hitastig hækkar

(b) neikvætt, fækkun jóna (einda) í lausn, minni dreifing efnis

(c) neikvætt, nettóminnkun á magni gastegunda

(d) jákvætt, fasabreyting úr föstu efni í vökva, nettóaukning á dreifingu efnis

Prófaðu þig

Spáðu fyrir um formerki óreiðubreytingar fyrir eftirfarandi ferli. Gefðu ástæðu fyrir spá þinni.

(a) $NaNO_3(s)\rightarrow Na^+(aq)+NO_3^-(aq)$

(b) frysting fljótandi vatns

(c) $CO_2(s)\rightarrow CO_2(g)$

(d) $CaCO_3(s)\rightarrow CaO(s)+CO_2(g)$

SVAR:

(a) Jákvætt; fasta efnið leysist upp og hreyfanlegum jónum í lausninni fjölgar. (b) Neikvætt; vökvinn verður að skipulagðara föstu efni. (c) Jákvætt; hið tiltölulega skipulagða fasta efni verður að gasi. (d) Jákvætt; nettóaukning verður á magni gastegunda.

16.3 Annað og þriðja lögmál varmafræðinnar

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- setja fram og útskýra annað og þriðja lögmál varmafræðinnar
- reikna óreiðubreytingar fyrir fasaskipti og efnahvörf við staðalaðstæður

Annað lögmál varmafræðinnar

Í leit að eiginleika sem getur spáð áreiðanlega fyrir um sjálfgengni ferlis hefur vænlegur kostur komið fram: óreiða. Ferli sem fela í sér aukningu á óreiðu kerfisins ($\Delta S > 0$) eru mjög oft sjálfgeng; þó eru mörg dæmi um hið gagnstæða. Ef óreiðubreytingar umhverfisins eru einnig teknar með má draga mikilvæga ályktun um samband óreiðu og sjálfgengni. Í varmafræðilegum líkönum mynda kerfið og umhverfið allt sem er, það er alheiminn, og því gildir eftirfarandi:

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}}$$

Til að skýra þetta samband skulum við aftur skoða varmaflæði milli tveggja hluta, þar sem annar er skilgreindur sem kerfið en hinn sem umhverfið. Þrír möguleikar eru fyrir slíkt ferli:

1. Hlutirnir eru við mismunandi hitastig og varmi flæðir frá heitari hlutnum til hins kaldari. Þetta gerist alltaf af sjálfu sér. Ef heitari hluturinn er skilgreindur sem kerfið og skilgreining á óreiðu er notuð fæst eftirfarandi: ΔS_sys = −q_rev/T_sys og ΔS_surr = q_rev/T_surr. Stærðirnar −q_rev og q_rev eru jafnar, en gagnstæð formerki þeirra tákna varmatap kerfisins og varmaaukningu umhverfisins. Þar sem T_sys > T_surr í þessu tilviki verður minnkun á óreiðu kerfisins minni en aukning á óreiðu umhverfisins, og því mun óreiða alheimsins aukast: |ΔS_sys| < |ΔS_surr|; ΔS_univ = ΔS_sys + ΔS_surr > 0.

   $\Delta S_{\text{sys}} = \frac{-q_{\text{rev}}}{T_{\text{sys}}}$ and $\Delta S_{\text{surr}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T_{\text{surr}}}$

   Ef heitari hluturinn er skilgreindur sem kerfið og byggt er á skilgreiningu á óreiðu fæst eftirfarandi:

   $$|\Delta S_{\text{sys}}| < |\Delta S_{\text{surr}}|$$
   $$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} > 0$$

2. Hlutirnir eru við mismunandi hitastig og varmi flæðir frá kaldari hlutnum til hins heitari. Þetta sést aldrei gerast af sjálfu sér. Ef heitari hluturinn er aftur skilgreindur sem kerfið og stuðst er við skilgreiningu á óreiðu fæst eftirfarandi: ΔS_sys = q_rev/T_sys og ΔS_surr = −q_rev/T_surr. Formerki q_rev gefa til kynna varmaaukningu kerfisins og varmatap umhverfisins. Stærð óreiðubreytingarinnar fyrir umhverfið verður aftur meiri en fyrir kerfið, en í þessu tilviki gefa formerki varmabreytinganna, það er stefna varmaflæðisins, neikvætt gildi fyrir ΔS_univ. Þetta ferli felur í sér minnkun á óreiðu alheimsins.

   $\Delta S_{\text{sys}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T_{\text{sys}}}$ and $\Delta S_{\text{surr}} = \frac{-q_{\text{rev}}}{T_{\text{surr}}}$

   Ef heitari hluturinn er aftur skilgreindur sem kerfið og stuðst er við skilgreiningu á óreiðu fæst eftirfarandi:

3. Hlutirnir eru við nánast sama hitastig, T_sys ≈ T_surr, og því eru stærðir óreiðubreytinganna nánast þær sömu fyrir bæði kerfið og umhverfið. Í þessu tilviki er óreiðubreyting alheimsins núll og kerfið er í jafnvægi: |ΔS_sys| ≈ |ΔS_surr|; ΔS_univ = ΔS_sys + ΔS_surr = 0.

   $$|\Delta S_{\text{sys}}| \approx |\Delta S_{\text{surr}}|$$
   $$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} = 0$$

Þessar niðurstöður leiða til djúpstæðrar fullyrðingar um samband óreiðu og sjálfgengni sem kallast annað lögmál varmafræðinnar: allar sjálfgengar breytingar valda aukinni óreiðu alheimsins. Yfirlit yfir þessi þrjú tengsl er að finna í töflu 16.1.

Annað lögmál varmafræðinnar

Tafla 16.1

$\Delta S_{\text{univ}} > 0$	spontaneous
$\Delta S_{\text{univ}} < 0$	ósjálfkrafa (sjálfkrafa í öfuga átt)
$\Delta S_{\text{univ}} = 0$	í jafnvægi

Í mörgum raunhæfum tilvikum er umhverfið gríðarstórt í samanburði við kerfið. Í slíkum tilvikum er sá varmi sem umhverfið tekur til sín eða tapar vegna ferlisins aðeins mjög lítið, næstum óendanlega lítið, brot af heildarvarmaorku þess. Til dæmis felur bruni eldsneytis í lofti í sér varmaflutning frá kerfi (eldsneytis- og súrefnissameindunum sem hvarfast) til umhverfis sem er óendanlega massameira (lofthjúpur jarðar). Þar af leiðandi er q_surr góð nálgun fyrir q_rev og annað lögmálið má orða á eftirfarandi hátt:

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} = \Delta S_{\text{sys}} + \frac{q_{\text{surr}}}{T}$$

Hægt er að nota þessa jöfnu til að spá fyrir um hvort ferli sé af sjálfu sér, eins og sýnt er í dæmi 16.4.

DÆMI 16.4

Bráðnar ís af sjálfu sér?

Óreiðubreytingin fyrir ferlið

$$\mathrm{H_2O}(s) \rightarrow \mathrm{H_2O}(l)$$

er 22,1 J/K og krefst þess að umhverfið flytji 6,00 kJ af varma til kerfisins. Er ferlið sjálfgengt við −10,00 °C? Er það sjálfgengt við +10,00 °C?

Lausn

Við getum metið hvort ferlið sé af sjálfu sér með því að reikna út óreiðubreytingu alheimsins. Ef ΔS_univ er jákvæð, þá er ferlið af sjálfu sér. Við bæði hitastigin er ΔS_sys = 22,1 J/K og q_surr = −6,00 kJ.

Við −10,00 °C (263,15 K) gildir eftirfarandi:

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{univ}} &= \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} = \Delta S_{\text{sys}} + \tfrac{q_{\text{surr}}}{T} \\ &= 22.1\ \text{J/K} + \tfrac{-6.00 \times 10^3\ \text{J}}{263.15\ \text{K}} = -0.7\ \text{J/K}\end{aligned}$$

$S_{\text{univ}} < 0$, so melting is nonspontaneous (*not* spontaneous) at −10.0 °C.

Við 10,00 °C (283,15 K) gildir eftirfarandi:

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \frac{q_{\text{surr}}}{T}$$

$$= 22.1\ \text{J/K} + \frac{-6.00 \times 10^3\ \text{J}}{283.15\ \text{K}} = +0.9\ \text{J/K}$$

$S_{\text{univ}} > 0$, so melting *is* spontaneous at 10.00 °C.

Prófaðu þig

Notaðu þessar upplýsingar til að ákvarða hvort fljótandi vatn frjósi af sjálfu sér við sama hitastig. Hvað er hægt að segja um gildi S_univ?

SVAR:

Óreiða er ástandsfall, þannig að ΔSfrysting = −ΔSbráðnun = −22,1 J/K og qumhv = +6,00 kJ. Við −10,00 °C er ferlið sjálfgengt, +0,7 J/K; við +10,00 °C er það ekki sjálfgengt, −0,9 J/K.

Þriðja lögmál varmafræðinnar

Í fyrri hlutanum var lýst ýmsum framlögum dreifingar efnis og orku til óreiðu kerfis. Með þessi framlög í huga skulum við skoða óreiðu hreins, fullkomlega kristallaðs fasts efnis sem hefur enga hreyfiorku (það er við alkul, 0 K). Lýsa má þessu kerfi með einu örástandi, því hreinleiki þess, fullkomin kristöllun og algjört hreyfingarleysi þýða að aðeins ein möguleg staðsetning er fyrir hvert eins atóm eða hverja eins sameind í kristalnum (W = 1). Samkvæmt jöfnu Boltzmanns er óreiða þessa kerfis núll.

$$S = k \ln W = k \ln(1) = 0$$

Þetta markgildi fyrir óreiðu kerfis er þriðja lögmál varmafræðinnar: óreiða hreins, fullkomlega kristallaðs efnis við 0 K er núll.

Nákvæmar varmamælingar má nota til að ákvarða hvernig óreiða efnis er háð hitastigi og til að leiða út algild óreiðugildi við tiltekin skilyrði. Staðalóreiðugildi (S°) eru gefin fyrir eitt mól efnis við staðalaðstæður (þrýsting 1 bar og hitastig 298,15 K; nánar er fjallað um staðalaðstæður í kaflanum um varmaefnafræði). Staðalóreiðubreytingu (ΔS°) fyrir hvarf má reikna út með staðalóreiðugildum eins og sýnt er hér:

$$\Delta S^\circ = \sum \nu S^\circ(\text{products}) - \sum \nu S^\circ(\text{reactants})$$

þar sem ν táknar hlutfallsstuðla í stilltu efnajöfnunni sem lýsir ferlinu. Til dæmis er ΔS° fyrir eftirfarandi efnahvarf við stofuhita

$$m\,\text{A} + n\,\text{B} \rightarrow x\,\text{C} + y\,\text{D},$$

reiknað svona:

$$= \left[x\,S^\circ(\text{C}) + y\,S^\circ(\text{D})\right] - \left[m\,S^\circ(\text{A}) + n\,S^\circ(\text{B})\right]$$

Úrval staðalóreiðugilda er að finna í töflu 16.2 og fleiri gildi eru í viðauka G. Sýnidæmin hér á eftir sýna hvernig S°-gildi eru notuð til að reikna staðalóreiðubreytingar fyrir eðlisfræðileg og efnafræðileg ferli.

Tafla 16.2 Staðalóreiða valinna efna mæld við 1 atm og 298,15 K. (Gildin eru u.þ.b. jöfn þeim sem mælast við 1 bar, sem er nú viðurkenndur staðalástandsþrýstingur.)

Efni	$S°$ **(J mol⁻¹ K⁻¹)**
kolefni	
C(*s*, graphite)	5.740
C(*s*, diamond)	2.38
CO(*g*)	197.7
CO_2(*g*)	213.8
CH_4(*g*)	186.3
C_2H_4(*g*)	219.3
C_2H_6(*g*)	229.2
CH_3OH(*l*)	126.8
C_2H_5OH(*l*)	160.7
vetni	
H_2(*g*)	130.7
H(*g*)	114.7
H_2O(*g*)	188.8
H_2O(*l*)	70.0
HCl(*g*)	186.8
H_2S(*g*)	205.7
súrefni	
O_2(*g*)	205.2

DÆMI 16.5

Determination of Δ*S*°

Reiknaðu staðalóreiðubreytingu fyrir eftirfarandi ferli:

$$\mathrm{H_2O}(g) \rightarrow \mathrm{H_2O}(l)$$

Lausn

Reiknaðu óreiðubreytinguna með því að nota staðalóreiður eins og sýnt er hér að ofan:

$$\Delta S^\circ = (1\,\mathrm{mol})(70.0\,\mathrm{J\,mol^{-1}K^{-1}}) - (1\,\mathrm{mol})(188.8\,\mathrm{J\,mol^{-1}K^{-1}}) = -118.8\,\mathrm{J/K}$$

Gildið fyrir ΔS° er neikvætt, eins og búast mátti við fyrir þessi fasaskipti (þéttingu), sem fjallað var um í fyrri kafla.

Prófaðu þig

Reiknaðu staðalóreiðubreytingu fyrir eftirfarandi ferli:

$$H_2(g) + C_2H_4(g) \rightarrow C_2H_6(g)$$

SVAR:

$-120.6\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$

DÆMI 16.6

Determination of $\Delta S°$

Reiknaðu staðalóreiðubreytingu fyrir bruna metanóls, CH

$$2\,CH_3OH(l) + 3\,O_2(g) \rightarrow 2\,CO_2(g) + 4\,H_2O(l)$$

Lausn

Reiknaðu óreiðubreytinguna með því að nota staðalóreiður eins og sýnt er hér að ofan:

$$\Delta S° = \sum v\,S°(\text{products}) - \sum v\,S°(\text{reactants})$$

$$[2\,\text{mol} \times S^\circ(CO_2(g)) + 4\,\text{mol} \times S^\circ(H_2O(l))] - [2\,\text{mol} \times S^\circ(CH_3OH(l)) + 3\,\text{mol} \times S^\circ(O_2(g))]$$

$$= \{[2\,(213.8) + 4 \times 70.0] - [2\,(126.8) + 3\,(205.2)]\} = -161.6\,\text{J/K}$$

Prófaðu þig

Reiknaðu staðalóreiðubreytingu fyrir eftirfarandi efnahvarf:

$$Ca(OH)_2(s) \rightarrow CaO(s) + H_2O(l)$$

SVAR:

$24.7\ \text{J/K}$

16.4 Fríorka

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- skilgreina Gibbs-fríorku og lýsa tengslum hennar við sjálfgengni ferla
- reikna breytingu á fríorku fyrir ferli með því að nota myndunarfríorku hvarfefna og myndefna
- reikna breytingu á fríorku fyrir ferli með því að nota myndunarvarma og óreiðu hvarfefna og myndefna
- útskýra hvernig hitastig hefur áhrif á sjálfgengni sumra ferla

- tengja staðalbreytingar á fríorku við jafnvægisfasta

Ein af áskorununum við að nota annað lögmál varmafræðinnar til að ákvarða hvort ferli sé sjálfgengt er að það krefst mælinga á óreiðubreytingu kerfisins og óreiðubreytingu umhverfisins. Önnur nálgun sem felur í sér nýjan varmafræðilegan eiginleika, skilgreindan eingöngu út frá eiginleikum kerfisins, var kynnt seint á nítjándu öld af bandaríska stærðfræðingnum Josiah Willard Gibbs. Þessi nýi eiginleiki kallast Gibbs-fríorka (G) (eða einfaldlega fríorka) og hann er skilgreindur út frá vermi og óreiðu kerfisins á eftirfarandi hátt:

$$G = H - T S$$

Fríorka er ástandsfall og við fast hitastig og þrýsting má setja breytingu á fríorku (ΔG) fram á eftirfarandi hátt:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

(Til einföldunar verður lágvísirinn „sys“ felldur niður héðan í frá.)

Sambandið milli þessa eiginleika kerfisins og þess hvort ferli sé sjálfgengt má skilja með því að rifja upp áður leidda jöfnu fyrir annað lögmálið:

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S + \frac{q_{\text{surr}}}{T}$$

Fyrsta lögmálið krefst þess að q_surr = − q sys, og við fastan þrýsting er q sys = ΔH, þannig að þessa jöfnu má umrita sem:

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S - \frac{\Delta H}{T}$$

Ef báðar hliðar þessarar jöfnu eru margfaldaðar með −T og henni umraðað fæst eftirfarandi:

$$-T \Delta S_{\text{univ}} = \Delta H - T \Delta S$$

Samanburður á þessari jöfnu og fyrri jöfnu fyrir breytingu á fríorku sýnir eftirfarandi samband:

$$\Delta G = -T \Delta S_{\text{univ}}$$

Breyting á fríorku er því áreiðanlegur mælikvarði á það hvort ferli sé sjálfgengt, þar sem hún tengist beint áður greindum mælikvarða á sjálfgengt ferli, ΔS_univ. Tafla 16.3 tekur saman sambandið milli þess hvort ferli sé sjálfgengt og formerkja þessara mælikvarða.

Samband milli sjálfgengra ferla og formerkja varmafræðilegra eiginleika

Tafla 16.3

$\Delta S_{univ} > 0$	$\Delta G < 0$	spontaneous
$\Delta S_{univ} < 0$	$\Delta G > 0$	ósjálfgengt
$\Delta S_{univ} = 0$	$\Delta G = 0$	Við jafnvægi

What's "Free" about Δ*G*?

Auk þess að gefa til kynna hvort ferli sé sjálfgengt veitir breyting á fríorku einnig upplýsingar um magn nýtilegrar vinnu (w) sem sjálfgengt ferli getur framkvæmt. Þótt ítarleg umfjöllun um þetta efni sé utan ramma inngangsbókar í efnafræði er stutt umræða gagnleg til að fá betri sýn á þennan mikilvæga varmafræðilega eiginleika.

Til þess skulum við skoða sjálfgengt, útvermið ferli sem felur í sér minnkun á óreiðu. Fríorkan, eins og hún er skilgreind með

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

má túlka sem mismuninn á orkunni sem ferlið framleiðir, ΔH, og orkunni sem tapast til umhverfisins, TΔS. Mismunurinn á framleiddri orku og tapaðri orku er sú orka sem er tiltæk (eða „frjáls") til að vinna nýtilega vinnu í ferlinu, ΔG. Ef hægt væri að láta ferlið gerast við varmafræðilega afturkræfar aðstæður yrði magn vinnunnar sem hægt væri að framkvæma í hámarki:

$$\Delta G = w_{max}$$

þar sem w_max vísar til allra tegunda vinnu nema þensluvinnu (þrýstings-rúmmálsvinnu).w_{max}

Hins vegar, eins og áður hefur komið fram í þessum kafla, eru slíkar aðstæður ekki raunhæfar. Að auki er tæknin sem notuð er til að vinna orku úr sjálfgengu ferli (t.d. rafhlöður) aldrei 100% skilvirk, og því er vinnan sem þessi ferli inna af hendi alltaf minni en fræðilega hámarkið. Svipuð rök eiga við um ósjálfgengt ferli, þar sem breyting á fríorku táknar lágmarksmagn vinnu sem þarf að framkvæma á kerfinu til að ferlið geti átt sér stað.

Útreikningur á breytingu á fríorku

Fríorka er ástandsfall, þannig að gildi hennar ræðst eingöngu af aðstæðum í upphafs- og lokaástandi kerfisins. Þægileg og algeng nálgun við útreikning á breytingum á fríorku fyrir eðlis- og efnafræðileg hvörf er að nota aðgengilegar töflur yfir varmafræðileg gögn á staðalástandi. Ein aðferð felur í sér notkun staðalvarmabreytinga og staðalóreiðu til að reikna út staðalbreytingar á fríorku, ΔG°, samkvæmt eftirfarandi jöfnu.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

DÆMI 16.7

Notkun staðalvarmabreytinga og staðalóreiðubreytinga til að reikna ΔG°

Notaðu gögn um staðalvarmabreytingu og staðalóreiðu úr Viðauka G til að reikna staðalbreytingu fríorku fyrir uppgufun vatns við stofuhita (298 K). Hvað segir reiknað gildi fyrir ΔG° um sjálfgengni þessa ferlis?

Prófaðu þig

Notaðu gögn um staðalvermi og staðalóreiðu úr viðauka G til að reikna staðalfríorkubreytingu fyrir efnahvarfið sem sýnt er hér (298 K). Hvað segir útreiknað gildi fyrir ΔG° um það hvort þetta ferli sé sjálfgengt?

$$\mathrm{H_2O}(l) \rightarrow \mathrm{H_2O}(g)$$

Staðalbreytingu á fríorku má reikna með eftirfarandi jöfnu:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Úr viðauka G:

Efni	ΔH_f° (kJ/mol)	S° (J/K·mol)
$H_2O(l)$	−285.83	70.0
$H_2O(g)$	−241.82	188.8

Með því að nota gögn úr viðauka til að reikna staðalbreytingar á vermi og óreiðu gefur:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \Delta H_f^\circ\,(\mathrm{H_2O}(g)) - \Delta H_f^\circ\,(\mathrm{H_2O}(l)) \\ &= [-241.82\ \mathrm{kJ/mol} - (-285.83)]\ \mathrm{kJ/mol} = 44.01\ \mathrm{kJ}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= 1\ \mathrm{mol} \times S^\circ\,(\mathrm{H_2O}(g)) - 1\ \mathrm{mol} \times S^\circ\,(\mathrm{H_2O}(l)) \\ &= (1\ \mathrm{mol})188.8\ \mathrm{J/mol{\cdot}K} - (1\ \mathrm{mol})70.0\ \mathrm{J/mol\ K} = 118.8\ \mathrm{J/K}\end{aligned}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Innsetning í jöfnu fyrir staðalbreytingu fríorku gefur:

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \\ &= 44.01\ \mathrm{kJ} - (298\ \mathrm{K} \times 118.8\ \mathrm{J/K}) \times \tfrac{1\ \mathrm{kJ}}{1000\ \mathrm{J}} \\ &44.01\ \mathrm{kJ} - 35.4\ \mathrm{kJ} = 8.6\ \mathrm{kJ}\end{aligned}$$

Við 298 K (25 °C) er ΔG° > 0, þannig að suðan er ósjálfgeng.$\Delta G^\circ > 0$,

Prófaðu þig

Notaðu gögn um staðalvermi og staðalóreiðu úr viðauka G til að reikna staðalfríorkubreytingu fyrir efnahvarfið sem sýnt er hér (298 K). Hvað segir útreiknað gildi fyrir ΔG° um það hvort þetta ferli sé sjálfgengt?

$$C_2H_6(g) \rightarrow H_2(g) + C_2H_4(g)$$

SVAR:

$\Delta G° = 102.0$ kJ/mol ;ΔG° = 102,0 kJ/mól; efnahvarfið er ósjálfgengt við 25 °C.

Einnig er hægt að reikna staðalfríorkubreytingu efnahvarfs út frá gildum fyrir staðalfríorku myndunar, ΔG f°, fyrir hvarfefni og myndefni sem taka þátt í efnahvarfinu. Staðalfríorka myndunar er sú fríorkubreyting sem fylgir myndun eins móls af efni úr frumefnum þess í staðalástandi. Líkt og gildir um staðalmyndunarvermi er ΔG f° samkvæmt skilgreiningu núll fyrir frumefni í staðalástandi. Aðferðin sem notuð er til að reikna ΔG° fyrir efnahvarf út frá ΔG f° gildum er sú sama og sýnd var áður fyrir breytingar á vermi og óreiðu. Fyrir efnahvarfið

$$\Delta G_f^\circ$$

$$\Delta G^\circ$$

$$\Delta G_f^\circ$$

$$mA + nB \rightarrow xC + yD,$$

má reikna staðalfríorkubreytinguna við stofuhita sem

$$\Delta G^\circ = \sum \nu \Delta G^\circ(\text{products}) - \sum \nu \Delta G^\circ(\text{reactants})$$
$$= \left[x\Delta G_f^\circ(C) + y\Delta G_f^\circ(D)\right] - \left[m\Delta G_f^\circ(A) + n\Delta G_f^\circ(B)\right].$$

DÆMI 16.8

Notkun staðalfríorku myndunar til að reikna ΔG°

Skoðum sundrun guls kvikasilfur(II)oxíðs.

$$HgO(s, \text{yellow}) \rightarrow Hg(l) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

Reiknaðu breytingu á staðalfríorku við stofuhita, ΔG°, með því að nota (a) staðalfríorku myndunar og (b) staðalmyndunarvarma og staðalóreiðu. Gefa niðurstöðurnar til kynna að efnahvarfið sé sjálfgengt eða ósjálfgengt við staðalaðstæður?$\Delta G°$,

Prófaðu þig

Nauðsynleg gögn má finna í viðauka G og eru sýnd hér.

Efnasamband	ΔG_f° (kJ/mol)	ΔH_f° (kJ/mol)	S° (J/K·mol)
HgO (*s*, gult)	−58.43	−90.46	71.13
Hg(*l*)	0	0	75.9
O_2(*g*)	0	0	205.2

(a) Með því að nota fríorku myndunar:

$$\Delta G^\circ = \sum \nu G_f^\circ(\text{products}) - \sum \nu \Delta G_f^\circ(\text{reactants})$$

$$= \left[1\,\Delta G_f^\circ \mathrm{Hg}(l) + \frac{1}{2}\Delta G_f^\circ \mathrm{O_2}(g)\right] - 1\,\Delta G_f^\circ \mathrm{HgO}(s, \text{yellow})$$

$$= \left[1\ \text{mol}\,(0\ \text{kJ/mol}) + \frac{1}{2}\ \text{mol}(0\ \text{kJ/mol})\right] - 1\ \text{mol}(-58.43\ \text{kJ/mol}) = 58.43\ \text{kJ/mol}$$

(b) Með því að nota myndunarvarma og óreiðu:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu \Delta H_f^\circ(\text{products}) - \sum \nu \Delta H_f^\circ(\text{reactants})$$

$$= \left[1\,\Delta H_f^\circ \mathrm{Hg}(l) + \frac{1}{2}\Delta H_f^\circ \mathrm{O_2}(g)\right] - 1\,\Delta H_f^\circ \mathrm{HgO}(s, \text{yellow})$$

$$= \left[1\ \text{mol}\,(0\ \text{kJ/mol}) + \frac{1}{2}\ \text{mol}\,(0\ \text{kJ/mol})\right] - 1\ \text{mol}\,(-90.46\ \text{kJ/mol}) = 90.46\ \text{kJ/mol}$$

$$\Delta S^\circ = \sum \nu \Delta S^\circ(\text{products}) - \sum \nu \Delta S^\circ(\text{reactants})$$

$$= \left[1\,\Delta S^\circ \mathrm{Hg}(l) + \frac{1}{2}\Delta S^\circ \mathrm{O_2}(g)\right] - 1\,\Delta S^\circ \mathrm{HgO}(s, \text{yellow})$$

$$= \left[1\ \text{mol}\,(75.9\ \text{J/mol K}) + \frac{1}{2}\ \text{mol}\,(205.2\ \text{J/mol K})\right] - 1\ \text{mol}\,(71.13\ \text{J/mol K}) = 107.4\ \text{J/mol K}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\,\Delta S^\circ = 90.46\ \text{kJ} - 298.15\ \text{K} \times 107.4\ \text{J/K·mol} \times \frac{1\ \text{kJ}}{1000\ \text{J}}$$

$$\Delta G^\circ = (90.46 - 32.01)\ \text{kJ/mol} = 58.45\ \text{kJ/mol}$$

Báðar aðferðirnar til að reikna breytingu á staðalfríorku við 25 °C gefa sama tölugildi (með þremur marktækum tölustöfum) og báðar spá því að ferlið sé ósjálfgengt við stofuhita.

Prófaðu þig

Reiknaðu ΔG° með því að nota (a) staðalmyndunarfríorku og (b) staðalmyndunarvarma og óreiðu (Viðauki G). Gefa niðurstöðurnar til kynna að efnahvarfið sé sjálfgengt eða ósjálfgengt við 25 °C?

$$\mathrm{C_2\,H_4}(g) \rightarrow \mathrm{H_2}(g) + \mathrm{C_2\,H_2}(g)$$

SVAR:

(a) 140,8 kJ/mól, ósjálfgengt

(b) 141,5 kJ/mól, ósjálfgengt

Fríorkubreytingar fyrir tengd efnahvörf

Hægt er að nota staðalmyndunarfríorku til að reikna fríorkubreytingar fyrir efnahvörf eins og lýst er hér að ofan vegna þess að ΔG er ástandsfall. Þessi nálgun er hliðstæð notkun lögmáls Hess við útreikning á varmabreytingum (sjá kaflann um varmaefnafræði). Tökum uppgufun vatns sem dæmi:

$$\mathrm{H_2O}(l) \rightarrow \mathrm{H_2O}(g)$$

Hægt er að leiða út jöfnu sem lýsir þessu ferli með því að leggja saman myndunarhvörf fyrir fasana tvo af vatni (þar sem hvarfinu fyrir vökvafasann er snúið við). Fríorkubreytingin fyrir heildarhvarfið er summa fríorkubreytinganna fyrir hvörfin tvö sem lögð eru saman:

$$\begin{array}{ll} \mathrm{H_2}(g) + \frac{1}{2}\mathrm{O_2}(g) \rightarrow \mathrm{H_2O}(g) & \Delta G_\mathrm{f}^\circ \text{gas} \\ \mathrm{H_2O}(l) \rightarrow \mathrm{H_2}(g) + \frac{1}{2}\mathrm{O_2}(g) & -\Delta G_\mathrm{f}^\circ \text{liquid} \\ \hline \mathrm{H_2O}(l) \rightarrow \mathrm{H_2O}(g) & \Delta G^\circ = \Delta G_\mathrm{f}^\circ \text{gas} - \Delta G_\mathrm{f}^\circ \text{liquid} \end{array}$$

Þessa nálgun má einnig nota í tilfellum þar sem ósjálfgengt efnahvarf er gert mögulegt með því að tengja það við sjálfgengt efnahvarf. Til dæmis er framleiðsla á hreinu sinki úr sinksúlfíði varmafræðilega óhagstæð, eins og jákvætt gildi ΔG° gefur til kynna:

$$\mathrm{ZnS}(s) \rightarrow \mathrm{Zn}(s) + \mathrm{S}(s) \quad \Delta G_1^\circ = 201.3\,\mathrm{kJ}$$

Iðnaðarferlið við framleiðslu á sinki úr súlfíðgrýti felur í sér að tvinna þetta sundrunarhvarf saman við varmafræðilega hagstæða oxun brennisteins:

$$\mathrm{S}(s) + \mathrm{O_2}(g) \rightarrow \mathrm{SO_2}(g) \quad \Delta G_2^\circ = -300.1\,\mathrm{kJ}$$

Tvinnhvarfið hefur neikvæða fríorkubreytingu og er sjálfgengt:

$$\mathrm{ZnS}(s) + \mathrm{O_2}(g) \rightarrow \mathrm{Zn}(s) + \mathrm{SO_2}(g) \quad \Delta G^\circ = 201.3\,\mathrm{kJ} + -300.1\,\mathrm{kJ} = -98.8\,\mathrm{kJ}$$

Þetta ferli fer venjulega fram við háan hita, svo þessi niðurstaða sem fengin er með staðalgildum fríorku er aðeins áætlun. Kjarni útreikningsins stendur þó óhaggaður.

DÆMI 16.9

Útreikningur á fríorkubreytingu fyrir tvinnhvarf

Er búist við að hvarf sem tvinnar sundrun ZnS við myndun H2S verði sjálfgengt við staðalaðstæður?

Prófaðu þig

Með því að fylgja nálguninni sem lýst er hér að ofan og nota fríorkugildi úr viðauka G:

Decomposition of zinc sulfide: $\mathrm{ZnS}(s) \rightarrow \mathrm{Zn}(s) + \mathrm{S}(s)$ $\Delta G_1^\circ = 201.3\ \mathrm{kJ}$

Formation of hydrogen sulfide: $\mathrm{S}(s) + \mathrm{H_2}(g) \rightarrow \mathrm{H_2S}(g)$ $\Delta G_2^\circ = -33.4\ \mathrm{kJ}$

Coupled reaction: $\mathrm{ZnS}(s) + \mathrm{H_2}(g) \rightarrow \mathrm{Zn}(s) + \mathrm{H_2S}(g)$ $\Delta G^\circ = 201.3\ \mathrm{kJ} + -33.4\ \mathrm{kJ} = 167.9\ \mathrm{kJ}$

Tvinnhvarfið hefur jákvæða fríorkubreytingu og er því ósjálfgengt.

Prófaðu þig

Hver er staðalfríorkubreytingin fyrir hvarfið hér að neðan? Er búist við að hvarfið verði sjálfgengt við staðalaðstæður?

$$\mathrm{FeS}(s) + \mathrm{O_2}(g) \rightarrow \mathrm{Fe}(s) + \mathrm{SO_2}(g)$$

SVAR:

−199,7 kJ; sjálfgengt

Áhrif hitastigs á sjálfgengni

Eins og áður var sýnt fram á í kaflanum um óreiðu, getur það hvort ferli sé sjálfgengt verið háð hitastigi kerfisins. Fasabreytingar munu til dæmis ganga af sjálfu sér í aðra hvora áttina eftir hitastigi viðkomandi efnis. Sömuleiðis geta sum efnahvörf einnig sýnt sjálfgengni sem er háð hitastigi. Til að skýra þetta hugtak er jafnan sem tengir breytingu á fríorku við breytingar á vermi og óreiðu fyrir ferlið skoðuð:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Það hvort ferli sé sjálfgengt, eins og endurspeglast í formerki breytingar á fríorku þess, ræðst þá af formerkjum breytinga á vermi og óreiðu og, í sumum tilfellum, algildishitastiginu. Þar sem T er algildishitastigið (kelvin), getur það aðeins haft jákvæð gildi. Því eru fjórir möguleikar fyrir hendi varðandi formerki breytinga á vermi og óreiðu:

1. **Bæði ΔH og ΔS eru jákvæð. Þetta ástand lýsir innvermu ferli sem felur í sér aukningu á óreiðu kerfisins. Í þessu tilfelli verður ΔG neikvætt ef stærð TΔS-liðarins er meiri en ΔH. Ef TΔS-liðurinn er minni en ΔH verður breytingin á fríorku jákvæð. Slíkt ferli er sjálfgengt við hátt hitastig en ósjálfgengt við lágt hitastig.**
2. **Bæði ΔH og ΔS eru neikvæð. Þetta ástand lýsir útvermu ferli sem felur í sér minnkun á óreiðu kerfisins. Í þessu tilviki verður ΔG neikvætt ef stærð TΔS-liðarins er minni en ΔH. Ef stærð TΔS-liðarins er meiri en ΔH verður breytingin á fríorku jákvæð. Slíkt ferli er sjálfgengt við lágt hitastig en ósjálfgengt við hátt hitastig.**
3. **ΔH er jákvætt og ΔS er neikvætt. Þetta ástand lýsir innvermu ferli sem felur í sér minnkun á óreiðu kerfisins. Í þessu tilviki verður ΔG jákvætt óháð hitastigi. Slíkt ferli er ósjálfgengt við öll hitastig.**

4. **ΔH er neikvætt og ΔS er jákvætt. Þetta ástand lýsir útvermu ferli sem felur í sér aukningu á óreiðu kerfisins. Í þessu tilviki verður ΔG neikvætt óháð hitastigi. Slíkt ferli er sjálfgengt við öll hitastig.**

Þessar fjórar sviðsmyndir eru teknar saman á mynd 16.12.

Samantekt á fjórum sviðsmyndum fyrir breytingar á vermi og óreiðu

	ΔH > 0 (innvermið)	**ΔH < 0 (útvermið)**
ΔS > 0 (aukning óreiðu)	ΔG < 0 við hátt hitastig ΔG > 0 við lágt hitastig Ferlið er sjálfgengt við hátt hitastig	ΔG < 0 við hvaða hitastig sem er Ferlið er sjálfgengt við hvaða hitastig sem er
ΔS < 0 (minnkun óreiðu)	ΔG > 0 við hvaða hitastig sem er Ferlið er ósjálfgengt við hvaða hitastig sem er	ΔG < 0 við lágt hitastig ΔG > 0 við hátt hitastig Ferlið er sjálfgengt við lágt hitastig

Mynd 16.12 Fjórir möguleikar eru fyrir hendi varðandi formerki breytinga á vermi og óreiðu.

DÆMI 16.10

Spáð fyrir um hvernig sjálfgengni ferlis er háð hitastigi

Ófullkomnum bruna kolefnis er lýst með eftirfarandi jöfnu:

$$2C(s) + O_2(g) \rightarrow 2CO(g)$$

Hvernig er það háð hitastigi hvort þetta ferli sé sjálfgengt?

Prófaðu þig

Brunaferli eru útvermin (ΔH< 0). Þetta tiltekna efnahvarf felur í sér aukningu á óreiðu vegna meðfylgjandi aukningar á magni gastegunda (nettóaukning um eitt mól af gasi, ΔS> 0). Efnahvarfið er því sjálfgengt (ΔG< 0) við öll hitastig.

Prófaðu þig

Vinsælir efnafræðilegir handhitarar framleiða varma með oxun járns í lofti:

$$4Fe(s) + 3O_2(g) \rightarrow 2Fe_2O_3(s)$$

Hvernig er það háð hitastigi hvort þetta ferli sé sjálfgengt?

SVAR:

ΔH og ΔS eru neikvæð; efnahvarfið er sjálfgengt við lágt hitastig.

Þegar litið er til ályktana um hitastigsháð sjálfgengni er mikilvægt að hafa í huga hvað hugtökin „hátt“ og „lágt“ merkja. Þar sem þessi hugtök eru lýsingarorð telst viðkomandi hitastig hátt eða lágt miðað við eitthvert viðmiðunarhitastig. Ferli sem er ósjálfgengt við eitt hitastig en sjálfgengt við annað mun óhjákvæmilega taka breytingum á „sjálfgengni“ (eins og

ΔG þess endurspeglar) þegar hitastig breytist. Þetta sést greinilega á myndrænni framsetningu jöfnunnar fyrir breytingu á fríorku, þar sem ΔG er teiknað á y-ás á móti T á x-ás:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

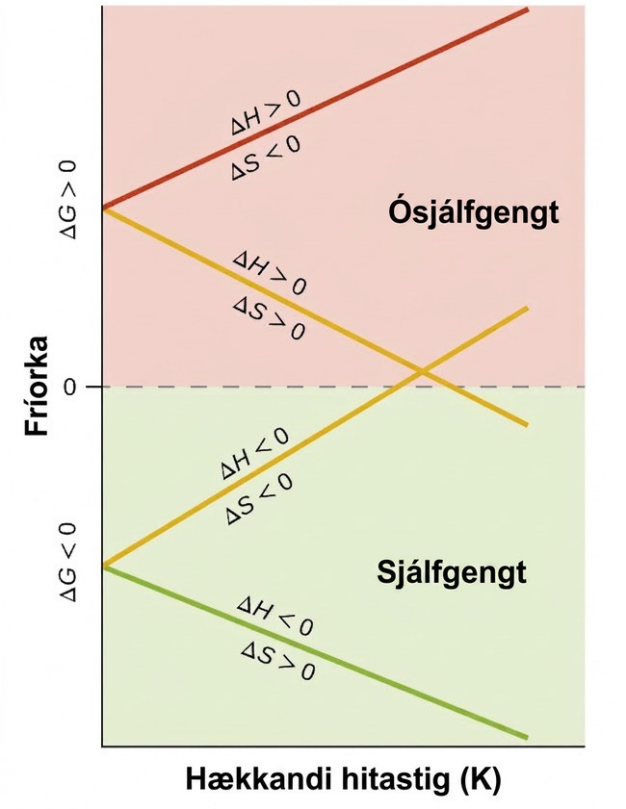
$$y = b + m\,x$$

Slíkt línurit er sýnt á mynd 16.13. Ferli þar sem breytingar á vermi og óreiðu hafa sama formerki mun sýna hitastigsháð sjálfgengni eins og gulu línurnar tvær á línuritinu sýna. Hver lína færist frá einu sviði sjálfgengni (jákvætt eða neikvætt ΔG) yfir í annað við hitastig sem er einkennandi fyrir viðkomandi ferli. Þetta hitastig er táknað með skurðpunkti línunnar við x-ás, það er að segja því gildi á T þar sem ΔG er núll:

$$\Delta G = 0 = \Delta H - T\Delta S$$

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

Að segja að ferli sé sjálfgengt við „hátt“ eða „lágt“ hitastig þýðir því að hitastigið sé yfir eða undir því hitastigi þar sem ΔG fyrir ferlið er núll. Eins og áður hefur komið fram lýsir skilyrðið ΔG = 0 kerfi í jafnvægi.



Þessi línurit sýna breytingu á ΔG með hitastigi fyrir þær fjórar mögulegu samsetningar formerkja fyrir ΔH og ΔS.

DÆMI 16.11

Jafnvægishitastig fyrir fasaskipti

Eins og skilgreint er í kaflanum um vökva og föst efni er suðumark vökva það hitastig þar sem vökva- og gasfasar hans eru í jafnvægi (það er að segja þegar uppgufun og þétting eiga sér stað á sama hraða). Notaðu upplýsingarnar í viðauka G til að áætla suðumark vatns.

Prófaðu þig

Ferlið sem um ræðir er eftirfarandi fasaskipti:

$$\mathrm{H_2O}(l) \rightarrow \mathrm{H_2O}(g)$$

Þegar þetta ferli er í jafnvægi er ΔG = 0, þannig að eftirfarandi gildir:

$$0 = \Delta H^\circ - T\,\Delta S^\circ \text{ or } T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ}$$

Með því að nota staðalgögn um varmafræði úr viðauka G,

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= 1\,\text{mol} \times \Delta H_\text{f}^\circ\,(\mathrm{H_2O}(g)) - 1\,\text{mol} \times \Delta H_\text{f}^\circ\,(\mathrm{H_2O}(l)) \\ &= (1\,\text{mol}) - 241.82\,\text{kJ/mol} - (1\,\text{mol})\,(-286.83\,\text{kJ/mol}) = 44.01\,\text{kJ}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= 1\,\text{mol} \times \Delta S^\circ\,(\mathrm{H_2O}(g)) - 1\,\text{mol} \times \Delta S^\circ\,(\mathrm{H_2O}(l)) \\ &= (1\,\text{mol})\,188.8\,\text{J/K·mol} - (1\,\text{mol})\,70.0\,\text{J/K·mol} = 118.8\,\text{J/K}\end{aligned}$$

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{44.01 \times 10^3\,\text{J}}{118.8\,\text{J/K}} = 370.5\,\text{K} = 97.3\,^\circ\text{C}$$

Viðurkennt gildi fyrir eðlilegt suðumark vatns er 373,2 K (100,0 °C) og því er þessi útreikningur í ágætu samræmi. Athugaðu að gildin fyrir breytingar á vermi og óreiðu sem notuð voru byggjast á staðalgögnum við 298 K (viðauka G). Ef óskað er má fá nákvæmari niðurstöður með því að nota breytingar á vermi og óreiðu sem ákvarðaðar eru við (eða að minnsta kosti nær) raunverulegu suðumarki.

Prófaðu þig

Notaðu upplýsingarnar í viðauka G til að áætla suðumark CS 2.

SVAR:

313 K (viðurkennt gildi 319 K)

Fríorka og jafnvægi

Breyting á fríorku fyrir ferli má líta á sem mælikvarða á drifkraft þess. Neikvætt gildi ΔG táknar drifkraft fyrir ferlið í áframhaldandi átt, en jákvætt gildi táknar drifkraft fyrir ferlið í öfuga átt. Þegar ΔG er núll eru drifkraftar í báðar áttir jafnir og ferlið á sér stað í báðar áttir á sama hraða (kerfið er í jafnvægi).

Í kaflanum um jafnvægi var hvarfkvótinn, Q, kynntur sem hentugur mælikvarði á stöðu jafnvægiskerfis. Rifjaðu upp að Q er tölugildi massaverkunarstæðunnar fyrir kerfið og að þú getur notað gildi þess til að ákvarða í hvaða átt efnahvarf mun ganga til að ná jafnvægi. Þegar Q er minna en jafnvægisfastinn, K, mun hvarfið ganga í áframhaldandi átt þar til jafnvægi er náð og Q = K. Aftur á móti, ef Q > K, mun ferlið ganga í öfuga átt þar til jafnvægi er náð.

Breyting á fríorku fyrir ferli sem á sér stað þegar hvarfefni og myndefni eru til staðar við óstaðlaðar aðstæður (annar þrýstingur en 1 bar; annar styrkur en 1 M) tengist staðalbreytingu á fríorku samkvæmt þessari jöfnu:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

R er gasfastinn (8,314 J K⁻¹ mól⁻¹), T er kelvinhitastig, það er algildishitastig og Q er hvarfkvótinn. Fyrir jafnvægi í gasfasa er þrýstingsbundni hvarfkvótinn, Q_P, notaður. Styrkbundni hvarfkvótinn, Q_C, er notaður fyrir jafnvægi í þéttum fasa. Þessa jöfnu má nota til að spá fyrir um sjálfgengni ferlis við hvaða aðstæður sem er, eins og sýnt er í dæmi 16.12.

DÆMI 16.12

Calculating Δ*G* under Nonstandard Conditions

Hver er breytingin á fríorku fyrir ferlið sem sýnt er hér við tilgreindar aðstæður?

T = 25 °C, $P_{N_2} = 0.870$ atm , $P_{H_2} = 0.250$ atm , and $P_{NH_3} = 12.9$ atm

$$2NH_3(g) \rightarrow 3H_2(g) + N_2(g) \quad \Delta G^\circ = 33.0 \text{ kJ/mol}$$

Prófaðu þig

Jöfnuna, sem tengir breytingu á fríorku við staðalbreytingu fríorku og hvarfkvóta, má nota beint:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q = 33.0 \ \tfrac{\text{kJ}}{\text{mol}} + \left(8.314 \ \tfrac{\text{J}}{\text{mol K}} \times 298 \text{ K} \times \ln \ \frac{(0.250^3) \times 0.870}{12.9^2}\right)$$

$$= 9680 \ \tfrac{\text{J}}{\text{mol}} \text{ or } 9.68 \text{ kJ/mol}$$

Þar sem reiknað gildi fyrir ΔG er jákvætt er efnahvarfið ósjálfgengt við þessar aðstæður.

Prófaðu þig

Reiknaðu breytingu á fríorku fyrir þetta sama efnahvarf við 875 °C fyrir blöndu sem inniheldur hverja lofttegund við hlutþrýstinginn 1,88 atm. Er efnahvarfið sjálfgengt við þessar aðstæður?

SVAR:

Δ*G* = 45.1 kJ/mol; no

Fyrir kerfi í jafnvægi er Q = K og ΔG = 0, og því má rita fyrri jöfnu sem

$$0 = \Delta G° + RT \ln K \left(\text{at equilibrium}\right)$$

$$\Delta G° = -RT \ln K \text{ or } K = e^{-\frac{\Delta G°}{RT}}$$

Þetta form jöfnunnar veitir gagnlega tengingu milli þessara tveggja mikilvægu varmafræðilegu eiginleika. Hana má nota til að leiða út jafnvægisfasta frá staðalbreytingum fríorku og öfugt. Tengslin milli staðalbreytinga fríorku og jafnvægisfasta eru tekin saman í töflu 16.4.

Tengsl milli staðalbreytinga fríorku og jafnvægisfasta

Tafla 16.4

K	$\Delta G°$	Samsetning jafnvægisblöndu
> 1	< 0	Myndefni eru í meirihluta
< 1	> 0	Hvarfefni eru í meirihluta
= 1	= 0	Hvarfefni og myndefni eru til staðar í sambærilegu magni

DÆMI 16.13

Útreikningur jafnvægisfasta með breytingu á staðalfríorku

Gefið er að staðalmyndunarfríorkur Ag^+ (aq), Cl^- (aq) og AgCl(s) eru 77,1 kJ/mól, −131,2 kJ/mól og −109,8 kJ/mól, í þessari röð. Reiknaðu leysnimargfeldið, K_sp, fyrir AgCl.

Prófaðu þig

Efnahvarfið sem um ræðir er eftirfarandi:

$$\mathrm{AgCl}(s) \rightleftharpoons \mathrm{Ag^+}(aq) + \mathrm{Cl^-}(aq) \quad K_{\mathrm{sp}} = [\mathrm{Ag^+}][\mathrm{Cl^-}]$$

Breyting á staðalfríorku fyrir þetta efnahvarf er fyrst reiknuð út frá staðalmyndunarfríorku hvarfefna og myndefna:

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= \left[\Delta G_\mathrm{f}^\circ\left(\mathrm{Ag^+}(aq)\right) + \Delta G_\mathrm{f}^\circ\left(\mathrm{Cl^-}(aq)\right)\right] - \left[\Delta G_\mathrm{f}^\circ\left(\mathrm{AgCl}(s)\right)\right] \\ &= [77.1\ \mathrm{kJ/mol} - 131.2\ \mathrm{kJ/mol}] - [-109.8\ \mathrm{kJ/mol}] = 55.7\ \mathrm{kJ/mol}\end{aligned}$$

Jafnvægisfastann fyrir efnahvarfið má síðan leiða út frá breytingu á staðalfríorku þess:

$$K_{\mathrm{sp}} = e^{-\frac{\Delta G°}{RT}} = \exp\left(-\frac{\Delta G°}{RT}\right)$$

$$= \exp\left(-\frac{55.7 \times 10^3\ \mathrm{J/mol}}{8.314\ \mathrm{J/mol \cdot K} \times 298.15\ \mathrm{K}}\right) = \exp\left(-22.470\right) = e^{-22.470} = 1.74 \times 10^{-10}$$

Þessi niðurstaða er í ágætu samræmi við gildið sem gefið er upp í viðauka J.

Prófaðu þig

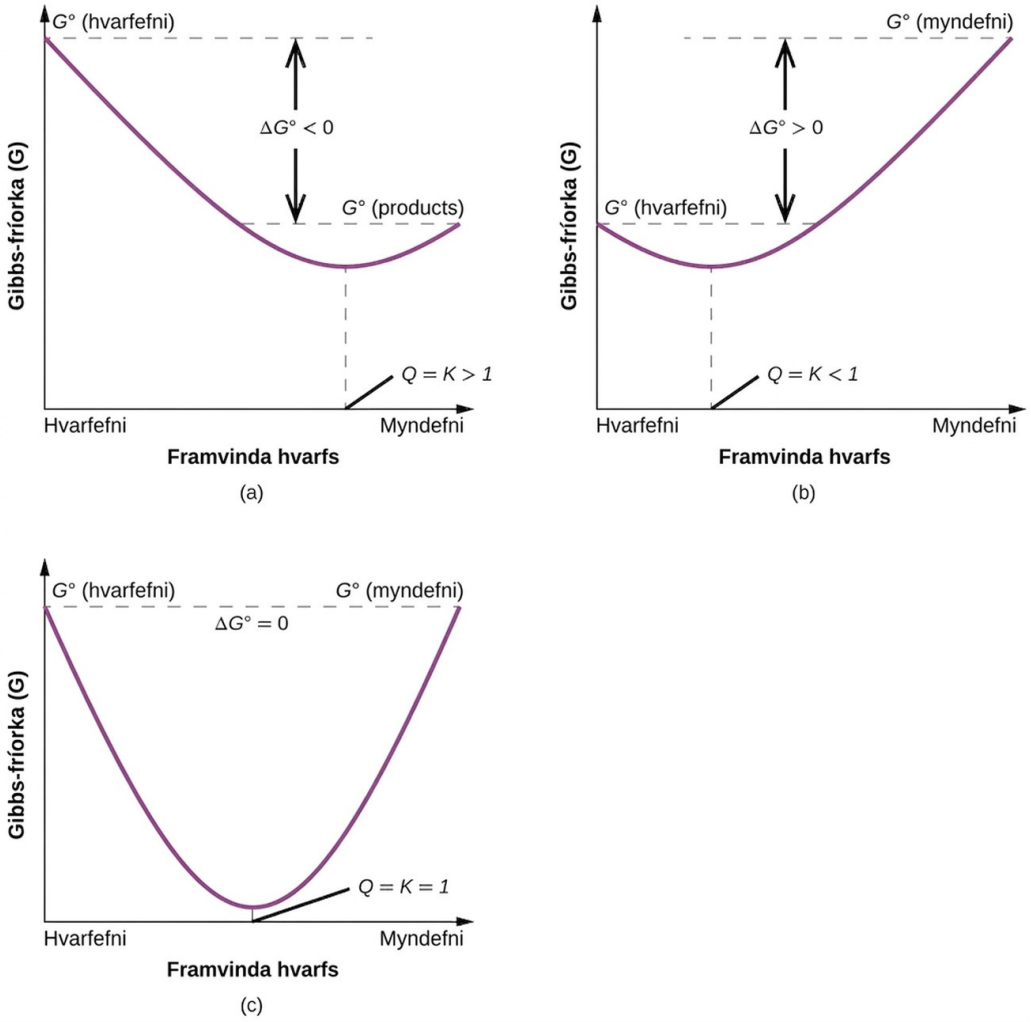
Notaðu varmafræðigögnin sem gefin eru upp í viðauka G til að reikna jafnvægisfastann fyrir sundrun díniturtetroxíðs við 25 °C.

$$2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$$

SVAR:

$K = 0.32$

Til að skýra frekar tengslin milli þessara tveggja mikilvægu varmafræðihugtaka skulum við skoða þá staðreynd að efnahvörf ganga af sjálfu sér í þá átt sem að lokum kemur á jafnvægi. Eins og sýna má með því að teikna upp fríorku sem fall af framgangi efnahvarfsins (til dæmis eins og endurspeglast í gildi Q), kemst jafnvægi á þegar fríorka kerfisins er í lágmarki (mynd 16.14). Ef kerfi samanstendur af hvarfefnum og myndefnum í hlutföllum sem eru ekki í jafnvægi (Q ≠ K), mun efnahvarfið ganga af sjálfu sér í þá átt sem þarf til að koma á jafnvægi.



Mynd 16.14 Þessi línurit sýna fríorku sem fall af framvindu hvarfs fyrir kerfi þar sem breyting á staðalfríorku er (a) neikvæð, (b) jákvæð og (c) núll. Kerfi sem ekki eru í jafnvægi munu ganga af sjálfu sér í þá átt sem þarf til að lágmarka fríorku og komast á jafnvægi.

Lykilhugtök

óreiða (S)
: ástandsfall sem lýsir dreifingu efnis og/eða orku innan kerfis og ræðst af fjölda örástanda kerfisins

Gibbs-fríorka (G)
: varmafræðilegur eiginleiki sem er skilgreindur út frá vermi og óreiðu kerfis; fríorka kerfis minnkar í sjálfgengu ferli við fast hitastig og þrýsting

örástand
: möguleg uppröðun eða skipan efnis og orku innan kerfis

ósjálfgengt ferli
ferli sem krefst stöðugs orkuframlags frá utanaðkomandi orkugjafa

afturkræft ferli
ferli sem gengur svo hægt að örsmá breyting á aðstæðum getur snúið stefnu þess við; fræðilegt viðmið sem raunveruleg ferli geta aðeins nálgast

annað lögmál varmafræðinnar
öll sjálfgeng ferli fela í sér aukningu á óreiðu alheimsins

sjálfgeng breyting
ferli sem á sér stað án stöðugs orkuframlags frá utanaðkomandi orkugjafa

staðalóreiða (S°)
óreiða eins móls af efni við 1 bar þrýsting; töflugildi eru venjulega ákvörðuð við 298,15 K

staðalóreiðubreyting (ΔS°)
óreiðubreyting efnahvarfs, reiknuð út frá staðalóreiðugildum hvarfefna og myndefna

staðalfríorkubreyting (ΔG°)
fríorkubreyting ferlis við staðalaðstæður, svo sem 1 bar þrýsting fyrir lofttegundir og 1 M styrk fyrir uppleyst efni

staðalmyndunarfríorka (ΔG_f°) $\left(\Delta G_{\mathrm{f}}^{\circ}\right)$
fríorkubreyting sem fylgir myndun eins móls af efni úr frumefnum þess í staðalástandi

þriðja lögmál varmafræðinnar
óreiða fullkomins kristals við alkul (0 K) er núll

Lykiljöfnur

$$\Delta S = \frac{q_{\mathrm{rev}}}{T}$$

$$S = k \ln W$$

$$\Delta S = k \ln \frac{W_{\mathrm{f}}}{W_{\mathrm{i}}}$$

$$\Delta S^{\circ} = \sum \nu S^{\circ}(\text{products}) - \sum \nu S^{\circ}(\text{reactants})$$

$$\Delta S = \frac{q_{\mathrm{rev}}}{T}$$

$$\Delta S_{\mathrm{univ}} = \Delta S_{\mathrm{sys}} + \Delta S_{\mathrm{surr}}$$

$$\Delta S_{\mathrm{univ}} = \Delta S_{\mathrm{sys}} + \Delta S_{\mathrm{surr}} = \Delta S_{\mathrm{sys}} + \frac{q_{\mathrm{surr}}}{T}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Samantekt

16.1 Sjálfgengni

Efna- og eðlisfræðileg ferli hafa náttúrulega tilhneigingu til að ganga í eina átt við tilteknar aðstæður. Sjálfgengt ferli á sér stað án stöðugs orkuframlags frá ytri gjafa, en ósjálfgengt ferli krefst slíks orkuframlags. Kerfi sem ganga í gegnum sjálfgengt ferli geta ýmist tekið til sín eða gefið frá sér orku, en dreifing efnis og/eða orku innan kerfisins breytist alltaf.

16.2 Óreiða

Óreiða (S) er ástandsfall sem tengist fjölda örástanda kerfisins, það er fjölda þeirra leiða sem hægt er að raða kerfinu á, og hlutfalli afturkræfs varma og kelvinhitastigs. Hana má túlka sem mælikvarða á dreifingu efnis og/eða orku í kerfi og henni er oft lýst sem mælikvarða á óskipulag kerfisins.

Fyrir tiltekið efni er óreiða háð fasa, þannig að S_fast < S_vökvi < S_gas. Fyrir mismunandi efni í sama fasa við tiltekið hitastig er óreiða yfirleitt meiri hjá þyngri atómum eða flóknari sameindum. Óreiða eykst þegar kerfi er hitað og þegar lausnir myndast. Með þessar viðmiðanir að leiðarljósi má oft spá áreiðanlega fyrir um formerki óreiðubreytinga í efnahvörfum og eðlisfræðilegum breytingum.

16.3 Annað og þriðja lögmál varmafræðinnar

Annað lögmál varmafræðinnar segir að sjálfgengt ferli auki óreiðu alheimsins, ΔS_univ > 0. Ef ΔS_univ < 0 er ferlið ósjálfgengt, en ef ΔS_univ = 0 er kerfið í jafnvægi. Þriðja lögmál varmafræðinnar skilgreinir núllpunkt óreiðu sem óreiðu fullkomins, hreins kristallaðs fasts efnis við 0 K. Þar sem aðeins eitt örástand er mögulegt er óreiðan núll. Reikna má staðalóreiðubreytingu ferlis með staðalóreiðugildum hvarfefna og myndefna sem taka þátt í ferlinu.

16.4 Fríorka

Gibbs-fríorka (G) er ástandsfall sem er skilgreint eingöngu út frá stærðum kerfisins og má nota til að spá fyrir um hvort ferli sé sjálfgengt. Neikvætt gildi á ΔG gefur til kynna sjálfgengt ferli, jákvætt ΔG gefur til kynna ósjálfgengt ferli og ef ΔG er núll er kerfið í jafnvægi. Nokkrar aðferðir eru til við útreikning á fríorkubreytingum.

Æfingar

16.1 Sjálfgengni

1. Hvað er sjálfgengt efnahvarf?

2. Hvað er ósjálfgengt efnahvarf?

3. Tilgreindu hvort eftirfarandi ferli séu sjálfgeng eða ósjálfgeng.

(a) Fljótandi vatn frýs við hitastig undir frostmarki þess
(b) Fljótandi vatn frýs við hitastig yfir frostmarki þess
(c) Bruni bensíns
(d) Bolti sem kastað er upp í loftið
(e) Regndropi sem fellur til jarðar
(f) Járn sem ryðgar í röku andrúmslofti

4. Helíumfyllt blaðra hjaðnar sjálfgengt yfir nótt þegar He-atóm dreifist í gegnum blöðruvegginn. Lýstu endurdreifingu efnis og/eða orku sem fylgir þessu ferli.

5. Mörg plastefni eru lífrænar fjölliður sem innihalda kolefni og vetni. Oxun þessara plastefna í lofti, sem myndar koltvíoxíð og vatn, er sjálfgengt ferli. Þrátt fyrir það hafa plastefni tilhneigingu til að þrjóskast við að brotna niður í umhverfinu. Útskýrðu.

16.2 Óreiða

6. Á mynd 16.8 eru allar mögulegar dreifingar og örástand sýnd fyrir fjórar mismunandi agnir sem deilast á tvo kassa. Ákvarðaðu óreiðubreytinguna, ΔS, ef agnirnar eru upphaflega jafnt dreifðar á milli kassanna tveggja, en eftir endurdreifingu enda þær allar í kassa (b).

7. Á mynd 16.8 eru allar mögulegar dreifingar og örástand sýnd fyrir fjórar mismunandi agnir sem deilast á tvo kassa. Ákvarðaðu óreiðubreytinguna, ΔS, fyrir kerfið þegar því er breytt úr dreifingu (b) í dreifingu (d).

8. Hvernig tengist ferlið sem lýst er í fyrri lið kerfinu sem sýnt er á mynd 16.4?

9. Hugleiddu kerfi sem er svipað því á mynd 16.8, nema hvað það inniheldur sex agnir í stað fjögurra. Hverjar eru líkurnar á því að allar agnirnar séu í aðeins öðrum af kössunum tveimur í þessu tilviki? Berðu þetta saman við svipaðar líkur fyrir fjögurra agna kerfið sem við höfum leitt út að séu jafnar 1/8. Hvað segir þessi samanburður okkur um enn stærri kerfi? $\frac{1}{8}$.

10. Hugleiddu kerfið sem sýnt er á mynd 16.9. Hver er óreiðubreytingin fyrir ferlið þar sem orkan tengist upphaflega aðeins ögn A, en í lokaástandinu dreifist orkan á milli tveggja mismunandi agna?

11. Hugleiddu kerfið sem sýnt er á mynd 16.9. Hver er óreiðubreytingin fyrir ferlið þar sem orkan tengist upphaflega ögnum A og B, og orkan dreifist á milli tveggja agna í mismunandi kössum (önnur í A-B, hin í C-D)?

12. Raðaðu eftirfarandi kerfum í röð eftir vaxandi óreiðu. Gerðu ráð fyrir einu móli af hverju efni og sama hitastigi fyrir hvern hluta settsins.

(a) $H_2(g)$, $HBrO_4(g)$, $HBr(g)$
(b) $H_2O(l)$, $H_2O(g)$, $H_2O(s)$
(c) $He(g)$, $Cl_2(g)$, $P_4(g)$

13. Við stofuhita eykst óreiða halógenanna frá I2 til Br2 til Cl2. Útskýrðu.

14. Hugleiddu tvö ferli: þurrgufun I2(s) og bráðnun I2(s) (Athugaðu: síðara ferlið getur átt sér stað við sama hitastig en nokkru hærri þrýsting).

$$I_2(s) \rightarrow I_2(g)$$

$$I_2(s) \rightarrow I_2(l)$$

Er ΔS jákvætt eða neikvætt í þessum ferlum? Í hvorum ferlinum verður stærð óreiðubreytingarinnar meiri?

15. Tilgreindu hvort efnið í gefnum pörum hefur hærra óreiðugildi. Rökstuddu svör þín.

(a) $C_2H_5OH(l)$ or $C_3H_7OH(l)$
(b) $C_2H_5OH(l)$ or $C_2H_5OH(g)$
(c) $2H(g)$ or $H(g)$

16. Spáðu fyrir um formerki óreiðubreytingarinnar í eftirfarandi ferlum.

(a) Ísmoli er hitaður upp undir bræðslumark sitt.
(b) Útöndunarloft myndar móðu á köldum morgni.
(c) Snjór bráðnar.

17. Spáðu fyrir um formerki óreiðubreytingarinnar í eftirfarandi ferlum. Rökstuddu spá þína.

(a) $Na^+(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow NaCl(s)$

(b) $2\,Fe(s) + \frac{3}{2}O_2(g) \rightarrow Fe_2O_2(s)$

(c) $2\,C_6H_{14}(l) + 19\,O_2(g) \rightarrow 14\,H_2O(g) + 12\,CO_2(g)$

18. Skrifaðu stillta efnajöfnu fyrir bruna metans, CH4(g), sem myndar koltvíoxíð og vatnsgufu. Útskýrðu hvers vegna erfitt er að spá fyrir um hvort ΔS sé jákvætt eða neikvætt fyrir þetta efnahvarf.

19. Skrifaðu stillta efnajöfnu fyrir bruna bensens, C6H6(l), sem myndar koltvíoxíð og vatnsgufu. Myndir þú búast við að ΔS væri jákvætt eða neikvætt í þessu ferli?

16.3 Annað og þriðja lögmál varmafræðinnar

20. Hver er munurinn á ΔS og ΔS° fyrir efnabreytingu?

21. Reiknaðu fyrir eftirfarandi breytingar. $\Delta S°$

(a) $SnCl_4(l) \rightarrow SnCl_4(g)$

(b) $CS_2(g) \rightarrow CS_2(l)$

(c) $Cu(s) \rightarrow Cu(g)$

(d) $H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$

(e) $2\,H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,H_2O(l)$

(f) $2\,HCl(g) + Pb(s) \rightarrow PbCl_2(s) + H_2(g)$

(g) $Zn(s) + CuSO_4(s) \rightarrow Cu(s) + ZnSO_4(s)$

22. Ákvarðaðu óreiðubreytinguna við bruna á fljótandi etanóli, C_2H_5OH, við staðalaðstæður þar sem myndast koltvíoxíðgas og fljótandi vatn.

23. Ákvarðaðu óreiðubreytinguna við bruna á própangasi, C_3H_8, við staðalaðstæður þar sem myndast koltvíoxíðgas og vatn.

24. „Termít“-hvörf hafa verið notuð til að sjóða saman málmhluti, svo sem járnbrautarteina, og við málmvinnslu. Eitt slíkt termíthvarf er $Fe_2O_3(s) + 2Al(s) \longrightarrow Al_2O_3(s) + 2Fe(s)$. Er hvarfið sjálfgengt við stofuhita og staðalaðstæður? Meðan á hvarfinu stendur dregur umhverfið í sig 851,8 kJ/mól af varma. $Fe_2O_3(s) + 2\,Al(s) \rightarrow Al_2O_3(s) + 2\,Fe(s)$.

25. Notaðu viðeigandi gildi fyrir S° sem talin eru upp í viðauka G til að reikna ΔS° 298 fyrir eftirfarandi breytingar:

$$S°$$

$$\Delta S°_{298}$$

(a) $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightarrow 2\,NH_3(g)$

(b) $N_2(g) + \frac{5}{2}O_2(g) \rightarrow N_2O_5(g)$

26. Út frá eftirfarandi upplýsingum skaltu ákvarða ΔS° fyrir eftirfarandi: $\Delta S°$

$$N(g) + O(g) \rightarrow NO(g) \quad \Delta S° = ?$$

$$N_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,NO(g) \quad \Delta S° = 24.8\ \text{J/K}$$

$$N_2(g) \rightarrow 2\,N(g) \quad \Delta S° = 115.0\ \text{J/K}$$

$$O_2(g) \rightarrow 2\,O(g) \quad \Delta S° = 117.0\ \text{J/K}$$

27. Með því að reikna ΔSuniv við hvort hitastig skaltu ákvarða hvort bráðnun 1 móls af NaCl(s) sé sjálfgeng við 500 °C og við 700 °C.

$$S^\circ_{\mathrm{NaCl}(s)} = 72.11 \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol \cdot K}} \quad S^\circ_{\mathrm{NaCl}(l)} = 95.06 \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol \cdot K}} \quad \Delta H^\circ_{\mathrm{fusion}} = 27.95 \text{ kJ/mol}$$

Hvaða forsendur eru gefnar um varmafræðilegu upplýsingarnar (gildi fyrir óreiðu og vermi) sem notaðar eru til að leysa þetta dæmi?

28. Notaðu gögn um staðalóreiðu í viðauka G til að ákvarða óreiðubreytinguna fyrir hvert af eftirfarandi hvörfum. Öll ferlin eiga sér stað við staðalaðstæður og 25 °C.

(a) $\mathrm{MnO_2}(s) \rightarrow \mathrm{Mn}(s) + \mathrm{O_2}(g)$

(b) $\mathrm{H_2}(g) + \mathrm{Br_2}(l) \rightarrow 2\mathrm{HBr}(g)$

(c) $\mathrm{Cu}(s) + \mathrm{S}(g) \rightarrow \mathrm{CuS}(s)$

(d) $2\mathrm{LiOH}(s) + \mathrm{CO_2}(g) \rightarrow \mathrm{Li_2\ CO_3}(s) + \mathrm{H_2O}(g)$

(e) $\mathrm{CH_4}(g) + \mathrm{O_2}(g) \rightarrow \mathrm{C}(s, \mathrm{graphite}) + 2\mathrm{H_2O}(g)$

(f) $\mathrm{CS_2}(g) + 3\mathrm{Cl_2}(g) \rightarrow \mathrm{CCl_4}(g) + \mathrm{S_2\ Cl_2}(g)$

29. Notaðu gögn um staðalóreiðu í viðauka G til að ákvarða óreiðubreytinguna fyrir hvert af eftirfarandi hvörfum. Öll ferlin eiga sér stað við staðalaðstæður og 25 °C.

(a) $\mathrm{C}(s, \mathrm{graphite}) + \mathrm{O_2}(g) \rightarrow \mathrm{CO_2}(g)$

(b) $\mathrm{O_2}(g) + \mathrm{N_2}(g) \rightarrow 2\mathrm{NO}(g)$

(c) $2\mathrm{Cu}(s) + \mathrm{S}(g) \rightarrow \mathrm{Cu_2S}(s)$

(d) $\mathrm{CaO}(s) + \mathrm{H_2O}(l) \rightarrow \mathrm{Ca(OH)_2}(s)$

(e) $\mathrm{Fe_2\ O_3}(s) + 3\mathrm{CO}(g) \rightarrow 2\mathrm{Fe}(s) + 3\mathrm{CO_2}(g)$

(f) $\mathrm{CaSO_4 \cdot 2H_2O}(s) \rightarrow \mathrm{CaSO_4}(s) + 2\mathrm{H_2O}(g)$

16.4 Fríorka

30. Hver er munurinn á ΔS og ΔS° fyrir efnabreytingu?

31. Efnahvarf hefur ΔH° = 100 kJ/mól og ΔS° = 250 J/mól^{-1} K^{-1}. Er efnahvarfið sjálfgengt við stofuhita? Ef ekki, við hvaða hitastigsskilyrði verður það sjálfgengt?

$$\Delta H^\circ$$

$$\Delta S^\circ = 250 \text{ J/mol} \cdot \mathrm{K}.$$

32. Útskýrðu hvað gerist þegar efnahvarf hefst með ΔG < 0 (neikvætt) og nær þeim punkti þar sem ΔG = 0.

33. Notaðu gögn um staðalfríorku myndunar í viðauka G til að ákvarða breytingu á fríorku fyrir hvert eftirfarandi efnahvarf, sem framkvæmd eru við staðalaðstæður og 25 °C. Tilgreindu hvort hvert þeirra er sjálfgengt eða ósjálfgengt við þessi skilyrði.

(a) $\mathrm{MnO_2}(s) \rightarrow \mathrm{Mn}(s) + \mathrm{O_2}(g)$

(b) $\mathrm{H_2}(g) + \mathrm{Br_2}(l) \rightarrow 2\mathrm{HBr}(g)$

(c) $\mathrm{Cu}(s)+\mathrm{S}(g) \rightarrow \mathrm{CuS}(s)$

(d) $2\mathrm{LiOH}(s)+\mathrm{CO}_2(g) \rightarrow \mathrm{Li}_2\ \mathrm{CO}_3(s)+\mathrm{H}_2\mathrm{O}(g)$

(e) $\mathrm{CH}_4(g)+\mathrm{O}_2(g) \rightarrow \mathrm{C}(s, \text{graphite})+2\mathrm{H}_2\mathrm{O}(g)$

(f) $\mathrm{CS}_2(g)+3\mathrm{Cl}_2(g) \rightarrow \mathrm{CCl}_4(g)+\mathrm{S}_2\ \mathrm{Cl}_2(g)$

34. Notaðu gögn um staðalfríorku í viðauka G til að ákvarða breytingu á fríorku fyrir hvert eftirfarandi efnahvarf, sem framkvæmd eru við staðalaðstæður og 25 °C. Tilgreindu hvort hvert þeirra er sjálfgengt eða ósjálfgengt við þessi skilyrði.

(a) $\mathrm{C}(s, \text{ graphite})+\mathrm{O}_2(g) \rightarrow \mathrm{CO}_2(g)$

(b) $\mathrm{O}_2(g)+\mathrm{N}_2(g) \rightarrow 2\mathrm{NO}(g)$

(c) $2\mathrm{Cu}(s)+\mathrm{S}(g) \rightarrow \mathrm{Cu}_2\mathrm{S}(s)$

(d) $\mathrm{CaO}(s)+\mathrm{H}_2\mathrm{O}(l) \rightarrow \mathrm{Ca}(\mathrm{OH})_2(s)$

(e) $\mathrm{Fe}_2\ \mathrm{O}_3(s)+3\mathrm{CO}(g) \rightarrow 2\mathrm{Fe}(s)+3\mathrm{CO}_2(g)$

(f) $\mathrm{CaSO}_4 \cdot 2\mathrm{H}_2\mathrm{O}(s) \rightarrow \mathrm{CaSO}_4(s)+2\mathrm{H}_2\mathrm{O}(g)$

35. Given:

$$\mathrm{P}_4(s)+5\mathrm{O}_2(g) \rightarrow \mathrm{P}_4\ \mathrm{O}_{10}(s)\ \Delta G^\circ = -2697.0 \text{ kJ/mol}$$

$$2\mathrm{H}_2(g)+\mathrm{O}_2(g) \rightarrow 2\mathrm{H}_2\mathrm{O}(g)\ \Delta G^\circ = -457.18 \text{ kJ/mol}$$

$$6\mathrm{H}_2\mathrm{O}(g)+\mathrm{P}_4\ \mathrm{O}_{10}(s) \rightarrow 4\mathrm{H}_3\ \mathrm{PO}_4(l)\ \Delta G^\circ = -428.66 \text{ kJ/mol}$$

(a) Ákvarðaðu staðalfríorku myndunar, ΔG_f°, fyrir fosfórsýru. ΔG_f°,

(b) Hvernig er útreiknuð niðurstaða þín í samanburði við gildið í viðauka G? Útskýrðu.

36. Er myndun ósons (O3(g)) úr súrefni (O2(g)) sjálfgeng við stofuhita undir staðalaðstæðum?

37. Skoðaðu sundrun rauðs kvikasilfur(II)oxíðs við staðalaðstæður. 2HgO (s, red) ⟶ 2Hg (l) + O2(g)

$2\mathrm{HgO}(s, \mathrm{red}) \rightarrow 2\mathrm{Hg}(l)+\mathrm{O}_2(g)$

(a) Er sundrunin sjálfgeng við staðalaðstæður?

(b) Yfir hvaða hitastigi verður efnahvarfið sjálfgengt?

38. Meðal annars ætti kjörið eldsneyti fyrir stýriflaugar geimfars að sundrast í sjálfgengu útvermu hvarfi þegar það kemst í snertingu við viðeigandi hvata. Mettu eftirfarandi efni við staðalaðstæður sem mögulegt eldsneyti.

(a) Ammonia: $2\mathrm{NH}_3(g) \rightarrow \mathrm{N}_2(g)+3\mathrm{H}_2(g)$

(b) Diborane: $\mathrm{B}_2\ \mathrm{H}_6(g) \rightarrow 2\mathrm{B}(g)+3\mathrm{H}_2(g)$

(c) Hydrazine: $\mathrm{N}_2\ \mathrm{H}_4(g) \rightarrow \mathrm{N}_2(g)+2\mathrm{H}_2(g)$

(d) Hydrogen peroxide: $\mathrm{H_2\ O_2}(l) \rightarrow \mathrm{H_2O}(g) + \frac{1}{2}\mathrm{O_2}(g)$

39. Reiknaðu ΔG° fyrir hvert eftirfarandi hvarf út frá jafnvægisfastanum við uppgefið hitastig.

(a)

$$\mathrm{N_2}(g) + \mathrm{O_2}(g) \rightarrow 2\mathrm{NO}(g)\ \mathrm{T} = 2000\,^\circ\mathrm{C}\ K_p = 4.1 \times 10^{-4}$$

(b)

$$\mathrm{H_2}(g) + \mathrm{I_2}(g) \rightarrow 2\mathrm{HI}(g)\ \mathrm{T} = 400\,^\circ\mathrm{C}\ K_p = 50.0$$

(c)

$$\mathrm{CO_2}(g) + \mathrm{H_2}(g) \rightarrow \mathrm{CO}(g) + \mathrm{H_2O}(g)\ \mathrm{T} = 980\,^\circ\mathrm{C}\ K_p = 1.67$$

(d)

$$\mathrm{CaCO_3}(s) \rightarrow \mathrm{CaO}(s) + \mathrm{CO_2}(g)\ \mathrm{T} = 900\,^\circ\mathrm{C}\ K_p = 1.04$$

(e)

$$\mathrm{HF}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \rightarrow \mathrm{H_3\ O^+}(aq) + \mathrm{F^-}(aq)\ \mathrm{T} = 25\,^\circ\mathrm{C}\ K_a = 7.2 \times 10^{-4}$$

(f)

$$\mathrm{AgBr}(s) \rightarrow \mathrm{Ag^+}(aq) + \mathrm{Br^-}(aq)\ \mathrm{T} = 25\,^\circ\mathrm{C}\ K_{sp} = 3.3 \times 10^{-13}$$

40. Reiknaðu ΔG° fyrir hvert eftirfarandi hvarf út frá jafnvægisfastanum við uppgefið hitastig.

(a)

$$\mathrm{Cl_2}(g) + \mathrm{Br_2}(g) \rightarrow 2\mathrm{BrCl}(g)\ \mathrm{T} = 25\,^\circ\mathrm{C}\ K_p = 4.7 \times 10^{-2}$$

(b)

$$2\mathrm{SO_2}(g) + \mathrm{O_2}(g) \rightleftharpoons 2\mathrm{SO_3}(g)\ \mathrm{T} = 500\,^\circ\mathrm{C}\ K_p = 48.2$$

(c) $\mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{H_2O}(g)\ \mathrm{T} = 60\,^\circ\mathrm{C}\ K_p = 0.196$

(d)

$$\mathrm{CoO}(s) + \mathrm{CO}(g) \rightleftharpoons \mathrm{Co}(s) + \mathrm{CO_2}(g)\ \mathrm{T} = 550\,^\circ\mathrm{C}\ K_p = 4.90 \times 10^{2}$$

(e)

$$\mathrm{CH_3\ NH_2}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \rightarrow \mathrm{CH_3\ NH_3\ ^+}(aq) + \mathrm{OH^-}(aq)\ \mathrm{T} = 25\,^\circ\mathrm{C}\ K_b = 4.4 \times 10^{-4}$$

(f)

$$\mathrm{PbI_2}(s) \rightarrow \mathrm{Pb^{2+}}(aq) + 2\mathrm{I^-}(aq)\ \mathrm{T} = 25\,^\circ\mathrm{C}\ K_{sp} = 8.7 \times 10^{-9}$$

41. Reiknaðu jafnvægisfastann við 25 °C fyrir hvert eftirfarandi hvarf út frá uppgefnu gildi á ΔG°.

(a) $O_2(g) + 2F_2(g) \rightarrow 2OF_2(g) \Delta G^{\circ} = -9.2 \text{ kJ}$

(b) $I_2(s) + Br_2(l) \rightarrow 2IBr(g) \Delta G^{\circ} = 7.3 \text{ kJ}$

(c)

$$2LiOH(s) + CO_2(g) \rightarrow Li_2\ CO_3(s) + H_2O(g) \Delta G^{\circ} = -79 \text{ kJ}$$

(d) $N_2\ O_3(g) \rightarrow NO(g) + NO_2(g) \Delta G^{\circ} = -1.6 \text{ kJ}$

(e) $SnCl_4(l) \rightarrow SnCl_4(l) \Delta G^{\circ} = 8.0 \text{ kJ}$

42. Reiknaðu jafnvægisfastann við 25 °C fyrir hvert eftirfarandi hvarf út frá uppgefnu gildi á ΔG°.

(a)

$$I_2(s) + Cl_2(g) \rightarrow 2ICl(g) \Delta G^{\circ} = -10.88 \text{ kJ}$$

(b) $H_2(g) + I_2(s) \rightarrow 2HI(g) \Delta G^{\circ} = 3.4 \text{ kJ}$

(c)

$$CS_2(g) + 3Cl_2(g) \rightarrow CCl_4(g) + S_2\ Cl_2(g) \Delta G^{\circ} = -39 \text{ kJ}$$

(d)

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2SO_3(g) \Delta G^{\circ} = -141.82 \text{ kJ}$$

(e) $CS_2(g) \rightarrow CS_2(l) \Delta G^{\circ} = -1.88 \text{ kJ}$

43. Reiknaðu jafnvægisfastann við uppgefið hitastig.

(a) $O_2(g) + 2F_2(g) \rightarrow 2F_2O(g) (T = 100\,^{\circ}C)$

(b) $I_2(s) + Br_2(l) \rightarrow 2IBr(g) (T = 0.0\,^{\circ}C)$

(c)

$$2LiOH(s) + CO_2(g) \rightarrow Li_2\ CO_3(s) + H_2O(g) (T = 575\,^{\circ}C)$$

(d) $N_2\ O_3(g) \rightarrow NO(g) + NO_2(g) (T = -10.0\,^{\circ}C)$

(e) $SnCl_4(l) \rightarrow SnCl_4(g) (T = 200\,^{\circ}C)$

44. Reiknaðu jafnvægisfastann við uppgefið hitastig.

(a) $I_2(s) + Cl_2(g) \rightarrow 2ICl(g) (T = 100\,^{\circ}C)$

(b) $H_2(g) + I_2(s) \rightarrow 2HI(g) (T = 0.0\,^{\circ}C)$

(c)

$$CS_2(g) + 3Cl_2(g) \rightarrow CCl_4(g) + S_2\ Cl_2(g) (T = 125\,^{\circ}C)$$

(d) $2SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2SO_3(g) (T = 675\,^{\circ}C)$

(e) $CS_2(g) \rightarrow CS_2(l) (T = 90\,^\circ C)$

45. Consider the following reaction at 298 K:
$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)\ K_P = 0.142$

Hver er staðalbreyting fríorku við þetta hitastig? Lýstu því hvað gerist í upphafskerfinu, þar sem hvarfefni og myndefni eru við staðalaðstæður, þegar það nálgast jafnvægi.

46. Ákvarðaðu eðlilegt suðumark (í kelvin) díklórmetans, CH_2Cl_2. Finndu raunverulegt suðumark á netinu eða í annarri heimild og reiknaðu prósentuskekkju hitastigsins. Útskýrðu muninn á þessum tveimur gildum, ef einhver er.

47. Við hvaða aðstæður er $N_2O_3(g) \longrightarrow NO(g) + NO_2(g)$ sjálfgengt?
$N_2O_3(g) \rightarrow NO(g) + NO_2(g)$

48. Við stofuhita er jafnvægisfastinn (K_w) fyrir sjálfsjónun vatns $1{,}00 \times 10^{-14}$. Notaðu þessar upplýsingar til að reikna staðalbreytingu fríorku fyrir hvarf vetnisjónar við hýdroxíðjón í vatnslausn til að mynda vatn. (Vísbending: Hvarfið er öfugt við sjálfsjónunarhvarfið.)×

49. Brennisteinsvetni er mengunarvaldur sem finnst í jarðgasi. Eftir að það hefur verið fjarlægt er því breytt í brennistein með hvarfinu $2H_2S(g) + SO_2(g) \rightleftharpoons 3/8S_8(s, \text{tígullaga}) + 2H_2O(l)$. Hver er jafnvægisfastinn fyrir þetta hvarf? Er hvarfið innvermið eða útvermið?

$$2H_2S(g) + SO_2(g) \rightleftharpoons \frac{3}{8}S_8(s, \text{rhombic}) + 2H_2O(l).$$

50. Skoðaðu sundrun $CaCO_3(s)$ í $CaO(s)$ og $CO_2(g)$. Hver er hlutþrýstingur CO_2 við jafnvægi við stofuhita?

51. Á rannsóknarstofunni sleppa vetnisklóríð ($HCl(g)$) og ammoníak ($NH_3(g)$) oft úr flöskum með lausnum sínum og hvörfast til að mynda ammoníumklóríð ($NH_4Cl(s)$), hvítu skánina sem oft sést á glerbúnaði. Að því gefnu að fjöldi móla af hvorri lofttegund sem sleppur út í herbergið sé sá sami, hver er hámarkshlutþrýstingur HCl og NH_3 á rannsóknarstofunni við stofuhita? (Vísbending: Hlutþrýstingurinn verður jafn og er í hámarki við jafnvægi.)

52. Bensen er hægt að framleiða úr asetýleni. $3C_2H_2(g) \rightleftharpoons C_6H_6(g)$. Ákvarðaðu jafnvægisfastann við 25 °C og við 850 °C. Er hvarfið sjálfgengt við annað hvort þessara hitastiga? Hvers vegna finnst ekki allt asetýlen sem bensen? $3C_2H_2(g) \rightleftharpoons C_6H_6(g)$.

53. Koldíoxíð sundrast í CO og O_2 við háan hita. Hver er hlutþrýstingur súrefnis við jafnvægi í sýni við 1000 °C þar sem upphafsþrýstingur CO_2 var 1,15 atm?

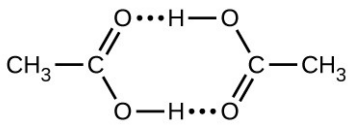
54. Koltetraklóríð, mikilvægur iðnaðarleysir, er framleitt með klórun metans við 850 K.
$CH_4(g) + 4Cl_2(g) \longrightarrow CCl_4(g) + 4HCl(g)$
$CH_4(g) + 4Cl_2(g) \rightarrow CCl_4(g) + 4HCl(g)$

Hver er jafnvægisfastinn fyrir hvarfið við 850 K? Þyrfti að hita eða kæla hvarfílátið til að halda hitastigi hvarfsins stöðugu?

55. Edikssýra, CH_3CO_2H, getur myndað tvíliðu, $(CH_3CO_2H)_2$, í gasfasa. $2CH_3CO_2H\,(g) \longrightarrow (CH_3CO_2H)_2\,(g)$

$$2CH_3CO_2H(g) \rightarrow (CH_3CO_2H)_2(g)$$

Tvíliðunni er haldið saman af tveimur vetnistengjum með heildarstyrkinn 66,5 kJ á mól af tvíliðu.



Við 25 °C er jafnvægisfastinn fyrir tvíliðunina $1{,}3 \times 10^3$ (þrýstingur í atm). Hvert er ΔS° fyrir efnahvarfið?×

56. Ákvarðaðu ΔG° fyrir eftirfarandi hvörf.

(a) Antímonpentaklóríð sundrast við 448 °C. Efnahvarfið er: $SbCl_5(g) \longrightarrow SbCl_3(g) + Cl_2(g)$

$$SbCl_5(g) \rightarrow SbCl_3(g) + Cl_2(g)$$

Jafnvægisblanda í 5,00 L kólfi við 448 °C inniheldur 3,85 g af $SbCl_5$, 9,14 g af $SbCl_3$ og 2,84 g af Cl_2.

(b) Klórsameindir klofna samkvæmt þessu efnahvarfi: $Cl_2(g) \longrightarrow 2Cl(g)$

$$Cl_2(g) \rightarrow 2\,Cl(g)$$

1,00% af Cl_2-sameindum klofna við 975 K og 1,00 atm þrýsting.

57. Gefið er að ΔG_f° fyrir Pb^{2+} (aq) og Cl^- (aq) er −24,3 kJ/mól og −131,2 kJ/mól í sömu röð. Ákvarðaðu leysnimargfeldið, K_sp, fyrir $PbCl_2$(s).ΔG_f°

58. Ákvarðaðu staðalbreytingu fríorku, ΔG_f°, fyrir myndun S^{2-} (aq) þegar gefið er að ΔG_f° fyrir Ag^+ (aq) og Ag_2S(s) eru 77,1 kJ/mól og −39,5 kJ/mól í sömu röð, og leysnimargfeldið fyrir Ag_2S(s) er 8×10^{-51}.

$$\Delta G_f^\circ,$$

$$\Delta G_f^\circ$$

×

59. Ákvarðaðu staðalbreytingu vermis, breytingu óreiðu og breytingu fríorku fyrir umbreytingu demants í grafít. Ræddu hvort umbreytingin sé sjálfgeng með tilliti til breytinga á vermi og óreiðu. Útskýrðu hvers vegna það sést ekki að demantur breytist sjálfgengt í grafít.

60. Uppgufun eins móls af vatni við 298 K hefur staðalbreytingu fríorku upp á 8,58 kJ.
$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$ $\Delta G° = 8{,}58$ kJ
$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$ $\Delta G° = 8.58$ kJ

(a) Er uppgufun vatns við staðalaðstæður varmafræðinnar sjálfgeng?

(b) Ákvarðaðu jafnvægisfastann, K_p, fyrir þetta eðlisfræðilega ferli.

(c) Ákvarðaðu, með því að reikna ΔG, hvort uppgufun vatns við 298 K sé sjálfgeng þegar hlutþrýstingur vatns, P_H2O, er 0,011 atm. P_{H_2O},

(d) Ef uppgufun vatns væri alltaf ósjálfgeng við stofuhita myndi blautur þvottur aldrei þorna þegar hann er settur út. Til þess að þvottur þorni, hvert verður gildi P_H2O í loftinu að vera? P_{H_2O}

61. Í sykurrofi krefst hvarf glúkósa (Glu) til að mynda glúkósa-6-fosfat (G6P) þess að ATP sé til staðar, eins og eftirfarandi jafna lýsir: Glu + ATP ⟶ G6P + ADP $\Delta G° = -17$ kJ
Glu + ATP → G6P + ADP $\Delta G° = -17$ kJ

Í þessu ferli verður ATP að ADP, sem tekið er saman með eftirfarandi jöfnu: ATP ⟶ ADP $\Delta G° = -30$ kJ
ATP → ADP $\Delta G° = -30$ kJ

Ákvarðaðu staðalbreytingu fríorku fyrir eftirfarandi efnahvarf og útskýrðu hvers vegna ATP er nauðsynlegt til að knýja þetta ferli áfram: Glu ⟶ G6P $\Delta G° =$?
Glu → G6P $\Delta G° = ?$

62. Eitt af mikilvægu efnahvörfunum í lífefnafræðilega ferlinu sykurrofi er hvarf glúkósa-6-fosfats (G6P) til að mynda frúktósa-6-fosfat (F6P): G6P ⇌ F6P $\Delta G° = 1{,}7$ kJ
G6P ⇌ F6P $\Delta G° = 1.7$ kJ

(a) Er efnahvarfið sjálfgengt eða ósjálfgengt við staðalaðstæður varmafræðinnar?

(b) Staðalaðstæður varmafræðinnar gera ráð fyrir að styrkur G6P og F6P sé 1 M, en í dæmigerðri frumu eru þeir þó ekki nálægt þessum gildum. Reiknaðu ΔG þegar styrkur G6P og F6P er 120 μM og 28 μM í sömu röð, og ræddu hvort framhvarfið sé sjálfgengt við þessar aðstæður. Gerðu ráð fyrir að hitastigið sé 37 °C.

63. Ákvarðaðu, án þess að framkvæma tölulega útreikninga, hvað af eftirfarandi mun minnka breytingu fríorku fyrir efnahvarfið, það er að segja gera hana minna jákvæða eða meira neikvæða, þegar hitastigið er hækkað. Útskýrðu.

(a) $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$

(b) $HCl(g) + NH_3(g) \rightarrow NH_4Cl(s)$

(c)

$$(NH_4)_2\,Cr_2\,O_7(s) \rightarrow Cr_2\,O_3(s) + 4H_2O(g) + N_2(g)$$

(d) $2Fe(s) + 3O_2(g) \rightarrow Fe_2\,O_3(s)$

64. Þegar ammóníumklóríði er bætt út í vatn og hrært, leysist það upp sjálfgengt og lausnin sem myndast virðist köld viðkomu. Ákvarðaðu, án þess að gera neina útreikninga, formerki ΔG, ΔH og ΔS fyrir þetta ferli og rökstuddu val þitt.

65. Mikilvæg uppspretta kopars er úr kopargrýtinu kopargljáa, sem er form af kopar(I)súlfíði. Þegar það er hitað brotnar Cu_2S niður og myndar kopar og brennistein, eins og eftirfarandi jafna lýsir: $Cu_2S\,(s) \longrightarrow Cu\,(s) + S\,(s)$

$$Cu_2S(s) \rightarrow Cu(s) + S(s)$$

(a) Ákvarðaðu ΔG° fyrir sundrun $Cu_2S(s)$. ΔG°

(b) Hvarf brennisteins við súrefni myndar brennisteinsdíoxíð sem eina myndefnið. Skrifaðu jöfnu sem lýsir þessu hvarfi og ákvarðaðu ΔG° fyrir ferlið. ΔG°

(c) Framleiðsla kopars úr kopargljáa fer fram með því að brenna Cu_2S í lofti til að mynda Cu. Með því að sameina jöfnurnar úr liðum (a) og (b) skaltu skrifa jöfnuna sem lýsir brennslu kopargljáans og útskýra hvers vegna það að tengja þessi hvörf saman gerir framleiðslu koparsins að skilvirkara ferli.

66. Hvað verður um ΔG (verður það neikvæðara eða jákvæðara) í eftirfarandi efnahvörfum þegar hlutþrýstingur súrefnis er aukinn? ΔG

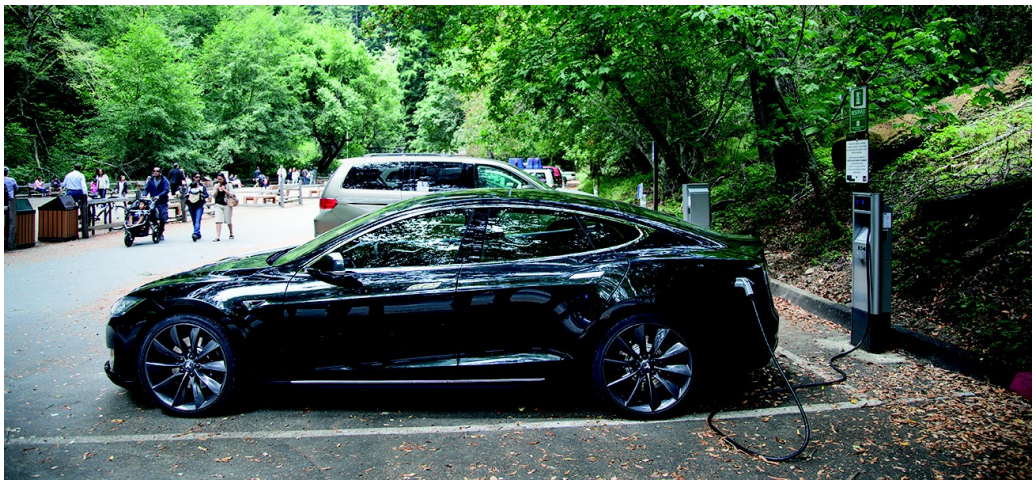
(a) $S(s) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$

(b) $2SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2SO_3(g)$

(c) $HgO(s) \rightarrow Hg(l) + O_2(g)$

17. KAFLI

Rafefnafræði



Mynd 17.1 Rafbílar eru knúnir rafhlöðum, tækjum sem nýta orku sjálfgengra oxunar-afoxunarhvarfa. (heimild: breytt verk eftir Robert Couse-Baker)

Yfirlit kaflans

- 17.1 Upprifjun á oxunar-afoxunarhvörfum
- 17.2 Rafhlöður
- 17.3 Rafskauts- og rafhlöðuspennur
- 17.4 Spenna, frjáls orka og jafnvægi
- 17.5 Rafhlöður og efnarafalar
- 17.6 Tæring
- 17.7 Rafgreining

Inngangur

Í öðrum kafla bókarinnar var fjallað um efnafræði oxunar-afoxunarhvarfa (redox-hvarfa). Þessi mikilvægi flokkur efnahvarfa skilgreinist af breytingum á oxunarstigum eins eða fleiri

frumefna í hvarfefnum og nær meðal annars til hvarfa þar sem rafeindir flytjast milli efnategunda. Um aldamótin 1800 fóru efnafræðingar að kanna leiðir til að flytja þessar rafeindir óbeint um ytri rafrás í stað þess að hvarfefnin væru í beinni snertingu. Á þeim tveimur öldum sem síðan eru liðnar hefur rafefnafræði þróast og veitt mikilvæga innsýn í grundvallaratriði oxunar-afoxunarefnafræði. Hún hefur einnig skilað fjölbreyttri tækni, allt frá málmvinnsluferlum á iðnaðarkvarða til öflugra, endurhlaðanlegra rafhlaðna fyrir rafbíla (mynd 17.1). Í þessum kafla verður fjallað um grunnhugtök rafefnafræðinnar.

17.1 Upprifjun á oxunar-afoxunarhvörfum

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- lýsa einkennum oxunar-afoxunarefnafræði
- greina oxara og afoxara í oxunar-afoxunarhvarfi
- stilla efnajöfnur fyrir oxunar-afoxunarhvörf með hálfhvarfaaðferðinni

Þar sem hvörf sem fela í sér rafeindaflutning eru mikilvæg í rafefnafræði er hér stutt upprifjun á oxunar-afoxunarefnafræði. Hún tekur saman og dýpkar efni úr fyrri kafla (sjá kafla um efnamagnfræði hvarfa). Lesendum sem vilja frekari upprifjun er bent á kaflann um efnamagnfræði hvarfa.

Oxunartölur

Samkvæmt skilgreiningu er oxunar-afoxunarhvarf hvarf þar sem oxunartala (eða oxunarstig) eins eða fleiri frumefna breytist. Oxunartala frumefnis í efnasambandi er í raun mat á því hvernig rafeindaumhverfi atóma þess er frábrugðið rafeindaumhverfi atóma hreina frumefnisins. Samkvæmt þessari lýsingu er oxunartala atóms í frumefni núll. Fyrir atóm í efnasambandi er oxunartalan jöfn þeirri hleðslu sem atómið hefði ef efnasambandið væri jónaefni. Af þessum reglum leiðir að summa oxunartalna allra atóma í sameind er jöfn hleðslu sameindarinnar. Til að skýra þetta kerfi verða tekin dæmi úr tveimur flokkum efnasambanda, jónaefnum og samgildum efnum.

Einföld jónasambönd eru einföldustu dæmin til að skýra þetta kerfi, þar sem oxunartölur frumefnanna eru samkvæmt skilgreiningu tölulega jafngildar jónahleðslunum. Natríumklóríð, NaCl, samanstendur af Na^+-katjónum og Cl^--anjónum, og því eru oxunartölur fyrir natríum og klór +1 og −1, í þessari röð. Kalsíumflúoríð, CaF_2, samanstendur af Ca^{2+}-katjónum og F^--anjónum, og því eru oxunartölur fyrir kalsíum og flúor +2 og −1, í þessari röð.

Samgild efnasambönd krefjast flóknari notkunar á þessu kerfi. Vatn er samgilt efnasamband þar sem hver sameind samanstendur af tveimur H-atómum sem tengjast hvort í sínu lagi miðlægu O-atómi með skautuðum samgildum O–H tengjum. Rafeindirnar sem mynda O–H tengin dragast sterkar að rafneikvæðara O-atóminu og því fær það neikvæða hluthleðslu í vatnssameindinni (miðað við O-atóm í hreinu súrefni). Þar af leiðandi hafa H-

atómin í vatnssameindinni jákvæða hluthleðslu miðað við H-atóm í hreinu vetni. Summa neikvæðra og jákvæðra hluthleðslna fyrir hverja vatnssameind er núll og vatnssameindin er hlutlaus.

Ímyndum okkur að skautun sameiginlegu rafeindanna í O–H tengjum vatns væri 100% fullkomin - niðurstaðan yrði flutningur rafeinda frá H til O, og vatn væri jónasamband sem samanstæði af O^{2-}-anjónum og H^{+}-katjónum. Því eru oxunartölur fyrir súrefni og vetni í vatni −2 og +1, í þessari röð. Ef sömu rökfræði er beitt á koltetraklóríð, CCl_4, fást oxunartölurnar +4 fyrir kolefni og −1 fyrir klór. Í nítratjóninni, NO_3^-, er oxunartala köfnunarefnis +5 og súrefnis −2, sem samanlagt jafngildir 1− hleðslu jónarinnar: NO_3^-

$$(1\,\text{N atom})\left(\frac{+5}{\text{N atom}}\right)+(3\,\text{O atoms})\left(\frac{-2}{\text{O atom}}\right)=+5+-6=-1$$

Að stilla oxunar-afoxunarjöfnur

Óstillta jafnan hér að neðan lýsir sundrun bráðins natríumklóríðs:

$$\text{NaCl}(l)\rightarrow \text{Na}(l)+\text{Cl}_2(g)\,unbalanced$$

Þetta efnahvarf uppfyllir skilyrði fyrir flokkun sem oxunar-afoxunarhvarf, þar sem oxunartala Na lækkar úr +1 í 0 (það afoxast) og oxunartala Cl hækkar úr −1 í 0 (það oxast). Auðvelt er að stilla jöfnuna í þessu tilfelli með því að skoða hana, en hún krefst hlutfallsstuðlanna 2 fyrir NaCl og Na:

$$2\text{NaCl}(l)\rightarrow 2\,\text{Na}(l)+\text{Cl}_2(g)\,balanced$$

Oxunar-afoxunarhvörf sem eiga sér stað í vatnslausnum eru algeng í rafefnafræði, og mörg þeirra fela í sér vatn eða einkennandi jónir þess, H^{+}(aq) og OH^{-}(aq), sem hvarfefni eða myndefni. Í þessum tilfellum getur verið mjög erfitt að stilla jöfnur sem lýsa oxunar-afoxunarhvarfinu með því einu að skoða þær, og þá er gagnlegt að nota kerfisbundna nálgun sem kallast hálfhvarfaaðferðin. Þessi nálgun felur í sér eftirfarandi skref:

1. Skrifaðu beinagrindarjöfnur fyrir oxunar- og afoxunarhálfhvörfin.
2. Stilltu hvert hálfhvarf fyrir öll frumefni nema H og O.
3. Stilltu hvert hálfhvarf fyrir O með því að bæta við H_2O.
4. Stilltu H í hvoru hálfhvarfi fyrir sig með því að bæta við H^{+}.
5. Jafnaðu hleðslu í hvoru hálfhvarfi fyrir sig með því að bæta við rafeindum.
6. Ef þörf krefur skal margfalda annað eða bæði hálfhvörfin þannig að fjöldi rafeinda sem eyðist í öðru sé jafn þeim fjölda sem myndast í hinu.
7. Leggið hálfhvörfin tvö saman og einfaldið.
8. Ef hvarfið fer fram í basískri lausn skal bæta OH^{-}-jónum við jöfnuna sem fékkst í skrefi 7 til að hlutleysa H^{+}-jónirnar (bætið jafn mörgum beggja vegna jöfnunnar) og einfalda.

Dæmin hér að neðan sýna hvernig þessari aðferð er beitt til að stilla jöfnur fyrir oxunar-afoxunarhvörf í vatnslausn.

DÆMI 17.1

Stilling jafna fyrir oxunar-afoxunarhvörf í súrum lausnum

Skrifið stillta jöfnu sem sýnir hvarf milli fasts kopars og saltpéturssýru sem myndar kopar(II) jónir í vatnslausn og köfnunarefnismónoxíðgas.

Lausn

Ef farið er eftir skrefum hálfhvarfsaðferðarinnar:

1. *Skrifaðu beinagrindarjöfnur fyrir oxunar- og afoxunarhálfhvörfin.*

$$\text{oxidation: } \mathrm{Cu}(s) \rightarrow \mathrm{Cu}^{2+}(aq)$$

$$\text{reduction: } \mathrm{HNO_3}(aq) \rightarrow \mathrm{NO}(g)$$

2. *Stilltu hvert hálfhvarf fyrir öll frumefni nema H og O.*

$$\text{oxidation: } \mathrm{Cu}(s) \rightarrow \mathrm{Cu}^{2+}(aq)$$

$$\text{reduction: } \mathrm{HNO_3}(aq) \rightarrow \mathrm{NO}(g)$$

3. *Stilltu hvert hálfhvarf fyrir O með því að bæta við H_2O.*

$$\text{oxidation: } \mathrm{Cu}(s) \rightarrow \mathrm{Cu}^{2+}(aq)$$

$$\text{reduction: } \mathrm{HNO_3}(aq) \rightarrow \mathrm{NO}(g) + 2\mathrm{H_2O}(l)$$

4. *Stilltu H í hvoru hálfhvarfi fyrir sig með því að bæta við H^+.*

$$\text{oxidation: } \mathrm{Cu}(s) \rightarrow \mathrm{Cu}^{2+}(aq)$$

$$\text{reduction: } 3\mathrm{H}^+(aq) + \mathrm{HNO_3}(aq) \rightarrow \mathrm{NO}(g) + 2\mathrm{H_2O}(l)$$

5. *Jafnaðu hleðslu í hvoru hálfhvarfi fyrir sig með því að bæta við rafeindum.*

$$\text{oxidation: } \mathrm{Cu}(s) \rightarrow \mathrm{Cu}^{2+}(aq) + 2\mathrm{e}^-$$

$$\text{reduction: } 3\mathrm{e}^- + 3\,\mathrm{H}^+(aq) + \mathrm{HNO_3}(aq) \rightarrow \mathrm{NO}(g) + 2\mathrm{H_2O}(l)$$

6. *Ef þörf krefur skal margfalda annað eða bæði hálfhvörfin þannig að fjöldi rafeinda sem eyðist í öðru sé jafn þeim fjölda sem myndast í hinu.*

$$\text{oxidation } (\times 3): 3\,Cu(s) \rightarrow 3\,Cu^{2+}(aq) + 6\,2e^-$$

$$\text{reduction } (\times 2): 6\,3e^- + 6\,3H^+(aq) + 2\,HNO_3(aq) \rightarrow 2\,NO(g) + 4\,2H_2O(l)$$

7. *Leggið hálfhvörfin tvö saman og einfaldið.*

$$3\,Cu(s) + 6\,e^- + 6\,H^+(aq) + 2\,HNO_3(aq) \rightarrow 3\,Cu^{2+}(aq) + 6\,e^- + 2\,NO(g) + 4\,H_2O(l)$$

$$3\,Cu(s) + 6\,H^+(aq) + 2\,HNO_3(aq) \rightarrow 3\,Cu^{2+}(aq) + 2\,NO(g) + 4\,H_2O(l)$$

8. *Ef hvarfið fer fram í basískri lausn skal bæta OH^--jónum við jöfnuna sem fékkst í skrefi 7 til að hlutleysa H^+-jónirnar (bætið jafn mörgum beggja vegna jöfnunnar) og einfalda.*

Jafnan fyrir hvarfið í súrri lausn er þá

$$3\,Cu(s) + 6\,H^+(aq) + 2\,HNO_3(aq) \rightarrow 3\,Cu^{2+}(aq) + 2\,NO(g) + 4\,H_2O(l)$$

Prófaðu þig

Hvarfið hér að ofan á sér stað þegar notuð er tiltölulega þynnt saltpéturssýra. Ef notuð er sterk saltpéturssýra myndast köfnunarefnisdíoxíð í stað köfnunarefnismónoxíðs. Skrifaðu stillta jöfnu fyrir þetta hvarf.

SVAR:

$$Cu(s) + 2\,H^+(aq) + 2\,HNO_3(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\,NO_2(g) + 2\,H_2O(l)$$

DÆMI 17.2

Að stilla jöfnur fyrir oxunar-afoxunarhvörf í basískum lausnum

Skrifaðu stillta jöfnu sem sýnir hvarf milli vatnslausnar af permanganatjón, MnO_4^-, og fast króm(III)hýdroxíð, $Cr(OH)_3$, sem gefur fast mangan(IV)oxíð, MnO_2, og vatnsleysta krómatsjón, CrO_4^{2-}. Hvarfið á sér stað í basískri lausn.

$$MnO_4^-$$

$$CrO_4^{2-}$$

Lausn

Ef farið er eftir skrefum hálfhvarfsaðferðarinnar:

1. *Skrifaðu beinagrindarjöfnur fyrir oxunar- og afoxunarhálfhvörfin.*

$$\text{oxidation: } \mathrm{Cr(OH)_3}(s) \rightarrow \mathrm{CrO_4}^{2-}(aq)$$

$$\text{reduction: } \mathrm{MnO_4}^{-}(aq) \rightarrow \mathrm{MnO_2}(s)$$

2. *Stilltu hvert hálfhvarf fyrir öll frumefni nema H og O.*

$$\text{oxidation: } \mathrm{Cr(OH)_3}(s) \rightarrow \mathrm{CrO_4}^{2-}(aq)$$

$$\text{reduction: } \mathrm{MnO_4}^{-}(aq) \rightarrow \mathrm{MnO_2}(s)$$

3. *Stilltu hvert hálfhvarf fyrir O með því að bæta við H_2O.*

$$\text{oxidation: } \mathrm{H_2O}(l) + \mathrm{Cr(OH)_3}(s) \rightarrow \mathrm{CrO_4}^{2-}(aq)$$

$$\text{reduction: } \mathrm{MnO_4}^{-}(aq) \rightarrow \mathrm{MnO_2}(s) + 2\,\mathrm{H_2O}(l)$$

4. *Stilltu H í hvoru hálfhvarfi fyrir sig með því að bæta við H^+.*

$$\text{oxidation: } \mathrm{H_2O}(l) + \mathrm{Cr(OH)_3}(s) \rightarrow \mathrm{CrO_4}^{2-}(aq) + 5\,\mathrm{H}^{+}(aq)$$

$$\text{reduction: } 4\,\mathrm{H}^{+}(aq) + \mathrm{MnO_4}^{-}(aq) \rightarrow \mathrm{MnO_2}(s) + 2\,\mathrm{H_2O}(l)$$

5. *Jafnaðu hleðslu í hvoru hálfhvarfi fyrir sig með því að bæta við rafeindum.*

$$\text{oxidation: } \mathrm{H_2O}(l) + \mathrm{Cr(OH)_3}(s) \rightarrow \mathrm{CrO_4}^{2-}(aq) + 5\,\mathrm{H}^{+}(aq) + 3\,\mathrm{e}^{-}$$

$$\text{reduction: } 3\,\mathrm{e}^{-} + 4\,\mathrm{H}^{+}(aq) + \mathrm{MnO_4}^{-}(aq) \rightarrow \mathrm{MnO_2}(s) + 2\,\mathrm{H_2O}(l)$$

6. *Ef þörf krefur skal margfalda annað eða bæði hálfhvörfin þannig að fjöldi rafeinda sem eyðist í öðru sé jafn þeim fjölda sem myndast í hinu.*

7. *Leggið hálfhvörfin tvö saman og einfaldið.*

$$\cancel{\mathbf{H_2O}(l)} + \mathrm{Cr(OH)_3}(s) + \cancel{\mathbf{3e^-}} + \cancel{\mathbf{4H^+}(aq)} + \mathrm{MnO_4}^{-}(aq) \longrightarrow \mathrm{CrO_4}^{2-}(aq) + \cancel{\mathbf{5}}\,\mathrm{H}^{+}(aq) + \cancel{\mathbf{3e^-}} + \mathrm{MnO_2}(s) + \mathbf{2}\mathrm{H_2O}(l)$$

$$\mathrm{Cr(OH)_3}(s) + \mathrm{MnO_4}^{-}(aq) \rightarrow \mathrm{CrO_4}^{2-}(aq) + \mathrm{H}^{+}(aq) + \mathrm{MnO_2}(s) + \mathrm{H_2O}(l)$$

8. *Ef hvarfið fer fram í basískri lausn skal bæta OH^--jónum við jöfnuna sem fékkst í skrefi 7 til að hlutleysa H^+-jónirnar (bætið jafn mörgum beggja vegna jöfnunnar) og einfalda.*

$$OH^-(aq) + Cr(OH)_3(s) + MnO_4{}^-(aq) \rightarrow CrO_4{}^{2-}(aq) + H^+(aq) + OH^-(aq) + MnO_2(s) + H_2O(l)$$

$$OH^-(aq) + Cr(OH)_3(s) + MnO_4{}^-(aq) \rightarrow CrO_4{}^{2-}(aq) + MnO_2(s) + 2\,H_2O(l)$$

Prófaðu þig

Einnig má afoxa permanganatjón í vatnslausn með brómíðjón í vatnslausn, Br^-, en myndefni þessa hvarfs eru fast mangan(IV)oxíð og brómatjón í vatnslausn, $BrO_3{}^-$. Skrifaðu stillta efnajöfnu fyrir þetta hvarf sem á sér stað í basískum miðli.

SVAR:

$$H_2O(l) + 2MnO_4{}^-(aq) + Br^-(aq) \rightarrow 2\,MnO_2(s) + BrO_3{}^-(aq) + 2\,OH^-(aq)$$

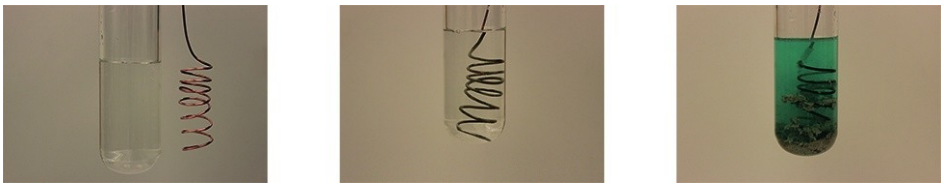
17.2 Galvaníhlöður

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- lýsa hlutverki galvaníhlöðu og hlutum hennar
- nota sellutáknun til að tákna samsetningu og byggingu galvaníhlaðna

Til að sýna sjálfgenga efnabreytingu sýnir mynd 17.2 árangurinn af því að dýfa vöfðum koparvír í vatnslausn af silfurnítrati. Smám saman verður sjónrænt áhrifamikil breyting af sjálfu sér þegar lausnin, sem upphaflega var litlaus, verður æ blárri og slétti koparvírinn þekist gljúpu, gráu föstu efni.



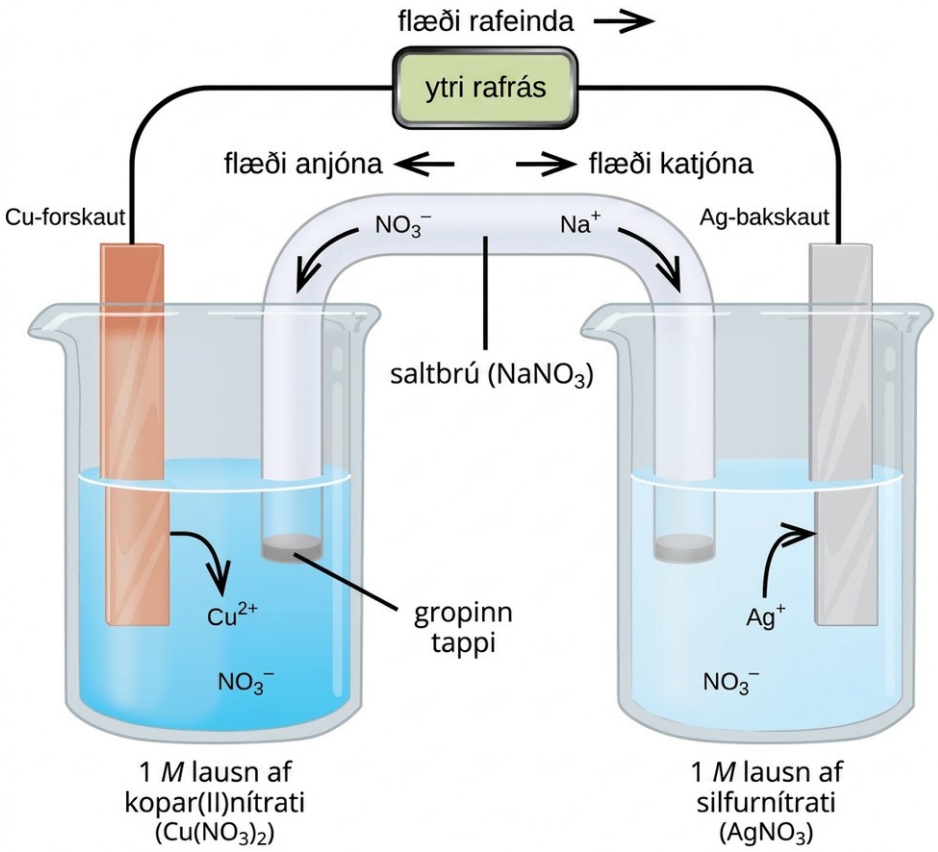
Koparvír og vatnslausn af silfurnítrati (vinstri) eru látin snertast (miðja) og af sjálfu sér fer flutningur rafeinda fram, sem myndar blátt $Cu^{2+}(aq)$ og grátt Ag(s) (hægri).

Þessar athuganir eru í samræmi við (i) oxun á hreinum kopar sem gefur kopar(II) jónir, $Cu^{2+}(aq)$, sem ljá lausninni bláan lit, og (ii) afoxun á silfur(I) jónum sem gefur hreint silfur, sem sest sem dúnkennt fast efni á yfirborð koparvírsins. Þannig á beinn flutningur rafeinda frá koparvírnum til silfurjónanna í lausninni sér stað af sjálfu sér við þessar aðstæður. Samantekt á þessu oxunar-afoxunarkerfi er gefin með þessum jöfnum:

overall reaction:	$\mathrm{Cu}(s) + 2\mathrm{Ag}^{+}(aq) \longrightarrow \mathrm{Cu}^{2+}(aq) + 2\mathrm{Ag}(s)$
oxidation half-reaction:	$\mathrm{Cu}(s) \longrightarrow \mathrm{Cu}^{2+}(aq) + 2\mathrm{e}^{-}$
reduction half-reaction:	$2\mathrm{Ag}^{+}(aq) + 2\mathrm{e}^{-} \longrightarrow 2\mathrm{Ag}(s)$

Íhugum byggingu tækis sem inniheldur öll hvarfefni og myndefni oxunar-afoxunarkerfis líkt og þess sem hér er, en kemur í veg fyrir beina snertingu milli hvarfefnanna. Þar með er komið í veg fyrir beinan flutning rafeinda. Þess í stað fer flutningurinn fram óbeint í gegnum ytri rafrás sem tengir aðskilin hvarfefnin. Tæki af þessu tagi kallast almennt rafefnasellur og þær þar sem sjálfgengt oxunar-afoxunarhvarf á sér stað kallast galvaníhlöður (eða voltasellur).

Galvaníhlaða sem byggist á sjálfgengu hvarfi milli kopars og silfurs(I) er sýnd á mynd 17.3. Rafsellan samanstendur af tveimur hálfsellum, sem hvor um sig inniheldur samsvarandi oxunar-afoxunarpar eins hvarfefnis. Hálfsellan sem sýnd er til vinstri inniheldur Cu(0)/Cu(II) parið í formi fastrar koparþynnu og vatnslausnar af koparnítrati. Hægri hálfsellan inniheldur Ag(I)/Ag(0) parið sem fasta silfurþynnu og vatnslausn af silfurnítrati. Ytri rafrás er tengd við hvora hálfsellu á fastri þynnu hennar, sem þýðir að kopar- og silfurþynnurnar virka hvor um sig sem rafskaut. Samkvæmt skilgreiningu er forskaut rafefnafræðilegrar sellu það rafskaut þar sem oxun á sér stað (í þessu tilfelli koparþynnan) og bakskautið er það rafskaut þar sem afoxun á sér stað (silfurþynnan). Oxunar-afoxunarhvörfin í galvaníhlöðu eiga sér aðeins stað á skilum hvarfblöndu hverrar hálfsellu og rafskauts hennar. Til að halda hvarfefnunum aðskildum en viðhalda um leið hleðslujafnvægi eru lausnir hálfsellanna tveggja tengdar með röri sem fyllt er með óvirkri raflausn og kallast saltbrú. Sjálfgenga hvarfið í þessari rafsellu framleiðir Cu^{2+}-katjónir í hálfsellu forskautsins og eyðir Ag^{+}-jónum í hálfsellu bakskautsins. Þetta leiðir til uppbótarflæðis óvirkra jóna frá saltbrúnni sem viðheldur hleðslujafnvægi. Aukinn styrkur Cu^{2+} í hálfsellu forskautsins er jafnaður út með innstreymi NO_3^{-} frá saltbrúnni, en flæði Na^{+} inn í hálfsellu bakskautsins vegur upp á móti minnkandi styrk Ag^{+}.



Mynd 17.3 Galvaníhlaða sem byggist á sjálfgengu hvarfi milli kopars og silfur(I) jóna.

Sellutáknun

Skammstafað táknmál er gjarnan notað til að tákna galvaníhlöðu með því að veita grunnupplýsingar um samsetningu hennar og byggingu. Þessar táknrænu framsetningar kallast sellutáknanir eða selluriss, og þær eru skrifaðar samkvæmt nokkrum viðmiðunarreglum:

- Viðeigandi þættir hverrar hálfsellu eru táknaðir með efnaformúlum þeirra eða frumefnatáknum
- Öll skil milli fasa þátta eru táknuð með lóðréttum samsíða línum; ef tveir eða fleiri þættir eru til staðar í sama fasa eru formúlur þeirra aðskildar með kommum
- Samkvæmt hefð hefst rissið á forskautinu og heldur áfram frá vinstri til hægri þar sem fasar og skil innan sellunnar eru auðkenndir, og endar á bakskautinu

Munnleg lýsing á sellunni, séð frá forskauti til bakskauts, er oft gagnlegt fyrsta skref við ritun rissins. Til dæmis samanstendur galvaníhlaðan sem sýnd er á mynd 17.3 af föstu koparforskauti sem dýft er í vatnslausn af kopar(II)nítrati. Hún er tengd með saltbrú við vatnslausn af silfur(I)nítrati, þar sem föstu silfurbakskauti er dýft. Ef þessari lýsingu er breytt í táknmál samkvæmt ofangreindum viðmiðunarreglum fæst eftirfarandi selluriss:

$$\mathrm{Cu}(s)\,|\,1\,M\,\mathrm{Cu(NO_3)_2}(aq)\,\|\,1\,M\,\mathrm{AgNO_3}(aq)\,|\,\mathrm{Ag}(s)$$

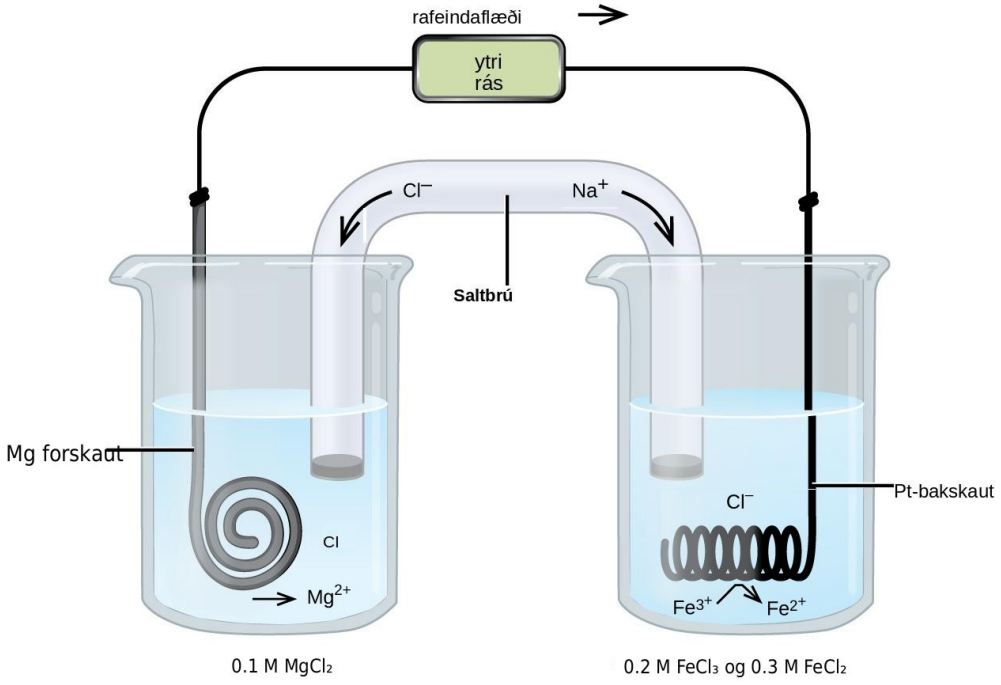
Skoðum aðra galvaníhlöðu (sjá mynd 17.4) sem byggist á sjálfgengu hvarfi milli fasts magnesíums og járn(III) jóna í vatnslausn:

net cell reaction:	$\mathrm{Mg}(s) + 2\mathrm{Fe}^{3+}(aq) \longrightarrow \mathrm{Mg}^{2+}(aq) + 2\mathrm{Fe}^{2+}(aq)$
oxidation half-reaction:	$\mathrm{Mg}(s) \longrightarrow \mathrm{Mg}^{2+}(aq) + 2\mathrm{e}^{-}$
reduction half-reaction:	$2\mathrm{Fe}^{3+}(aq) + 2\mathrm{e}^{-} \longrightarrow 2\mathrm{Fe}^{2+}(aq)$

Í þessari sellu er forskauti úr föstu magnesíumi dýft í vatnslausn af magnesíumklóríði sem er tengd með saltbrú við vatnslausn sem inniheldur blöndu af járn(III)klóríði og járn(II)klóríði, og í henni er bakskaut úr platínu. Selluriss sellunnar er þá skrifað sem

$$\mathrm{Mg}(s) \,\big|\, 0.1\,M\,\mathrm{MgCl_2}(aq) \,\|\, 0.2\,M\,\mathrm{FeCl_3}(aq), 0.3\,M\,\mathrm{FeCl_2}(aq) \,\big|\, \mathrm{Pt}(s)$$

Takið eftir að hálfsella bakskautsins er frábrugðin þeim sem hingað til hafa verið skoðaðar að því leyti að rafskaut hennar samanstendur af efni (Pt) sem er hvorki hvarfefni né myndefni í efnahvarfi sellunnar. Þetta er nauðsynlegt þegar hvorugt efni oxunar-afoxunarparsins hálfsellunnar getur með góðu móti virkað sem rafskaut, sem verður að vera rafleiðandi og í öðrum fasa en lausn hálfsellunnar. Í þessu tilviki eru bæði efni oxunar-afoxunarparsins uppleyst, og því er Pt notað sem óvirkt rafskaut sem getur einfaldlega gefið eða tekið við rafeindum frá oxunar-afoxunarefnum í lausninni. Rafskaut sem gerð eru úr efni oxunar-afoxunarparsins, eins og Mg-forskautið í þessari sellu, kallast virk rafskaut.



Mynd 17.4 Galvaníhlaða sem byggist á sjálfgengu hvarfi milli magnesíums og járn(III) jóna.

DÆMI 17.3

Að skrifa selluriss fyrir galvaníhlöður

Galvaníhlaða er búin til með því að tengja tvær hálfsellur með saltbrú, eina þar sem krómvíri er dýft í 1 M $CrCl_3$-lausn og aðra þar sem koparvíri er dýft í 1 M $CuCl_2$-lausn. Að því gefnu að krómvírinn virki sem forskaut, skrifaðu sellurissið fyrir þessa sellu ásamt jöfnum fyrir hálfhvarf forskautsins, hálfhvarf bakskautsins og heildarhvarf sellunnar.

forskaut (oxun): $Cr(s) \rightarrow Cr^{3+}(aq) + 3e^-$ bakskaut (afoxun): $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$

Þar sem tekið er fram að krómvírinn sé forskautið, byrjar skýringarmyndin á honum og heldur áfram frá vinstri til hægri, og táknar hina hluta sellunnar þar til hún endar á koparvírsbakskautinu:

$$\mathrm{Cr}(s) \mid 1\,M\,\mathrm{CrCl_3}(aq) \parallel 1\,M\,\mathrm{CuCl_2}(aq) \mid \mathrm{Cu}(s)$$

Hálfhvörf þessarar rafsellu eru

$$\begin{aligned} &\text{anode (oxidation):} && \mathrm{Cr}(s) \longrightarrow \mathrm{Cr}^{3+}(aq) + 3\mathrm{e}^- \\ &\text{cathode (reduction):} && \mathrm{Cu}^{2+}(aq) + 2\mathrm{e}^- \longrightarrow \mathrm{Cu}(s) \end{aligned}$$

Með því að margfalda til að jafna fjölda þeirra rafeinda sem Cr gefur frá sér og Cu^{2+} tekur til sín fæst:

$$\begin{aligned} &\text{anode (oxidation):} && 2\mathrm{Cr}(s) \longrightarrow 2\mathrm{Cr}^{3+}(aq) + 6\mathrm{e}^- \\ &\text{cathode (reduction):} && 3\mathrm{Cu}^{2+}(aq) + 6\mathrm{e}^- \longrightarrow 3\mathrm{Cu}(s) \end{aligned}$$

Með því að leggja saman jöfnur hálfhvarfanna og einfalda þær fæst jafna fyrir hvarf rafsellunnar:

$$2\,\mathrm{Cr}(s) + 3\,\mathrm{Cu}^{2+}(aq) \rightarrow 2\,\mathrm{Cr}^{3+}(aq) + 3\,\mathrm{Cu}(s)$$

Prófaðu þig

Skrifið riss fyrir galvaníhlöðu, þar sem heildarhvarfið er sýnt hér að neðan, en sleppið styrk uppleystra efna og auðkennum áhorfandajóna.

$$\mathrm{Sn}^{4+}(aq) + \mathrm{Zn}(s) \rightarrow \mathrm{Sn}^{2+}(aq) + \mathrm{Zn}^{2+}(aq)$$

SVAR:

$$\mathrm{Zn}(s) \mid \mathrm{Zn}^{2+}(aq) \parallel \mathrm{Sn}^{4+}(aq), \mathrm{Sn}^{2+}(aq) \mid \mathrm{Pt}(s)$$

17.3 Rafskautsspennur og íspennur

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- lýst skilgreiningum rafskautsspennu og íspennu og tengt þær saman
- túlkað rafskautsspennur út frá hlutfallslegum styrk oxara og afoxara
- reiknað íspennur og spáð fyrir um sjálfgeng oxunar-afoxunarhvörf með staðalrafskautsspennum

Ólíkt sjálfgengri oxun kopars með silfur(I) jónum í vatnslausn, sem lýst var í kafla 17.2, verður ekkert efnahvarf þegar koparvír er dýft í vatnslausn blý(II) jóna. Efnaformin $Ag^{+}(aq)$ og $Pb^{2+}(aq)$ sýna því greinilegan mun á oxunar-afoxunarvirkni gagnvart kopar: silfurjónin oxar kopar af sjálfu sér, en blýjónin gerir það ekki. Rafefnasellur gera kleift að magngreina þessa hlutfallslegu oxunar-afoxunarvirkni með auðmælanlegri stærð, íspennu. Í rafmagnsfræði er þessi stærð oft kölluð spenna og mælir orkuna sem fylgir flutningi hleðslu. Íspenna er mæld í voltum, þar sem eitt volt er eitt júl af orku á hvert kúlomb hleðslu, V = J/C.

Þegar íspenna er mæld í rafefnafræði endurspeglar hún drifkraft ákveðins hleðsluflutnings, það er flutning rafeinda milli hvarfefna í oxunar-afoxunarhvarfi. Af eðli íspennu í þessu samhengi sést að ekki er hægt að mæla íspennu stakrar hálfsellu eða staks rafskauts. Flutningur rafeinda krefst bæði gjafa og þega, í þessu tilfelli afoxara og oxara. Því er aðeins hægt að meta íspennu hálfsellu miðað við íspennu annarrar hálfsellu. Aðeins er hægt að mæla íspennumun milli tveggja hálfsellna. Þessar mældu stærðir kallast íspennur, E_cell, og eru skilgreindar sem

$$E_{cell} = E_{cathode} - E_{anode}$$

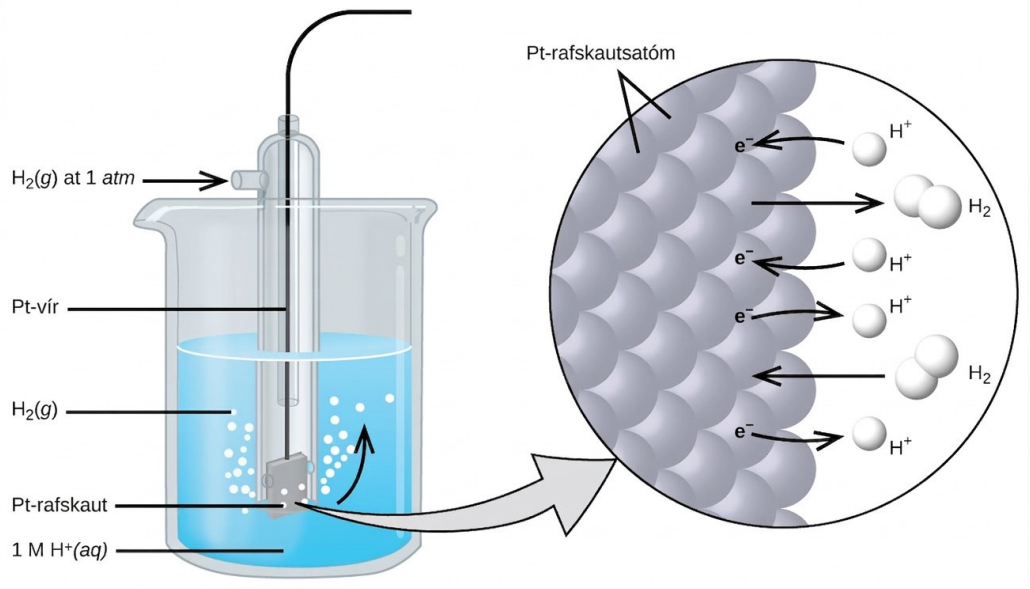
þar sem Ebakskaut og Eframskaut eru rafspennur tveggja mismunandi hálffruma sem starfa eins og undirskriftirnar gefa til kynna. Eins og fyrir aðrar varmafræðilegar stærðir er staðalrafspenna rafhlöðu, E°rafhlaða, rafspenna mæld þegar báðar hálffrumurnar eru við staðalástandsskilyrði (1 M styrkur, 1 bar þrýstingur, 298 K):

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{cathode} - E^{\circ}_{anode}$$

Til að einfalda söfnun og miðlun gagna um hálfhvörf hefur vísindasamfélagið valið eina tiltekna hálfsellu sem algilt viðmið fyrir mælingar á rafskautsspennu og úthlutað henni íspennunni nákvæmlega 0 V. Þessi hálfsella er staðalvetnisrafskautið (SHE) og hún byggist á hálfhvarfinu hér að neðan:

$$2H^{+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow H_2(g)$$

Dæmigert SHE inniheldur óhvarfgjarnt platínurafskaut sem er sökkt í nákvæmlega 1 M vatnslausn af H^{+} og straum af H_2-gasi sem bólar við 1 bar þrýsting, allt við hitastigið 298 K (sjá mynd 17.5).



Mynd 17.5 Staðalvetnisrafskaut (SHE).

Úthlutuð íspenna SHE gerir kleift að skilgreina rafskautsspennu stakrar hálfsellu á hentugan hátt. Rafskautsspennan (E_X) fyrir hálfsellu X er skilgreind sem íspennan sem mælist fyrir sellu þar sem X er bakskaut og SHE er forskaut:

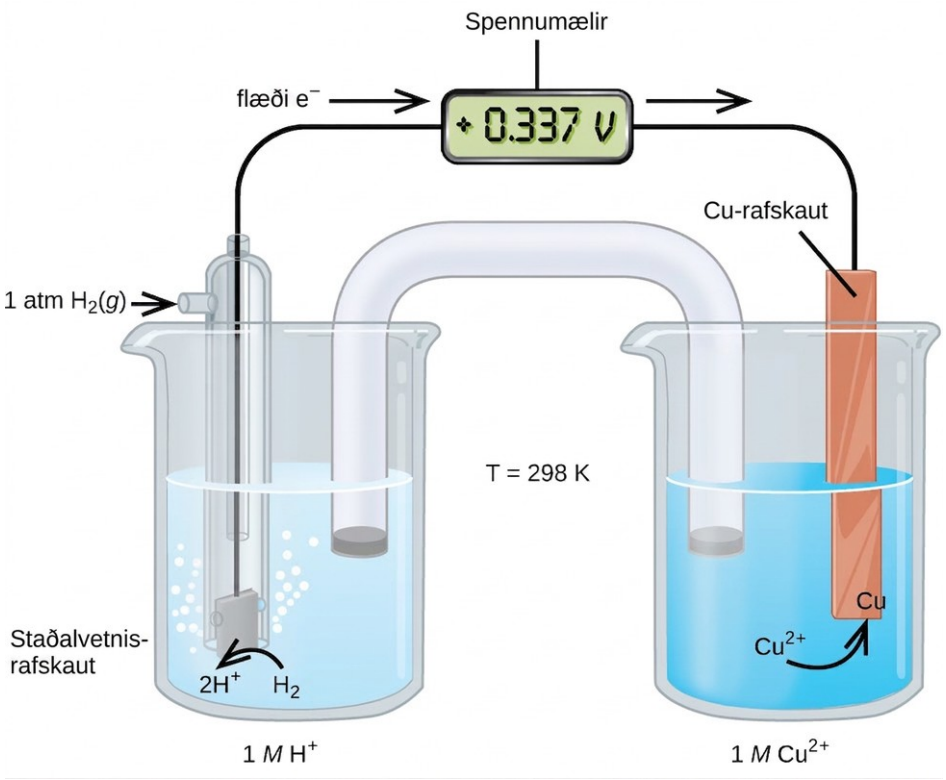
$$\mathrm{E_{cell}} = \mathrm{E_X} - \mathrm{E_{SHE}}$$
$$\mathrm{E_{SHE}} = 0\ \mathrm{V}\ (\text{defined})$$
$$\mathrm{E_{cell}} = \mathrm{E_X}$$

Þegar hálfsellan X er við staðalaðstæður er rafskautsspenna hennar staðalrafskautsspenna, E°_X. Þar sem skilgreining rafskautsspennu krefst þess að hálfsellan starfi sem bakskaut eru þessar spennur stundum kallaðar staðalafoxunaríspennur.

Þessi aðferð við mælingu rafskautsspennu er sýnd á mynd 17.6, þar sem SHE er tengt við kopar(II)/kopar(0) hálfsellu við staðalaðstæður. Spennumælir í ytri rásinni gerir kleift að mæla íspennumuninn milli hálfsellnanna tveggja. Þar sem Cu-hálfsellan er skilgreind sem bakskaut í skilgreiningu rafskautsspennu er hún tengd við rauða (jákvæða) inngang spennumælisins, en SHE-forskautið er tengt við svarta (neikvæða) innganginn. Þessar tengingar tryggja að formerki mældrar íspennu samræmist formerkjavenjum rafefnafræðinnar samkvæmt skilgreiningunum hér að framan. Mæld íspenna sellunnar er +0,337 V og því gildir

$$\mathrm{E^\circ_{cell}} = \mathrm{E^\circ_{Cu}} = +0.337\ \mathrm{V}$$

Töflur yfir E°-gildi fyrir aðrar hálfsellur, mæld á svipaðan hátt, eru tiltækar í uppflettiritum. Þær gera kleift að reikna íspennur og spá fyrir um sjálfgengni oxunar-afoxunarferla.



Mynd 17.6 Rafhlaða sem gerir tilraunamælingu á staðalrafskautsspennu fyrir hálfhvarfið mögulega
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$

Tafla 17.1 sýnir staðalafoxunarspennur fyrir valin hálfhvörf í tölulegri röð, og ítarlegri stafrófsraðaður listi er gefinn í viðauka L.

Valdar staðalafoxunarspennur við 25 °C

Hálfhvarf	***E*° (V)**
$F_2(g) + 2e^- \rightarrow 2F^-(aq)$	+2.866
$PbO_2(s) + SO_4{}^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightarrow PbSO_4$	+1.69
$MnO_4{}^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2$	+1.507
$Au^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Au(s)$	+1.498
$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-(aq)$	+1.35827
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$	+1.229
$Pt^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Pt(s)$	+1.20
$Br_2(aq) + 2e^- \rightarrow 2Br^-(aq)$	+1.0873
$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	+0.7996

Hálfhvarf	$E°$ (V)
$\mathrm{Hg_2}^{2+}(aq) + 2\mathrm{e}^- \rightarrow 2\mathrm{Hg}(l)$	+0.7973
$\mathrm{Fe}^{3+}(aq) + \mathrm{e}^- \rightarrow \mathrm{Fe}^{2+}(aq)$	+0.771
$\mathrm{MnO_4}^-(aq) + 2\mathrm{H_2O}(l) + 3\mathrm{e}^- \rightarrow \mathrm{MnO_2}(s) + 4\mathrm{OH}$	+0.558
$\mathrm{I_2}(s) + 2\mathrm{e}^- \rightarrow 2\mathrm{I}^-(aq)$	+0.5355
$\mathrm{NiO_2}(s) + 2\mathrm{H_2O}(l) + 2\mathrm{e}^- \rightarrow \mathrm{Ni(OH)_2}(s) + 2\mathrm{OH}^-($	+0.49
$\mathrm{Cu}^{2+}(aq) + 2\mathrm{e}^- \rightarrow \mathrm{Cu}(s)$	+0.34
$\mathrm{Hg_2Cl_2}(s) + 2\mathrm{e}^- \rightarrow 2\mathrm{Hg}(l) + 2\mathrm{Cl}^-(aq)$	+0.26808
$\mathrm{AgCl}(s) + \mathrm{e}^- \rightarrow \mathrm{Ag}(s) + \mathrm{Cl}^-(aq)$	+0.22233
$\mathrm{Sn}^{4+}(aq) + 2\mathrm{e}^- \rightarrow \mathrm{Sn}^{2+}(aq)$	+0.151
$2\mathrm{H}^+(aq) + 2\mathrm{e}^- \rightarrow \mathrm{H_2}(g)$	0.00
$\mathrm{Pb}^{2+}(aq) + 2\mathrm{e}^- \rightarrow \mathrm{Pb}(s)$	−0.1262
$\mathrm{Sn}^{2+}(aq) + 2\mathrm{e}^- \rightarrow \mathrm{Sn}(s)$	−0.1375
$\mathrm{Ni}^{2+}(aq) + 2\mathrm{e}^- \rightarrow \mathrm{Ni}(s)$	−0.257
$\mathrm{Co}^{2+}(aq) + 2\mathrm{e}^- \rightarrow \mathrm{Co}(s)$	−0.28
$\mathrm{PbSO_4}(s) + 2\mathrm{e}^- \rightarrow \mathrm{Pb}(s) + \mathrm{SO_4}^{2-}(aq)$	−0.3505
$\mathrm{Cd}^{2+}(aq) + 2\mathrm{e}^- \rightarrow \mathrm{Cd}(s)$	−0.4030
$\mathrm{Fe}^{2+}(aq) + 2\mathrm{e}^- \rightarrow \mathrm{Fe}(s)$	−0.447
$\mathrm{Cr}^{3+}(aq) + 3\mathrm{e}^- \rightarrow \mathrm{Cr}(s)$	−0.744
$\mathrm{Mn}^{2+}(aq) + 2\mathrm{e}^- \rightarrow \mathrm{Mn}(s)$	−1.185
$\mathrm{Zn(OH)_2}(s) + 2\mathrm{e}^- \rightarrow \mathrm{Zn}(s) + 2\mathrm{OH}^-(aq)$	−1.245
$\mathrm{Zn}^{2+}(aq) + 2\mathrm{e}^- \rightarrow \mathrm{Zn}(s)$	−0.7618
$\mathrm{Al}^{3+}(aq) + 3\mathrm{e}^- \rightarrow \mathrm{Al}(s)$	−1.662
$\mathrm{Mg}^{2}(aq) + 2\mathrm{e}^- \rightarrow \mathrm{Mg}(s)$	−2.372
$\mathrm{Na}^+(aq) + \mathrm{e}^- \rightarrow \mathrm{Na}(s)$	−2.71

Hálfhvarf	E° (V)
$\mathrm{Ca^{2+}}(aq) + 2\mathrm{e^-} \rightarrow \mathrm{Ca}(s)$	−2.868
$\mathrm{Ba^{2+}}(aq) + 2\mathrm{e^-} \rightarrow \mathrm{Ba}(s)$	−2.912
$\mathrm{K^{+}}(aq) + \mathrm{e^-} \rightarrow \mathrm{K}(s)$	−2.931
$\mathrm{Li^{+}}(aq) + \mathrm{e^-} \rightarrow \mathrm{Li}(s)$	−3.04

Með hliðsjón af töflusettum hálfhvörfum má tákna oxunar-afoxunarhvarfið með jöfnunni hér að neðan:

DÆMI 17.4

Útreikningur á staðalíspennu galvaníhlöðu

Hver er staðalíspenna galvaníhlöðunnar sem sýnd er á mynd 17.3?

Prófaðu þig

Galvaníhlaðan á mynd 17.3 er sjálfgeng og selluhvarfið felur í sér oxun á koparforskauti hennar og afoxun silfur(I) jóna á silfurbakskauti hennar:

$$\begin{aligned}
&\text{cell reaction:} && \mathrm{Cu}(s) + 2\mathrm{Ag^+}(aq) \longrightarrow \mathrm{Cu^{2+}}(aq) + 2\mathrm{Ag}(s) \\
&\text{anode half-reaction:} && \mathrm{Cu}(s) \longrightarrow \mathrm{Cu^{2+}}(aq) + 2\mathrm{e^-} \\
&\text{cathode half-reaction:} && 2\mathrm{Ag^+}(aq) + 2\mathrm{e^-} \longrightarrow 2\mathrm{Ag}(s)
\end{aligned}$$

The standard cell potential computed as

$$\begin{aligned}
\mathrm{E^\circ_{cell}} &= \mathrm{E^\circ_{cathode}} - \mathrm{E^\circ_{anode}} \\
&= \mathrm{E^\circ_{Ag}} - \mathrm{E^\circ_{Cu}} \\
&= 0.7996\ \mathrm{V} - 0.34\ \mathrm{V} \\
&= +0.46\ \mathrm{V}
\end{aligned}$$

Prófaðu þig

Hver er væntanleg staðalíspenna ef silfurhálfsellunni (bakskautinu) á mynd 17.3 er skipt út fyrir blýhálfsellu: $Pb^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Pb(s)$?$\mathrm{Pb^{2+}}(aq) + 2\,\mathrm{e^-} \rightarrow \mathrm{Pb}(s)$

SVAR:

$-0.47\ \mathrm{V}$

Túlkun rafskautsspennu og íspennu

Ef vel er hugað að skilgreiningum rafskautsspennu og íspennu og þeim athugunum á sjálfgengum oxunar-afoxunarbreytingum sem kynntar hafa verið hingað til, má sjá mikilvægt samhengi. Fyrri kaflinn lýsti sjálfgengri oxun kopars með $Ag^+(aq)$, en engu sjáanlegu hvarfi

við $Pb^{2+}(aq)$. Útreikningarnir í dæmi 17.4 sýndu rétt í þessu að sjálfgenga ferlið hefur jákvæða íspennu en ósjálfgenga ferlið neikvæða íspennu. Með hliðsjón af hlutfallslegri virkni („styrk“) Ag^{+}- og Pb^{2+}-jóna í vatnslausn við að oxa Cu við staðalaðstæður er sterkari oxarinn sá sem hefur hærri staðalrafskautsspennu, E°. Þar sem rafskautsspennur eru samkvæmt venju gefnar fyrir afoxunarferli samsvarar hærra E°-gildi meiri drifkrafti afoxunar viðkomandi efnis (og þar með meiri virkni þess sem oxara gagnvart öðru efni). Neikvæð gildi rafskautsspennu eru einfaldlega afleiðing þess að staðalvetnisrafskautinu er gefið gildið 0 V; þau sýna að hvarfefni hálfhvarfsins er veikari oxari en vetnisjónir í vatnslausn.

Þegar þessari rökfærslu er beitt á tölulega röðun staðalrafskautsspennanna í töflu 17.1 sést að röð taflunnar fylgir oxunarstyrk hvarfefna hálfhvarfanna: hún minnkar frá sterkasta oxaranum (jákvæðasta E°-gildinu) til veikasta oxarans (neikvæðasta E°-gildisins).

Oxunar-afoxunarhvörfin tvö í dæmi 17.4 styðja þetta. Færslan fyrir silfur(I)/silfur(0) hálfhvarfið er ofar en færslan fyrir kopar(II)/kopar(0) hálfhvarfið, og því er spáð að oxun kopars með silfur(I) jónum sé sjálfgeng. Færslan fyrir blý(II)/blý(0) hálfhvarfið er neðar en færslan fyrir kopar(II)/kopar(0) hálfhvarfið, og því er ekki spáð sjálfgengri oxun kopars með blý(II) jónum.

Ef rifjað er upp úr kaflanum um varmafræði sýna sjálfgengni fram- og bakhvarfs í afturkræfu ferli gagnkvæmt samband: ef ferli er sjálfgengt í eina átt er það ósjálfgengt í hina. Íspenna selluhvarfs sýnir sambærilegt samband í formerki sínu. Sjálfgeng oxun kopars með blý(II) jónum sést ekki,

$$Cu(s) + Pb^{2+}(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + Pb(s) \quad E^{\circ}_{forward} = -0.47\ \text{V (negative, non-spontaneous)}$$

og því er spáð að bakhvarfið, oxun blýs með kopar(II) jónum, gerist af sjálfu sér:

$$Pb(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Pb^{2+}(aq) + Cu(s) \quad E^{\circ}_{forward} = +0.47\ \text{V (positive, spontaneous)}$$

Taktu eftir að þegar stefnu oxunar-afoxunarhvarfs er snúið við víxlast hlutverk bakskauts- og forskautshálfhvarfanna. Því er íspenna sellunnar reiknuð út frá rafskautsspennum í öfugri frádráttarröð miðað við framhvarfið. Í reynd myndi spennumælir sýna íspennuna −0,47 V þegar rauði og svarti inngangurinn væru tengdir við Pb- og Cu-rafskautin, í þessari röð. Ef inngöngunum væri víxlað sýndi mælirinn +0,47 V.

DÆMI 17.5

Spáð fyrir um sjálfgeng oxunar-afoxunarhvörf

Er spáð að járn(II) jónir í vatnslausn oxi frumefnið króm af sjálfu sér við staðalaðstæður? Gerðu ráð fyrir að hálfhvörfin séu þau sem gefin eru í töflu 17.1.

Prófaðu þig

Notaðu gögnin í töflu 17.1 til að spá fyrir um hvort oxun brómíðjónar með sameindajoði sé sjálfgeng við staðalaðstæður. Styddu spána með því að reikna staðalíspennu sellunnar fyrir hvarfið. Endurtaktu þetta fyrir oxun joðíðjónar með sameindabrómi.

$$Cr(s) + Fe^{2+}(aq) \rightarrow Cr^{3+}(aq) + Fe(s)$$

Jákvætt gildi staðalíspennu sellunnar sýnir að ferlið er sjálfgengt við staðalaðstæður.

$$\begin{aligned} \mathrm{E^\circ_{cell}} &= \mathrm{E^\circ_{cathode} - E^\circ_{anode}} \\ &= \mathrm{E^\circ_{Fe(II)} - E^\circ_{Cr}} \\ &= -0.447\ \mathrm{V} - -0.744\ \mathrm{V} = +0.297\ \mathrm{V} \end{aligned}$$

Notaðu gögnin í töflu 17.1 til að spá fyrir um hvort oxun brómíðjónar með sameindajoði sé sjálfgeng við staðalaðstæður. Styddu spána með því að reikna staðalíspennu sellunnar fyrir hvarfið. Endurtaktu þetta fyrir oxun joðíðjónar með sameindabrómi.

Prófaðu þig

Notaðu gögnin í töflu 17.1 til að spá fyrir um hvort oxun brómíðjónar með sameindajoði sé sjálfgeng við staðalaðstæður. Styddu spána með því að reikna staðalíspennu sellunnar fyrir hvarfið. Endurtaktu þetta fyrir oxun joðíðjónar með sameindabrómi.

SVAR:

$$\mathrm{I_2}(s) + 2\mathrm{Br^-}(aq) \longrightarrow 2\mathrm{I^-}(aq) + \mathrm{Br_2}(l) \qquad E^\circ_{\text{cell}} = -0.5518\ \mathrm{V}\ \text{(nonspontaneous)}$$

$$\mathrm{Br_2}(s) + 2\mathrm{I^-}(aq) \longrightarrow 2\mathrm{Br^-}(aq) + \mathrm{I_2}(s) \qquad E^\circ_{\text{cell}} = +0.5518\ \mathrm{V}\ \text{(spontaneous)}$$

17.4 Íspenna, fríorka og jafnvægi

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- útskýrt tengslin milli íspennu, fríorkubreytingar og jafnvægisfasta
- framkvæmt útreikninga sem tengja íspennu, fríorkubreytingu og jafnvægi
- notað Nernst-jöfnuna til að ákvarða íspennu við óstaðlaðar aðstæður

Hingað til í þessum kafla hefur verið lýst tengslunum milli íspennu og sjálfgengni efnahvarfa, sem bendir til tengsla við fríorkubreytingu hvarfsins (sjá kaflann um varmafræði). Túlkun íspennu sem mælikvarða á styrk oxara var kynnt og minnir á svipaða mælikvarða á styrk sýra og basa sem birtast í jafnvægisföstum (sjá kaflann um sýru-basajafnvægi). Þessi kafli tekur saman tengsl íspennu við skyldu varmafræðilegu stærðirnar ΔG og K.

E° og ΔG°

Staðalfríorkubreyting ferlis, ΔG°, var skilgreind í fyrri kafla sem hámarksvinnan sem kerfi getur unnið, w_max. Þegar oxunar-afoxunarhvarf fer fram í galvaníhlöðu við staðalaðstæður tengist nánast öll vinnan flutningi rafeinda frá afoxara til oxara, w_elec:

$$\Delta G^\circ = w_{\text{max}} = w_{\text{elec}}$$

Vinnan sem tengist rafeindaflutningi ræðst af heildarhleðslunni (í kúlombum) sem flyst og íspennu sellunnar:

$$\Delta G^\circ = w_{\text{elec}} = -nFE^\circ_{\text{cell}}$$
$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{\text{cell}}$$

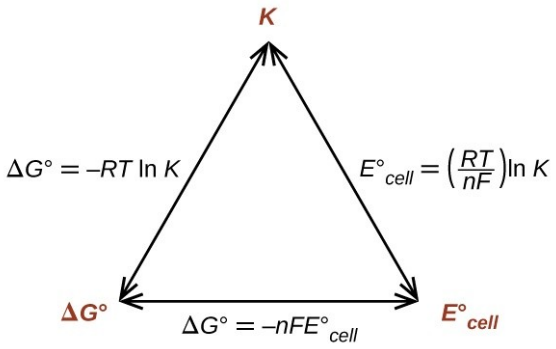
þar sem n er mólfjöldi rafeinda sem flyst, F er Faraday-fastinn og E°_cell er staðalíspenna sellunnar. Samband fríorkubreytingar og staðalíspennu staðfestir þær formerkjareglur og viðmið um sjálfgengni sem áður hafa verið rædd fyrir báðar stærðirnar: sjálfgeng oxunar-afoxunarhvörf hafa jákvæða íspennu og neikvæða fríorkubreytingu.

E° og K

Með því að sameina sambandið milli ΔG° og K sem var leitt áður (sjá kaflann um varmafræði) og jöfnuna hér að ofan, sem tengir ΔG° og E°_cell, fæst eftirfarandi:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -nFE^\circ_{\text{cell}}$$
$$E^\circ_{\text{cell}} = \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln K$$

Þessi jafna sýnir að oxunar-afoxunarhvörf með háa og jákvæða staðalíspennu ganga langt til fullnustu og ná jafnvægi þegar meirihluti hvarfefna hefur breyst í myndefni. Samböndin milli E°, ΔG° og K eru tekin saman á mynd 17.7, og tafla 17.2 tengir sjálfgengni hvarfs við gildi þessara stærða.



Mynd 17.7 Skýringarmynd sem sýnir sambandið milli þriggja mikilvægra varmafræðilegra stærða.

Tafla 17.2

K	$\Delta G°$	$E°_{cell}$	
> 1	< 0	> 0	Hvarf er sjálfgengt við staðalaðstæður. Myndefni eru ríkjandi við jafnvægi.
< 1	> 0	< 0	Hvarf er ósjálfgengt við staðalaðstæður. Hvarfefni eru ríkjandi við jafnvægi.
= 1	= 0	= 0	Hvarf er í jafnvægi við staðalaðstæður. Hvarfefni og myndefni eru álíka ríkjandi.

DÆMI 17.6

Jafnvægisfastar, staðalíspennur og staðalfríorkubreytingar

Notaðu gögn úr viðauka L til að reikna staðalíspennu, staðalfríorkubreytingu og jafnvægisfasta fyrir eftirfarandi efnahvarf við 25 °C. Gerðu grein fyrir sjálfgengni hvarfsins og samsetningu jafnvægisblöndu hvarfefna og myndefna.

$$2\,\mathrm{Ag}^{+}(aq) + \mathrm{Fe}(s) \rightleftharpoons 2\mathrm{Ag}(s) + \mathrm{Fe}^{2+}(aq)$$

Lausn

Hér er um oxunar-afoxunarhvarf að ræða og því má reikna staðalíspennuna með gögnum úr viðauka L.

$$\begin{array}{lll} \text{forskaut (oxun):} & \mathrm{Fe}(s) \longrightarrow \mathrm{Fe}^{2+}(aq) + 2\mathrm{e}^- & E^\circ_{\mathrm{Fe}^{2+}/\mathrm{Fe}} = -0.447\ \mathrm{V} \\ \text{bakskaut (afoxun):} & 2 \times (\mathrm{Ag}^+(aq) + \mathrm{e}^- \longrightarrow \mathrm{Ag}(s)) & E^\circ_{\mathrm{Ag}^+/\mathrm{Ag}} = 0.7996\ \mathrm{V} \\ & E^\circ_{\mathrm{cell}} = E^\circ_{\mathrm{cathode}} - E^\circ_{\mathrm{anode}} = & E^\circ_{\mathrm{Ag}^+/\mathrm{Ag}} - E^\circ_{\mathrm{Fe}^{2+}/\mathrm{Fe}} = +1.247\ \mathrm{V} \end{array}$$

Þar sem $n = 2$ er jafnvægisfastinn þá:

$$\begin{aligned} E^\circ_{\mathrm{cell}} &= \frac{0.0592\ \mathrm{V}}{n} \log K \\ K &= 10^{n \times E^\circ_{\mathrm{cell}}/0.0592\ \mathrm{V}} \\ K &= 10^{2 \times 1.247\ \mathrm{V}/0.0592\ \mathrm{V}} \\ K &= 10^{42.128} \\ K &= 1.3 \times 10^{42} \end{aligned}$$

Staðalfríorkan er þá:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= -nFE^\circ_{\mathrm{cell}} \\ \Delta G^\circ &= -2 \times 96{,}485\ \tfrac{\mathrm{C}}{\mathrm{mol}} \times 1.247\ \tfrac{\mathrm{J}}{\mathrm{C}} = -240.6\ \tfrac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} \end{aligned}$$

Hvarfið er sjálfgengt, eins og sést af neikvæðri frjálsorkubreytingu og jákvæðri rafhlöðuspennu. K-gildið er mjög stórt, sem sýnir að hvarfið gengur næstum til fulls og myndar jafnvægisblöndu sem inniheldur aðallega myndefni.

Prófaðu þig

Hver er staðalfríorkubreytingin og jafnvægisfastinn fyrir eftirfarandi efnahvarf við stofuhita? Er efnahvarfið sjálfgengt?

$$\mathrm{Sn}(s) + 2\,\mathrm{Cu}^{2+}(aq) \rightleftharpoons \mathrm{Sn}^{2+}(aq) + 2\,\mathrm{Cu}^{+}(aq)$$

SVAR:

Sjálfgengt; $n = 2$; $E^\circ_{\mathrm{cell}} = +0.291\ \mathrm{V}$; $\Delta G^\circ = -56.2\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$; $K = 6.8 \times 10^9$.

Íspenna utan staðalaðstæðna: Nernst-jafnan

Flest oxunar-afoxunarferli sem skipta máli í vísindum og samfélagi eiga sér ekki stað við staðalaðstæður. Því er íspenna slíkra kerfa utan staðalaðstæðna mikilvæg stærð. Þar sem samband íspennu og fríorkubreytingar hefur verið sýnt má nota sambandið milli fríorkubreytingar og hvarfkvóta, Q, til að leiða jöfnu sem tengir íspennu við styrki hvarfefna og myndefna.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

Takið eftir að hvarfkvótinn Q kemur fyrir í þessari jöfnu; því er fríorkubreytingin háð samsetningu hvarfblöndunnar. Ef jöfnunni sem tengir fríorkubreytingu við íspennu er stungið inn fæst Nernst-jafnan:

$$-nF\,E_{\text{cell}} = -nF\,E^\circ_{\text{cell}} + RT\ln Q$$

$$E_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{cell}} - \frac{RT}{nF}\ln Q$$

Þessi jafna lýsir því hvernig íspenna oxunar-afoxunarkerfis, til dæmis galvaníhlöðu, víkur frá gildi sínu við staðalaðstæður. Hún sýnir sérstaklega að íspennan er fall af mólfjölda rafeinda sem flyst, *n*, hitastiginu, *T*, og samsetningu hvarfblöndunnar, sem hvarfkvótinn *Q* lýsir. Hentugt form Nernst-jöfnunnar fæst með því að setja inn gildi fastanna R og F og staðalhitastigið 298 K, ásamt stuðli sem breytir náttúrulegum logra í tuglogra:

$$E_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{cell}} - \frac{0.0592\ \text{V}}{n}\log Q$$

DÆMI 17.7

Spáð fyrir um sjálfgeng oxunar-afoxunarhvörf utan staðalaðstæðna

Notaðu Nernst-jöfnuna til að spá fyrir um hvort oxunar-afoxunarhvarfið hér að neðan sé sjálfgengt.

$$\text{Co}(s) + \text{Fe}^{2+}(aq, 1.94\,M) \rightarrow \text{Co}^{2+}(aq, 0.15\,M) + \text{Fe}(s)$$

Lausn

Með því að safna saman upplýsingum úr viðauka L og dæminu fæst

Forskaut (oxun):	$\text{Co}(s) \longrightarrow \text{Co}^{2+}(aq) + 2\text{e}^-$	$E^\circ_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = -0.28\ \text{V}$
Bakskaut (afoxun):	$\text{Fe}^{2+}(aq) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}(s)$	$E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0.447\ \text{V}$
	$E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{cathode}} - E^\circ_{\text{anode}} =$	$-0.447\ \text{V} - (-0.28\ \text{V}) = -0.17\ \text{V}$

Neikvætt gildi staðalíspennunnar sýnir að ferlið er ósjálfgengt við staðalaðstæður. Þegar gildi fyrir óstaðlaðar aðstæður eru sett inn í Nernst-jöfnuna fæst:

$$\begin{aligned} Q &= \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{0.15\,M}{1.94\,M} = 0.077 \\ E_{\text{cell}} &= E^\circ_{\text{cell}} - \frac{0.0592\ \text{V}}{n}\log Q \\ E_{\text{cell}} &= -0.17\ \text{V} - \frac{0.0592\ \text{V}}{2}\log 0.077 \\ E_{\text{cell}} &= -0.17\ \text{V} + 0.033\ \text{V} = -0.14\ \text{V} \end{aligned}$$

Íspennan helst lítillega neikvæð við tilgreindar aðstæður og hvarfið er því áfram ósjálfgengt.

Prófaðu þig

Fyrir sellutáknunina hér að neðan skaltu finna n og Q og reikna íspennuna, E_cell.

$$\text{Al}(s)\,|\,\text{Al}^{3+}(aq, 0.15\,M)\,\|\,\text{Cu}^{2+}(aq, 0.025\,M)\,|\,\text{Cu}(s)$$

SVAR:

$n = 6$; $Q = 1440$; $E_{\text{cell}} = +1.97$ V, sjálfgengt.

Styrkrafhlaða er búin til með því að tengja saman tvær næstum eins hálfsellur sem byggjast báðar á sama hálfhvarfi og nota sama rafskaut, en eru ólíkar að styrk einnar oxunar-afoxunartegundar. Íspenna styrkrafhlöðu ræðst því eingöngu af styrkmun þessarar tegundar. Dæmið hér að neðan sýnir notkun Nernst-jöfnunnar í útreikningum fyrir styrkrafhlöður.

DÆMI 17.8

Styrkrafhlöður

Hver er íspenna styrkrafhlöðunnar sem lýst er með eftirfarandi sellutáknun?

$$\mathrm{Zn}(s)\,\big|\,\mathrm{Zn}^{2+}(aq, 0.10\,M)\,\|\,\mathrm{Zn}^{2+}(aq, 0.50\,M)\,\big|\,\mathrm{Zn}(s)$$

Lausn

Út frá gefnum upplýsingum fæst

$$\begin{array}{lll} \text{Forskaut:} & \mathrm{Zn}(s) \longrightarrow \mathrm{Zn}^{2+}(aq, 0.10\,M) + 2\mathrm{e}^- & E^\circ_{\text{anode}} = -0.7618\ \text{V} \\ \text{Bakskaut:} & \mathrm{Zn}^{2+}(aq, 0.50\,M) + 2\mathrm{e}^- \longrightarrow \mathrm{Zn}(s) & E^\circ_{\text{cathode}} = -0.7618\ \text{V} \\ \text{Heildarhvarf:} & \mathrm{Zn}^{2+}(aq, 0.50\,M) \longrightarrow \mathrm{Zn}^{2+}(aq, 0.10\,M) & E^\circ_{\text{cell}} = 0.000\ \text{V} \end{array}$$

Með því að setja inn í Nernst-jöfnuna fæst:

$$E_{\text{cell}} = 0.000\ \text{V} - \frac{0.0592\ \text{V}}{2}\log\frac{0.10}{0.50} = +0.021\,V$$

Jákvætt gildi íspennu sellunnar sýnir að heildarhvarf sellunnar (sjá að ofan) er sjálfgengt. Í þessu sjálfgenga hvarfi minnkar styrkur sinkjóna við bakskautið, þar sem þær afoxast í frumefnið sink, en eykst við forskautið, þar sem þær myndast við oxun á sinkforskautinu. Meiri drifkraftur fyrir afoxun sinks er við bakskautið, þar sem styrkur sink(II) jóna er meiri (E_cathode > E_anode).

Prófaðu þig

Styrkrafhlaðan hér að ofan var látin ganga þar til selluhvarfið náði jafnvægi. Hver er íspennan og styrkur sink(II) í hvorri hálfsellu fyrir sig núna?

SVAR:

$E_{\text{cell}} = 0.000$ V; $[\mathrm{Zn}^{2+}]_{\text{cathode}} = [\mathrm{Zn}^{2+}]_{\text{anode}} = 0.30\,M$

17.5 Rafhlöður og efnarafalar

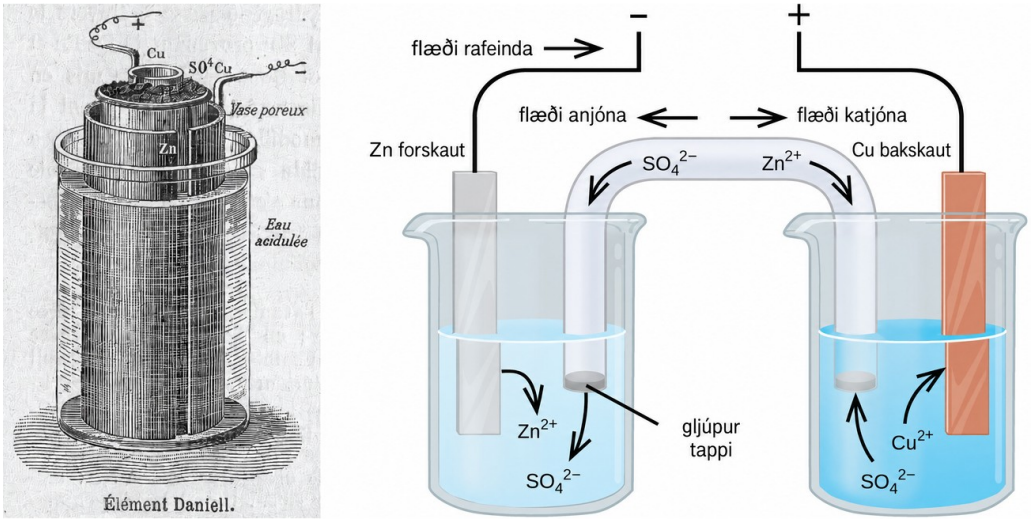
NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- lýst rafefnafræðinni í nokkrum algengum rafhlöðum
- greint á milli virkni efnarafala og rafhlaðna

Margar tæknilegar afurðir tengjast rafefnafræðirannsóknum síðustu tveggja alda og rafhlaðan er augljósasta dæmið. Rafhlaða er galvaníhlaða sem hefur verið sérstaklega hönnuð og smíðuð þannig að hún henti sem uppspretta raforku fyrir tiltekna notkun. Meðal fyrstu farsælu rafhlaðnanna var Daniell-sellan, sem byggðist á sjálfgengri oxun sinks með kopar(II) jónum (mynd 17.8):

$$\mathrm{Zn}(s) + \mathrm{Cu}^{2+}(aq) \rightarrow \mathrm{Zn}^{2+}(aq) + \mathrm{Cu}(s)$$



Mynd 17.8 Mynd af Daniell-sellu úr tímaritsgrein frá 1904 (vinstri) ásamt einfaldaðri mynd sem sýnir rafefnafræði sellunnar (hægri). Hönnunin frá 1904 notaði gljúpan leirpott bæði til að geyma innihald annarrar hálfsellunnar og til að þjóna sem saltbrú yfir í hina hálfselluna.

Nútímarafhlöður eru til í fjölmörgum gerðum fyrir margvíslega notkun, allt frá örsmáum hnapparafhlöðum í armbandsúrum til mjög stórra rafhlaðna sem veita varaafl til raforkukerfa. Sumar rafhlöður eru einnota og ekki er hægt að endurhlaða þær (frumsellur). Aðrar byggjast á hentugum, afturkræfum selluhvörfum sem leyfa endurhleðslu með ytri orkugjafa (hlaðsellur). Þessi kafli tekur saman helstu rafefnafræðilegu þætti nokkurra rafhlaðna sem flestir neytendur þekkja og kynnir skyldan rafefnafræðilegan búnað, efnarafal, sem getur í sumum tilvikum boðið betri afköst.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Heimsæktu þessa vefsíðu til að fræðast meira um rafhlöður.

Einnota rafhlöður

Algeng frumsella er þurrsella, sem notar sinkdós bæði sem ílát og forskaut („–“ skaut) og grafítstöng sem bakskaut („+“ skaut). Sinkdósin er fyllt með raflausnarmauki sem inniheldur mangan(IV)oxíð, sink(II)klóríð, ammóníumklóríð og vatn. Grafítstöng er sökkt í raflausnarmaukið til að fullgera selluna. Sjálfgengt selluhvarfið felur í sér oxun sinks:

$$\text{forskautshvarf: } \mathrm{Zn}(s) \rightarrow \mathrm{Zn}^{2+}(aq) + 2\,\mathrm{e}^-$$

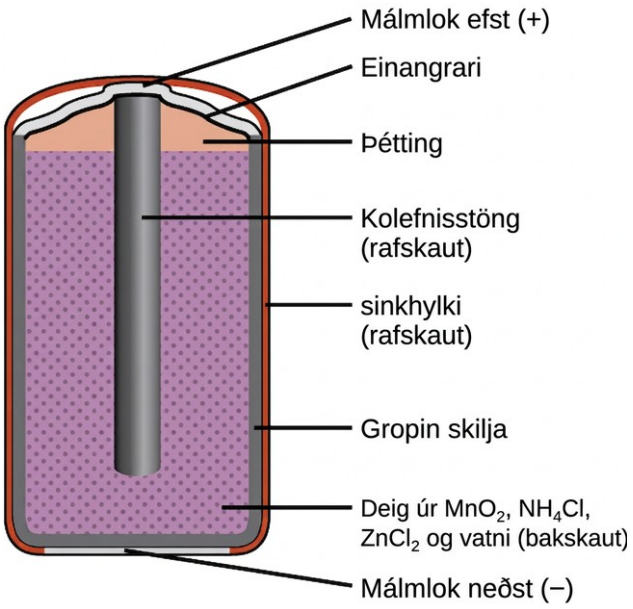
og afoxun mangans(IV):

$$\text{afoxunarhvarf: } 2\,\mathrm{MnO_2}(s) + 2\,\mathrm{NH_4Cl}(aq) + 2\,\mathrm{e}^- \rightarrow \mathrm{Mn_2O_3}(s) + 2\,\mathrm{NH_3}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) + 2\,\mathrm{Cl}^-$$

sem saman gefa selluhvarfið:

$$\left.\begin{array}{l}\text{selluhvarf: } 2\,\mathrm{MnO_2}(s) + 2\,\mathrm{NH_4Cl}(aq) + \mathrm{Zn}(s) \\ \rightarrow \mathrm{Zn}^{2+}(aq) + \mathrm{Mn_2O_3}(s) + 2\,\mathrm{NH_3}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) + 2\,\mathrm{Cl}^-\ E_{\text{cell}}\end{array}\right) \sim 1.5\ \mathrm{V}$$

Íspenna þurrsellu er um það bil 1,5 V. Þurrsellur fást í ýmsum stærðum, til dæmis D, C, AA og AAA. Allar stærðir þurrsellna hafa sömu hluta og því sömu íspennu, en stærri sellur innihalda meira magn oxunar- og afoxunarefna og geta því flutt meiri hleðslu. Eins og aðrar galvaníhlöður má raðtengja þurrsellur til að fá rafhlöður með hærri spennu ef þörf er á.



Mynd 17.9 Skýringarmynd sýnir dæmigerða þurrsellu.

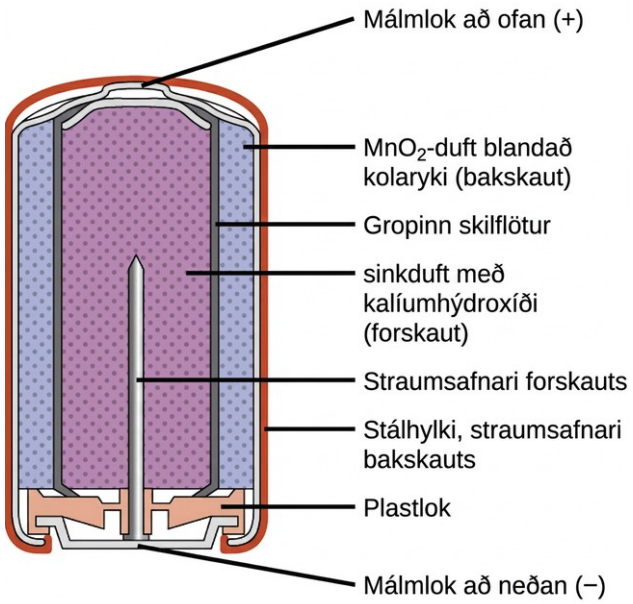
TENGILL Á NÁMSEFNI

Heimsæktu þessa vefsíðu til að fræðast meira um sink-kolefnisrafhlöður.

Alkalírafhlöður (mynd 17.10) voru þróaðar á sjötta áratug 20. aldar til að bæta afköst þurrsellunnar og byggðust á sömu oxunar-afoxunarpörum. Eins og heitið gefur til kynna nota þessar rafhlöður basískar raflausnir, oft kalíumhýdroxíð. Hvörfin eru

$$\begin{aligned}
&\text{forskaut:} && \mathrm{Zn}(s) + 2\mathrm{OH}^-(aq) \longrightarrow \mathrm{ZnO}(s) + \mathrm{H_2O}(l) + 2\mathrm{e}^- \\
&\text{bakskaut:} && 2\mathrm{MnO_2}(s) + \mathrm{H_2O}(l) + 2\mathrm{e}^- \longrightarrow \mathrm{Mn_2O_3}(s) + 2\mathrm{OH}^-(aq) \\
&\text{selluhvarf:} && \mathrm{Zn}(s) + 2\mathrm{MnO_2}(s) \longrightarrow \mathrm{ZnO}(s) + \mathrm{Mn_2O_3}(s) \qquad E_{\text{cell}} = +1.43\ \text{V}
\end{aligned}$$

Alkalírafhlaða getur skilað um þrisvar til fimm sinnum meiri orku en sink-kolefnisþurrsella af svipaðri stærð. Alkalírafhlöður geta lekið kalíumhýdroxíði og því ætti að fjarlægja þær úr tækjum ef geyma á þau lengi. Þótt sumar alkalírafhlöður séu endurhlaðanlegar eru flestar einnota. Tilraunir til að endurhlaða alkalírafhlöðu sem er ekki endurhlaðanleg leiða oft til þess að rafhlaðan rofnar og raflausnin, sem inniheldur kalíumhýdroxíð, lekur út.



Mynd 17.10 Alkalírafhlöður voru hannaðar sem endurbættir arftakar sink-kolefnisrafhlaðna (þurrsellna).

TENGILL Á NÁMSEFNI

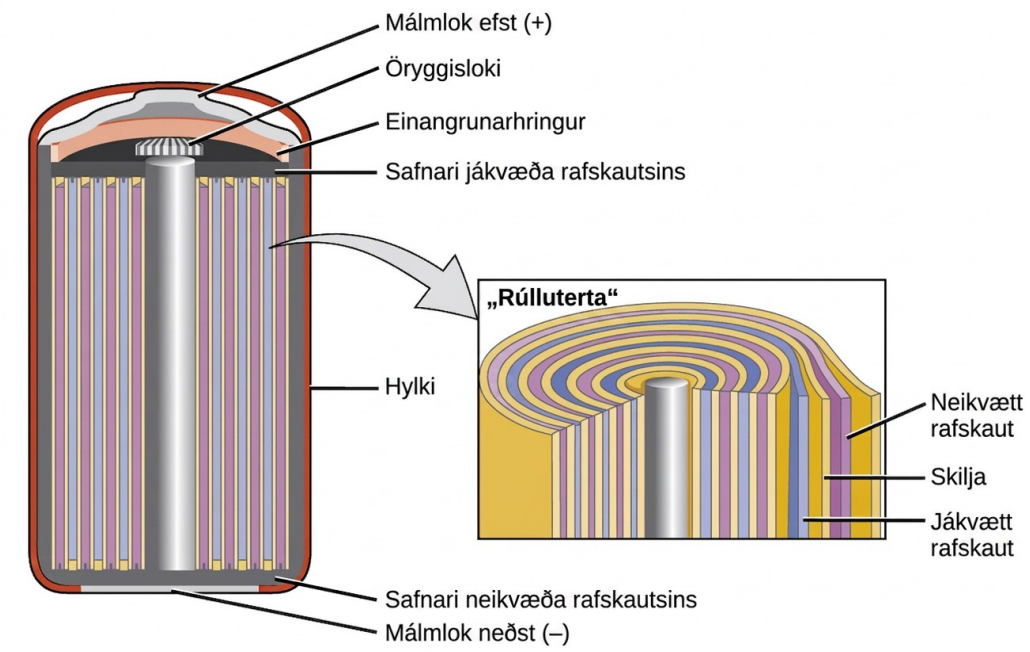
Farðu á þessa vefsíðu til að læra meira um alkalírafhlöður.

Endurhlaðanlegar rafhlöður

Nikkel-kadmíumrafhlöður, eða NiCd-rafhlöður (mynd 17.11), samanstanda af nikkelhúðuðu bakskauti, kadmíumhúðuðu forskauti og kalíumhýdroxíðraflausn. Jákvæðu og neikvæðu plöturnar, aðskildar með skilju sem kemur í veg fyrir skammhlaup, eru rúllaðar saman og settar í hylkið. Þetta er „rúllutertu“-hönnun sem gerir NiCd-rafhlöðunni kleift að skila miklu meiri straumi en alkalírafhlaða af svipaðri stærð. Hvörfin eru

$$\begin{aligned}
&\text{forskaut:} && \mathrm{Cd}(s) + 2\mathrm{OH}^-(aq) \longrightarrow \mathrm{Cd(OH)_2}(s) + 2\mathrm{e}^- \\
&\text{bakskaut:} && \mathrm{NiO_2}(s) + 2\mathrm{H_2O}(l) + 2\mathrm{e}^- \longrightarrow \mathrm{Ni(OH)_2}(s) + 2\mathrm{OH}^-(aq) \\
&\text{selluhvarf:} && \mathrm{Cd}(s) + \mathrm{NiO_2}(s) + 2\mathrm{H_2O}(l) \longrightarrow \mathrm{Cd(OH)_2}(s) + \mathrm{Ni(OH)_2}(s) \qquad E_{\text{cell}} \sim 1.2\ \mathrm{V}
\end{aligned}$$

Sé rétt farið með NiCd-rafhlöðu er hægt að endurhlaða hana um það bil 1000 sinnum. Kadmíum er eitraður þungmálmur og því ætti aldrei að rjúfa eða brenna NiCd-rafhlöður, og farga skal þeim samkvæmt viðeigandi reglum um spilliefni.



Mynd 17.11 NiCd rafhlöður nota „rúllutertu“-hönnun sem eykur verulega þann straum sem rafhlaðan getur skilað miðað við alkalírafhlöðu af svipaðri stærð.

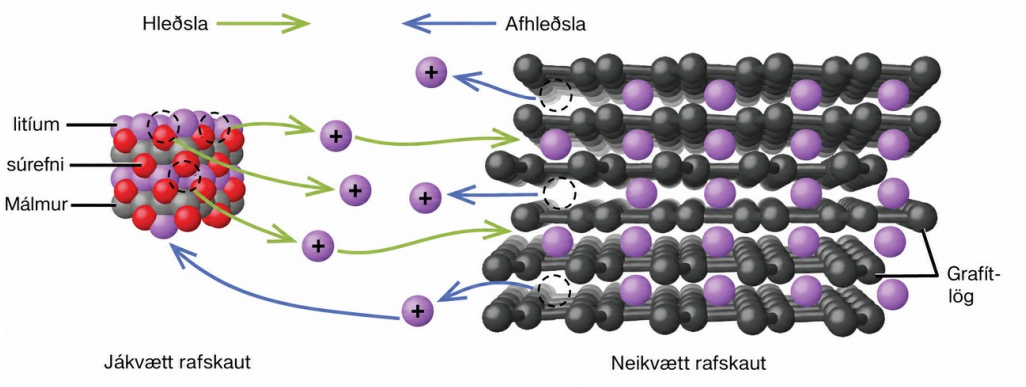
TENGILL Á NÁMSEFNI

Farðu á þessa vefsíðu til að fá frekari upplýsingar um endurhlaðanlegar nikkel-kadmíumrafhlöður.

Litíumjónarafhlöður (mynd 17.12) eru meðal vinsælustu endurhlaðanlegu rafhlaðnanna og eru notaðar í mörgum færanlegum rafeindatækjum. Efnahvörfin eru

$$\begin{aligned}
&\text{bakskaut:} && \mathrm{Li_{1-}}_x\mathrm{CoO_2} + x\,\mathrm{Li}^+ + x\,\mathrm{e}^- \rightleftharpoons \mathrm{LiCoO_2} \\
&\text{forskaut:} && x\,\mathrm{LiC_6} \rightleftharpoons x\,\mathrm{Li}^+ + x\,\mathrm{e}^- + x\,\mathrm{C_6} \\
&\text{selluhvarf:} && \mathrm{Li_{1-}}_x\mathrm{CoO_2} + x\,\mathrm{LiC_6} \rightleftharpoons \mathrm{LiCoO_2} + x\,\mathrm{C_6} \qquad E_{\text{cell}} \sim 3.7\ \mathrm{V}
\end{aligned}$$

Breytileg efnahlutföll í rafhlöðuhvarfinu valda breytilegri íspennu, en við dæmigerðar aðstæður er x venjulega ekki stærra en 0,5 og íspenna rafhlöðunnar er um það bil 3,7 V. Litíumrafhlöður eru vinsælar vegna þess að þær geta skilað miklum straumi, eru léttari en sambærilegar rafhlöður af öðrum gerðum, halda nær stöðugri spennu við afhleðslu og missa hleðslu hægt við geymslu.



Mynd 17.12 Í litíumjónarafhlöðu flæðir hleðsla þegar litíumjónir flytjast milli forskauts og bakskauts.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Heimsæktu þetta vefsvæði til að fá frekari upplýsingar um litíumjónarafhlöður.

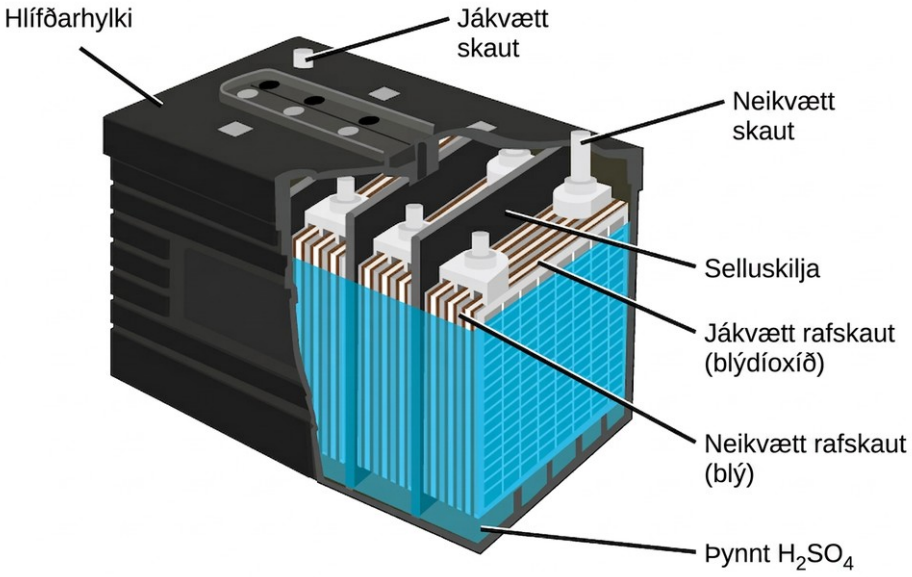
Blýsýrurafhlaðan (mynd 17.13) er algeng tegund hleðslurafhlöðu í bifreiðum. Hún er ódýr og getur framleitt þann mikla straum sem startarar í bifreiðum þurfa. Efnahvörfin fyrir blýsýrurafhlöðu eru

$$\text{forskaut:} \quad \mathrm{Pb}(s) + \mathrm{HSO_4}^-(aq) \longrightarrow \mathrm{PbSO_4}(s) + \mathrm{H}^+(aq) + 2\mathrm{e}^-$$

$$\text{bakskaut:} \quad \mathrm{PbO_2}(s) + \mathrm{HSO_4}^-(aq) + 3\mathrm{H}^+(aq) + 2\mathrm{e}^- \longrightarrow \mathrm{PbSO_4}(s) + 2\mathrm{H_2O}(l)$$

$$\text{selluhvarf:} \quad \mathrm{Pb}(s) + \mathrm{PbO_2}(s) + 2\mathrm{H_2SO_4}(aq) \longrightarrow 2\mathrm{PbSO_4}(s) + 2\mathrm{H_2O}(l) \qquad E_{\text{cell}} \sim 2\ \mathrm{V}$$

Hver sella gefur 2 V og því eru sex sellur raðtengdar til að mynda 12 V bílarafhlöðu. Blýsýrurafhlöður eru þungar og innihalda ætandi fljótandi raflausn, $H_2SO_4(aq)$, en eru oft valdar vegna mikils straumþéttleika. Þar sem þessar rafhlöður innihalda umtalsvert magn af blýi verður alltaf að farga þeim á réttan hátt.



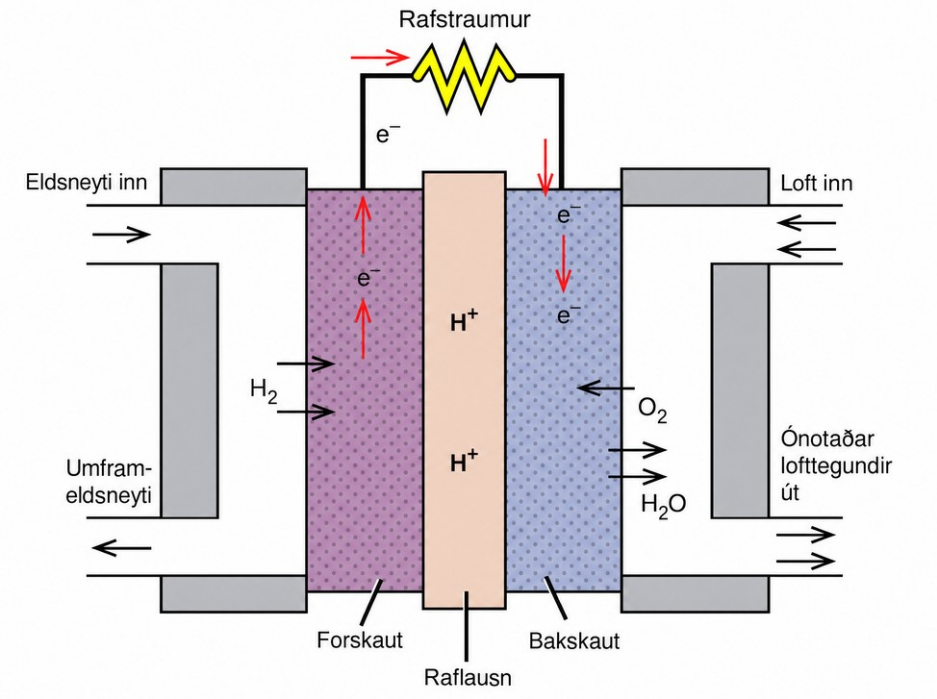
Mynd 17.13 Blýsýrurafhlaðan í bifreiðinni þinni samanstendur af sex raðtengdum sellum sem gefa 12 V.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Heimsæktu þetta vefsvæði til að fá frekari upplýsingar um blýsýrurafhlöður.

Efnarafalar

Efnarafall er galvanísk sella sem notar hefðbundið brennslueldsneyti, oftast vetni eða metan, sem er stöðugt matað inn í selluna ásamt oxara. Annað, en sjaldgæfara, heiti á efnarafala er *flæðirafhlaða*. Innan sellunnar gangast eldsneyti og oxari undir sömu oxunar-afoxunarhvörf og við bruna, en með rafefnafræðilegu ferli þar sem hvati hraðar hvörfunum og orkunýtnin er mun betri. Til dæmis notar dæmigerður vetnisefnarafall grafítrafskaut með innfelldum hvötum sem byggjast á platínu til að hraða hálfselluhvörfunum tveimur:



Mynd 17.14 Í þessum vetnisefnarafala hvarfast súrefni úr loftinu við vetni og myndar vatn og rafmagn.

$$\begin{aligned}
&\text{Forskaut:} && 2H_2(g) \longrightarrow 4H^+(aq) + 4e^- \\
&\text{Bakskaut:} && O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(g) \\
&\text{Selluhvarf:} && 2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(g) \qquad E_{\text{cell}} \sim 1.2\ \text{V}
\end{aligned}$$

Þessar gerðir efnarafala framleiða almennt um það bil 1,2 V. Í samanburði við brunahreyfil er orkunýtni efnarafals sem notar sama oxunar-afoxunarhvarf yfirleitt meira en tvöfalt meiri, um 50%–75% fyrir efnarafal samanborið við um 20%–25% fyrir hreyfil. Vetnisefnarafalar eru oft notaðir í lengri geimferðum og frumgerðir fyrir fólksbíla hafa verið þróaðar, þótt tæknin sé enn tiltölulega skammt á veg komin.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Skoðaðu þennan tengil til að fræðast meira um efnarafala.

17.6 Tæring

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- skilgreina tæringu
- nefna nokkrar aðferðir sem notaðar eru til að koma í veg fyrir eða hægja á tæringu

Tæring er venjulega skilgreind sem niðurbrot málma af völdum náttúrulegs rafefnafræðilegs ferlis. Ryðmyndun á járni, sverting silfurs og blágræn patína sem myndast á kopar eru allt dæmi um tæringu. Heildarkostnaður við viðgerðir og varnir vegna tæringar í Bandaríkjunum er verulegur og er talinn nema meira en hálfri billjón dollara á ári.

EFNAFRÆÐI Í DAGLEGU LÍFI

Frelsisstyttan: litabreytingar

Frelsisstyttan er kennileiti sem allir Bandaríkjamenn þekkja. Auðvelt er að bera kennsl á hana vegna hæðar hennar, stellingar og sérstaka blágræna litarins (mynd 17.15). Þegar styttan var fyrst afhent frá Frakklandi var hún ekki græn heldur brún, litur koparhúðarinnar. Hvernig breytti Frelsisstyttan þá um lit? Útlitsbreytingin stafaði beint af tæringu. Koparinn, sem er meginhluti styttunnar, oxaðist hægt í lofti. Oxunar-afoxunarhvörf koparmálms í umhverfinu gerast í nokkrum skrefum: kopar oxast fyrst í kopar(I)oxíð (Cu_2O), sem er rautt, og síðan í kopar(II)oxíð, sem er svart:

$$2Cu(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow Cu_2O(s)(\text{rautt})$$

$$Cu_2O(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow 2CuO(s)(\text{svart})$$

Á fyrri hluta síðustu aldar var mikið brennt af kolum sem innihéldu oft mikinn brennistein. Þar af leiðandi hvörfuðust brennisteinsþríoxíð, koltvíoxíð og vatn í andrúmsloftinu við CuO:

$$2CuO(s) + CO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow Cu_2CO_3(OH)_2(s)(\text{grænt})$$

$$3CuO(s) + 2CO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow Cu_3(CO_3)_2(OH)_2(s)(\text{blátt})$$

$$4CuO(s) + SO_3(g) + 3H_2O(l) \rightarrow Cu_4SO_4(OH)_6(s)(\text{grænt})$$

Þessi þrjú efnasambönd valda hinni einkennandi blágrænu patínu sem sést á Frelsisstyttunni og öðrum koparmannvirkjum utandyra. Sem betur fer myndar patínan verndandi lag á yfirborði koparsins og kemur þannig í veg fyrir frekari tæringu á koparnum þar undir. Myndun slíks verndarlags kallast passívering, fyrirbæri sem rætt er nánar í öðrum kafla bókarinnar.



(a) (b)

Mynd 17.15 (a) Frelsisstyttan er þakin koparhúð og var upphaflega brún, eins og sést á þessu málverki. (b) Veðrun hefur leitt til myndunar þeirrar blágrænu patínu sem sést í dag.

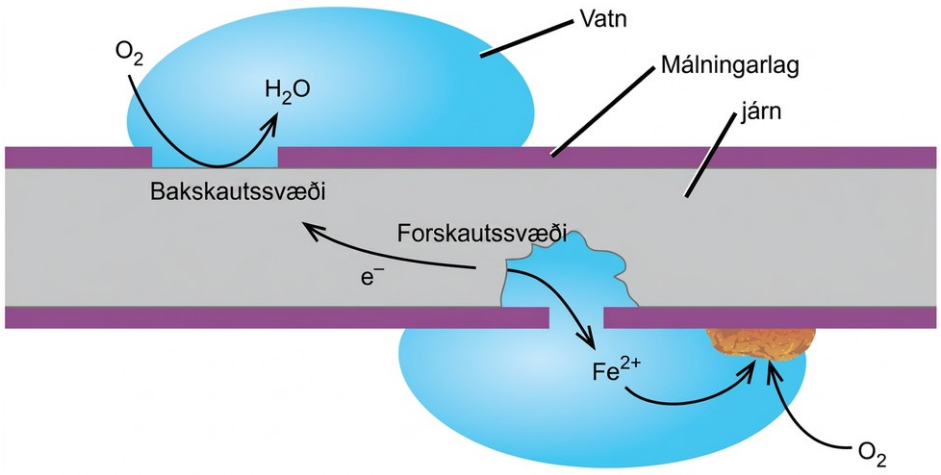
Sennilega er þekktasta dæmið um tæringu ryðmyndun á járni. Járn ryðgar þegar það kemst í snertingu við súrefni og vatn. Við ryðmyndun myndast galvaníhlaða á yfirborði járnsins, eins og sýnt er á mynd 17.16. Viðeigandi oxunar- og afoxunarhvörfum er lýst með eftirfarandi jöfnum:

$$\begin{array}{lll} \text{forskaut:} & \mathrm{Fe}(s) \longrightarrow \mathrm{Fe}^{2+}(aq) + 2\mathrm{e}^- & E^\circ_{\mathrm{Fe}^{2+}/\mathrm{Fe}} = -0.44\ \mathrm{V} \\ \text{bakskaut:} & \mathrm{O_2}(g) + 4\mathrm{H}^+(aq) + 4\mathrm{e}^- \longrightarrow 2\mathrm{H_2O}(l) & E^\circ_{\mathrm{O_2/O^2}} = +1.23\ \mathrm{V} \\ \text{heildarhvarf:} & 2\mathrm{Fe}(s) + \mathrm{O_2}(g) + 4\mathrm{H}^+(aq) \longrightarrow 2\mathrm{Fe}^{2+}(aq) + 2\mathrm{H_2O}(l) & E^\circ_{\mathrm{cell}} = +1.67\ \mathrm{V} \end{array}$$

Frekari hvörf járn(II)-myndefnisins í röku lofti leiða til myndunar vötnaðs járn(III)oxíðs sem kallast ryð:

$$4\,\mathrm{Fe}^{2+}(aq) + \mathrm{O_2}(g) + (4+2x)\,\mathrm{H_2O}(l) \rightarrow 2\,\mathrm{Fe_2O_3}\cdot x\,\mathrm{H_2O}(s) + 8\,\mathrm{H}^+(aq)$$

Hlutföll efna í vötnaða efnasambandinu eru breytileg, eins og x í formúlunni gefur til kynna. Ólíkt patínunni á kopar myndar ryð ekki verndandi lag og því heldur tæring járns áfram þegar ryðið flagnar af og nýtt járn kemst í snertingu við andrúmsloftið.



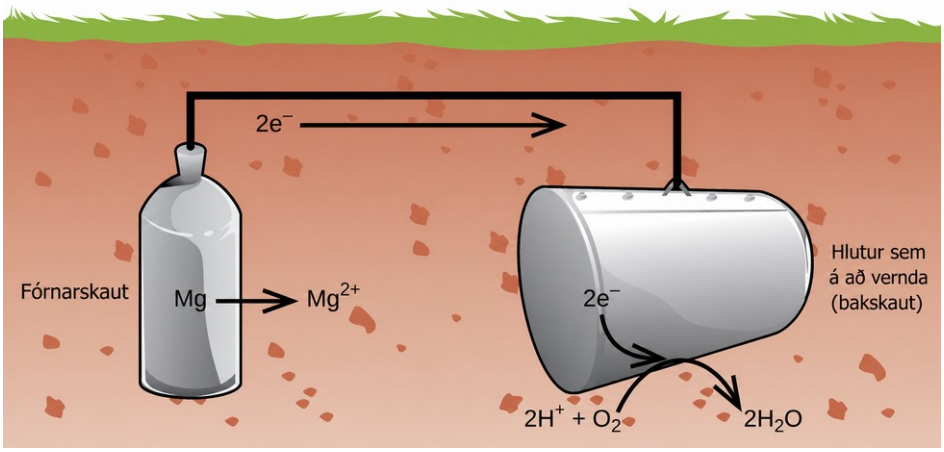
Mynd 17.16 Tæring getur átt sér stað þegar málað yfirborð járns eða stáls kemst í snertingu við umhverfið vegna rispu í málningunni. Þá myndast galvaníhlaða sem má nálga með einfaldri sellutáknun: $Fe(s) \mid Fe^{2+}(aq) \parallel O_2(aq), H_2O(l) \mid Fe(s)$.

Ein leið til að koma í veg fyrir að járn tærist er að halda því máluðu. Málningarlagið kemur í veg fyrir að vatn og súrefni, sem eru nauðsynleg fyrir ryðmyndun, komist í snertingu við járnið. Svo lengi sem málningin er heil er járnið varið gegn tæringu.

Aðrar aðferðir felast í því að blanda öðrum málmum saman við járnið. Ryðfrítt stál er til dæmis járnblanda sem inniheldur lítið magn af krómi. Krómið safnast gjarnan nálægt yfirborðinu, þar sem það tærist og myndar verndandi oxíðlag sem ver málminn undir.

Einnig er hægt að vernda járn og aðra málma gegn tæringu með galvaníseringu, ferli þar sem málmurinn sem á að vernda er húðaður með lagi af málmi sem oxast auðveldar, venjulega sinki. Þegar sinklagið er heilt kemur það í veg fyrir að loft komist að járninu undir og hindrar þannig tæringu. Ef sinklagið rofnar vegna tæringar eða núnings getur járnið samt verið varið með bakskautsvörn, sem lýst er í næstu málsgrein.

Önnur mikilvæg leið til að vernda málm er að gera hann að bakskauti í galvaníhlöðu. Þetta kallast bakskautsvörn og má nota fyrir fleiri málma en járn. Til dæmis má koma í veg fyrir eða draga verulega úr ryðmyndun í neðanjarðargeymum og lögnum úr járni með því að tengja þau við virkari málm, svo sem sink eða magnesíum (mynd 17.17). Þetta er einnig notað til að verja málmhluta í vatnshitakútum. Virkari málmarnir, sem hafa lægri afoxunaríspennu, kallast fórnarskaut vegna þess að þeir eyðast þegar þeir tærast, það er oxast, við forskautið. Málmurinn sem á að vernda þjónar sem bakskaut fyrir afoxun súrefnis úr lofti og leiðir einfaldlega rafeindirnar sem flytjast án þess að hvarfast sjálfur. Ef fylgst er rétt með fórnarskautunum og þeim skipt út reglulega má lengja endingartíma járngeyma verulega.



Mynd 17.17 Bakskautsvörn er gagnleg aðferð til að koma í veg fyrir tæringu neðanjarðargeyma með rafefnafræðilegum hætti.

17.7 Rafgreining

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- lýst ferli rafgreiningar
- borið saman virkni rafgreiningarsella og galvaníhlaðna
- framkvæmt efnamagnsreikninga fyrir rafgreiningarferli

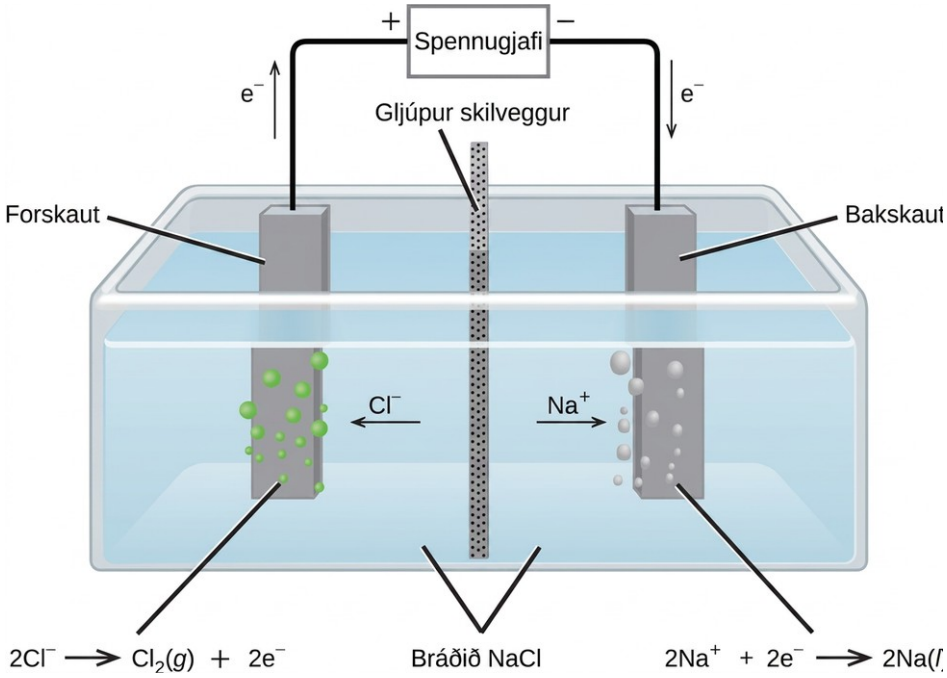
Hingað til í þessum kafla hefur verið fjallað um rafefnafræðilegar sellur þar sem sjálfgeng oxunar-afoxunarhvörf eiga sér stað, það er galvaníhlöður. Í slíkum sellum vinnur oxunar-afoxunarkerfið rafvinnu á umhverfi sínu þegar rafeindir sem myndast í hvarfinu fara um ytri rafrás. Í þessum síðasta hluta kaflans er fjallað um aðra sviðsmynd: ytri rafrás vinnur vinnu á oxunar-afoxunarkerfi með því að leggja á næga spennu til að knýja fram hvarf sem annars væri ósjálfgengt. Þetta ferli kallast rafgreining. Þekkt dæmi er hleðsla rafhlöðu, þar sem ytri orkugjafi knýr afhleðsluhvarf sellunnar í öfuga átt og endurheimtir að einhverju leyti samsetningu hálfsellnanna og spennu rafhlöðunnar. Rafgreining er einnig notuð við vinnslu málmgrýtis, framleiðslu algengra efna og rafhúðun málma á ýmsar vörur, svo sem skartgripi, áhöld og bílavarahluti. Til að skýra helstu hugtök rafgreiningar verða nokkur tiltekin ferli skoðuð nánar.

Rafgreining bráðins natríumklóríðs

Málmkennt natríum, Na, og klórgas, Cl_2, eru notuð í margvíslegum tilgangi. Iðnaðarframleiðsla þeirra byggist á rafgreiningu bráðins natríumklóríðs, NaCl(l), í stórum stíl. Í iðnaðarferlinu er venjulega notuð Downs-sella sem svipar til einfaldaðrar myndar á mynd 17.18. Hvörfin í ferlinu eru:

$$\begin{aligned}
&\text{anode:} && 2\mathrm{Cl}^-(l) \longrightarrow \mathrm{Cl}_2(g) + 2\mathrm{e}^- \\
&\text{cathode:} && \mathrm{Na}^+(l) + \mathrm{e}^- \longrightarrow \mathrm{Na}(l) \\
&\text{cell:} && 2\mathrm{Na}^+(l) + 2\mathrm{Cl}^-(l) \longrightarrow 2\mathrm{Na}(l) + \mathrm{Cl}_2(g)
\end{aligned}$$

Íspenna sellunnar fyrir ferlið hér að ofan er neikvæð, sem sýnir að hvarfið eins og það er ritað, sundrun fljótandi NaCl, er ósjálfgengt. Til að knýja hvarfið áfram verður að leggja á selluna jákvæða spennu sem er stærri að tölugildi en neikvæða íspennan.



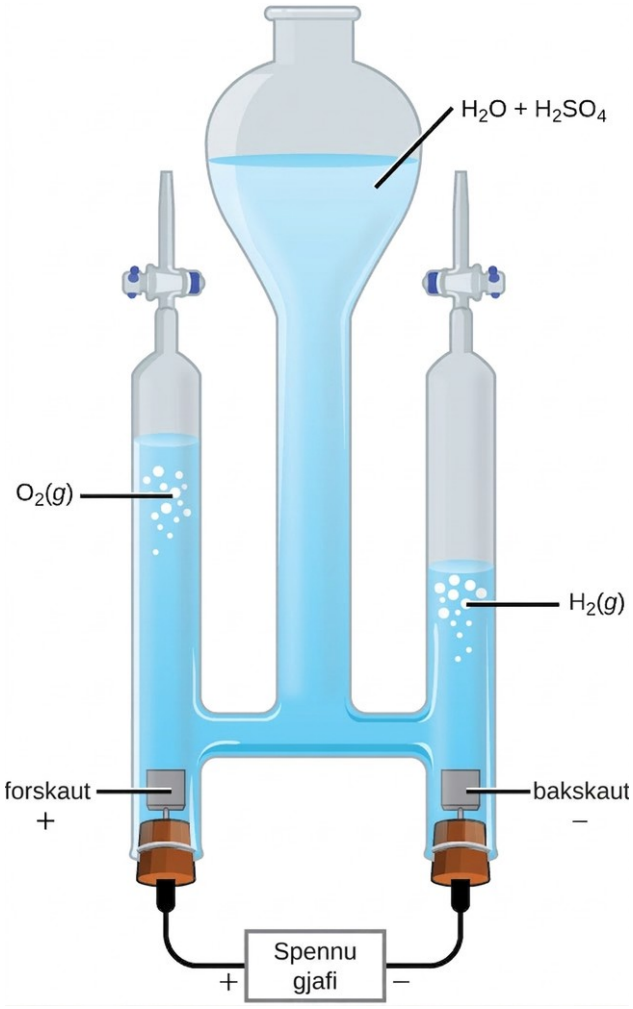
Mynd 17.18 Sellur af þessu tagi (sella til rafgreiningar á bráðnu natríumklóríði) eru notaðar í Downs-ferlinu til framleiðslu á natríum og klóri, og þær nota venjulega bakskaut úr járni og forskaut úr kolefni.

Rafgreining vatns

Hægt er að sundra vatni með rafgreiningu í sellu sem svipar til þeirrar sem sýnd er á mynd 17.19. Til að bæta rafleiðni án þess að bæta við annarri oxunar-afoxunartegund er styrkur vetnisjóna í vatninu venjulega aukinn með sterkri sýru. Oxunar-afoxunarferlin í þessari sellu eru

$$\begin{aligned}
&\text{anode:} && 2\mathrm{H_2O}(l) \longrightarrow \mathrm{O_2}(g) + 4\mathrm{H}^+(aq) + 4\mathrm{e}^- && E^\circ_{\text{anode}} &= +1.229\ \mathrm{V} \\
&\text{cathode:} && 2\mathrm{H}^+(aq) + 2\mathrm{e}^- \longrightarrow \mathrm{H_2}(g) && E^\circ_{\text{cathode}} &= 0\ \mathrm{V} \\
&\text{cell:} && 2\mathrm{H_2O}(l) \longrightarrow 2\mathrm{H_2}(g) + \mathrm{O_2}(g) && E^\circ_{\text{cell}} &= -1.229\ \mathrm{V}
\end{aligned}$$

Aftur er íspennan fyrir selluna eins og hún er rituð neikvæð, sem sýnir að selluhvarfið er ósjálfgengt og verður að knýja áfram með því að leggja á spennu sem er meiri en +1,229 V. Hafa ber í huga að staðalrafskautsspennur eru hér notaðar til að styðja varmafræðilega spá, þótt sellan starfi ekki við staðalaðstæður. Því ætti í besta falli að líta á reiknaðar íspennur sem gróft mat.



Mynd 17.19 Rafgreining vatns framleiðir efnajafngilt magn af súrefnisgasi við forskautið og vetni við bakskautið.

Rafgreining vatnslausnar af natríumklóríði

Þegar vatnslausnir jónaefna eru rafgreindar geta hálfhvörf forskauts og bakskauts falið í sér rafgreiningu annaðhvort vatnstegunda (H_2O, H^+, OH^-) eða uppleystra tegunda, það er katjóna og anjóna efnasambandsins. Til dæmis gæti rafgreining vatnslausnar af natríumklóríði falið í sér annað hvort þessara tveggja forskautshvarfa:

$$\begin{aligned} &\text{(i)}\ 2\mathrm{Cl}^-(aq) \longrightarrow \mathrm{Cl}_2(g) + 2\,\mathrm{e}^- && E^\circ_{\text{anode}} = +1.35827\ \mathrm{V} \\ &\text{(ii)}\ 2\mathrm{H_2O}(l) \longrightarrow \mathrm{O}_2(g) + 4\mathrm{H}^+(aq) + 4\mathrm{e}^- && E^\circ_{\text{anode}} = +1.229\ \mathrm{V} \end{aligned}$$

Staðalrafskautsspennur þessara tveggja hálfhvarfa gefa til kynna að vatn geti oxast við minna jákvæða spennu (+1,229 V) en klóríðjón (+1,358 V). Varmafræðin spáir því að vatn myndi oxast auðveldar, en í reynd kemur í ljós að klórgas myndast við forskautið vegna yfirspennu og hraðafræðilegra þátta.

Ef sjónum er beint að bakskautinu eru möguleikarnir á afoxun eftirfarandi:

$$\begin{aligned}
&\text{(iii) } 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) && E^\circ_{\text{cathode}} = 0\ \text{V}\\
&\text{(iv) } 2H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq) && E^\circ_{\text{cathode}} = -0.8277\ \text{V}\\
&\text{(v) } Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s) && E^\circ_{\text{cathode}} = -2.71\ \text{V}
\end{aligned}$$

Samanburður á þessum staðalrafskautsspennum bendir til þess að afoxun vetnisjóna sé varmafræðilega hagstæðust. Í hlutlausri vatnslausn natríumklóríðs er styrkur vetnisjóna þó langt undir staðalgildinu 1 M, um það bil 10^{-7} M, og því er bakskautshvarfið sem sést í reynd afoxun vatns.

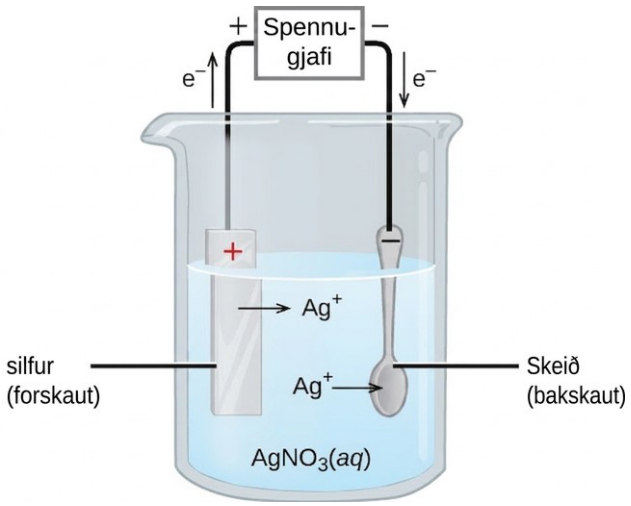
$$\text{cell: } 2\,H_2O(l) + 2\,Cl^-(aq) \rightarrow H_2(g) + Cl_2(g) + 2\,OH^-(aq)\quad E^\circ_{\text{cell}} = -2.186\,V$$

Þetta rafgreiningarhvarf er hluti af klór-alkalíferlinu sem iðnaðurinn notar til að framleiða klór og natríumhýdroxíð (lút).

EFNAFRÆÐI Í DAGLEGU LÍFI

Rafhúðun

Mikilvæg notkun rafgreiningarsella er rafhúðun. Rafhúðun myndar þunnt lag af einum málmi á leiðandi yfirborði. Rafhúðun er meðal annars notuð til að auka tæringarþol, styrkja yfirborð, bæta útlit eða hreinsa málm. Þeir þættir sem þarf að stýra við rafhúðun eru svipaðir og í öðrum rafgreiningarferlum.



Mynd 17.20 Þessi skýringarmynd sýnir rafgreiningarsellu til að silfurhúða hnífapör.

Á myndinni er forskautið silfurrafskautið vinstra megin. Bakskautið er skeiðin hægra megin, sem er gerð úr ódýrari málmi. Bæði rafskautin eru á kafi í silfurnítratlausn. Þegar nægileg spenna er lögð á selluna oxast silfur við forskautið:

$$\text{anode: } Ag(s) \rightarrow Ag^+(aq) + e^-$$

og silfurjónir afoxast við bakskautið, það er á skeiðinni:

$$\text{cathode: } Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$$

Nettóniðurstaðan er flutningur silfurmálms frá forskautinu til bakskautsins. Stýra þarf nokkrum tilraunaþáttum vandlega til að fá hágæða silfurhúðun, þar á meðal nákvæmri samsetningu raflausnarinnar, spennu sellunnar og hraða rafgreiningarhvarfsins, það er rafstraumnum.

Magnbundnir þættir rafgreiningar

Rafstraumur er skilgreindur sem flæðihraði hlaðinna einda. Í þessari umræðu skiptir mestu máli flæði rafeinda. Straumur er mældur í einingunni amper, sem er eitt kúlomb á sekúndu (A = 1 C/s). Flutt hleðsla, Q, er því margfeldi straumsins I og tímans t:

$$Q = I\,t$$

Þegar rafeindir færast í oxunar-afoxunarferli má nota efnamagnshlutföll hvarfsins til að leiða heildarhleðsluna sem um ræðir. Til dæmis felur almenna afoxunarhvarfið

$$\mathrm{M}^{n+}(aq) + n\mathrm{e}^- \rightarrow \mathrm{M}(s)$$

í sér flutning n móla rafeinda. Flutt hleðsla er því

$$Q = n\,F$$

þar sem F er Faraday-fastinn, hleðslan í kúlombum fyrir eitt mól rafeinda. Ef hvarfið á sér stað í rafefnafræðilegri sellu er auðvelt að mæla rafstrauminn og nota hann í efnamagnsreikningum fyrir selluhvarfið.

DÆMI 17.9

Að breyta straumi í mól rafeinda

Í ferli sem notað er til að rafhúða silfur var 10,23 A straumur látinn renna um rafgreiningarsellu í nákvæmlega 1,00 klukkustund. Hversu mörg mól rafeinda fóru um selluna? Hvaða massi af silfri settist á bakskautið úr silfurnítratlausninni?

Lausn

Nota má Faraday-fastann til að breyta hleðslunni Q í mól rafeinda n. Hleðslan er straumurinn I margfaldaður með tímanum:

$$n = \frac{Q}{F} = \frac{\frac{10.23\ \mathrm{C}}{\mathrm{s}} \times 1\ \mathrm{hr} \times \frac{60\ \mathrm{min}}{\mathrm{hr}} \times \frac{60\ \mathrm{s}}{\mathrm{min}}}{96{,}485\ \mathrm{C/mol\ e^-}} = \frac{36{,}830\ \mathrm{C}}{96{,}485\ \mathrm{C/mol\,e^-}} = 0.3817\ \mathrm{mol\ e^-}$$

Samkvæmt dæminu inniheldur lausnin $AgNO_3$, þannig að hvarfið við bakskautið felur í sér 1 mól rafeinda fyrir hvert mól silfurs

$$\text{cathode: } \mathrm{Ag}^+(aq) + \mathrm{e}^- \rightarrow \mathrm{Ag}(s)$$

The atomic mass of silver is 107.9 g/mol, so

$$\text{mass Ag} = 0.3817\ \text{mol e}^- \times \frac{1\ \text{mol Ag}}{1\ \text{mol e}^-} \times \frac{107.9\ \text{g Ag}}{1\ \text{mol Ag}} = 41.19\ \text{g Ag}$$

Prófaðu þig

Hægt er að framleiða álmálm úr ál(III) jónum með rafgreiningu. Hvert er hálfhvarfið við bakskautið? Hvaða massi af álmálmi fengist ef 25,0 A straumur færi um lausnina í 15,0 mínútur?

SVAR:

$\text{Al}^{3+}(aq) + 3\,\text{e}^- \rightarrow \text{Al}(s)$; 0.0777 mol Al = 2.10 g Al.

DÆMI 17.10

Tími sem þarf til útfellingar

Í einu ferli þarf að fella út 0,010 mm lag af króm á hlut sem hefur heildaryfirborðsflatarmálið 3,3 m² úr lausn sem inniheldur króm(III) jónir. Hversu langan tíma tæki að fella út krómlagið ef straumurinn væri 33,46 A? Eðlismassi króms er 7,19 g/cm³.

Lausn

Hvaða massa af sinki þarf til að galvanísera 3,00 m × 5,50 m járnplötu með 0,100 mm þykku sinklagi? Ef sinkið kemur úr lausn af $Zn(NO_3)_2$ og straumurinn er 25,5 A, hversu langan tíma tekur galvaníseringin? Eðlismassi sinks er 7,140 g/cm³.

$$\text{volume} = \left(0.010\ \text{mm} \times \frac{1\ \text{cm}}{10\ \text{mm}}\right) \times \left(3.3\,\text{m}^2 \times \left(\frac{10{,}000\,\text{cm}^2}{1\,\text{m}^2}\right)\right) = 33\ \text{cm}^3$$

Q = 4,56 mól Cr × (3 mól e^- / 1 mól Cr) × (96.485 C / mól e^-) = 1,32 × 10⁶ C

$$\text{mass} = \text{volume} \times \text{density} = 33\,\text{cm}^3 \times \frac{7.19\ \text{g}}{\text{cm}^3} = 237\ \text{g Cr}$$

$$\text{mol Cr} = 237\ \text{g Cr} \times \frac{1\ \text{mol Cr}}{52.00\ \text{g Cr}} = 4.56\ \text{mol Cr}$$

Efnahlutföll afoxunar króms(III) krefjast þriggja móla rafeinda fyrir hvert mól af krómi(0) sem myndast, og heildarhleðslan sem þarf er því:

$$Q = 4.56\ \text{mol Cr} \times \frac{3\,\text{mol e}^-}{1\ \text{mol Cr}} \times \frac{96485\ \text{C}}{\text{mol e}^-} = 1.32 \times 10^6\,\text{C}$$

Að lokum, ef þessi hleðsla fer í gegnum kerfið með hraðanum 33,46 C/s, er nauðsynlegur tími:

$$t = \frac{Q}{I} = \frac{1.32 \times 10^6\,\text{C}}{33.46\ \text{C/s}} = 3.95 \times 10^4\,\text{s} = 11.0\ \text{hr}$$

Prófaðu þig

Hvaða massa af sinki þarf til að galvanísera 3,00 m × 5,50 m járnplötu með 0,100 mm þykku sinklagi? Ef sinkið kemur úr lausn af $Zn(NO_3)_2$ og straumurinn er 25,5 A, hversu langan tíma tekur galvaníseringin? Eðlismassi sinks er 7,140 g/cm³.×

SVAR:

11.8 kg Zn requires 379 hours.

Lykilhugtök

virkt rafskaut
: rafskaut sem tekur þátt sem hvarfefni eða myndefni í oxunar-afoxunarhvarfi rafefnasellu; massi virks rafskauts breytist meðan á oxunar-afoxunarhvarfinu stendur

alkalírafhlaða
: frumrafhlaða svipuð þurrsellu sem notar basískan rafvaka, oft kalíumhýdroxíð; hún er endurbætt útgáfa þurrsellu með meiri orkurýmd og minni leka á rafvaka en dæmigerð þurrsella

forskaut
: rafskaut í rafefnasellu þar sem oxun á sér stað

rafhlaða
: ein galvaníhlaða eða nokkrar galvaníhlöður tengdar saman og hannaðar til að vera raforkugjafi

bakskaut
: rafskaut í rafefnasellu þar sem afoxun á sér stað

bakskautsvörn
: aðferð til að koma í veg fyrir tæringu málmhlutar með því að tengja hann við fórnarskaut úr málmi sem oxast auðveldlega

sellutáknun
: táknræn framsetning á íhlutum og efnahvörfum í rafefnasellu

íspenna (E_cell)
: spennumunur milli hálfsellu bakskauts og hálfsellu forskauts

styrkrafhlaða
: galvaníhlaða sem samanstendur af hálfsellum með sömu efnasamsetningu að undanskildum styrk eins oxunar- eða afoxunarhvarfefnis eða myndefnis

tæring
: niðurbrot málms með náttúrulegu rafefnafræðilegu ferli

þurrsella
frumrafhlaða, einnig kölluð sink-kolefnisrafhlaða, sem byggist á sjálfgengri oxun sinks með mangan(IV)oxíði

rafskautsspenna (E_X)
íspenna sellu þar sem hálfsellan sem um ræðir verkar sem bakskaut þegar hún er tengd við staðalvetnisrafskaut

rafgreining
ferli þar sem raforka er notuð til að knýja fram ósjálfgengt ferli

rafgreiningarsella
rafefnasella þar sem ytri raforkugjafi er notaður til að knýja fram ferli sem annars væri ósjálfgengt

Faraday-fastinn (F)
hleðsla eins móls rafeinda; F = 96.485 C/mól e^-

efnarafall
tæki sem svipar til galvaníhlaðna og krefst stöðugs framboðs oxunar- og afoxunarhvarfefna; einnig kallað flæðirafhlaða

galvaníhlaða (voltaíhlaða)
rafefnasella þar sem sjálfgengt oxunar-afoxunarhvarf fer fram; einnig kölluð voltaíhlaða

sinkhúðun (galvanhúðun)
aðferð til að verja járn eða svipaða málma gegn tæringu með því að húða þá þunnu lagi af sinki sem oxast auðveldlega

hálfsella
hluti sellu sem inniheldur oxunar-afoxunartvennd eins hvarfefnis

óvirkt rafskaut
rafskaut sem leiðir rafeindir til og frá hvarfefnum í hálfsellu en oxast hvorki né afoxast sjálft

blýsýrurafhlaða
endurhlaðanleg rafhlaða sem er mikið notuð í bifreiðum; hún samanstendur venjulega af sex galvaníhlöðum sem byggjast á blýhálfhvörfum í súrri lausn

litíumjónarafhlaða
mikið notuð endurhlaðanleg rafhlaða, algeng í færanlegum rafeindatækjum, sem byggist á flutningi litíumjóna milli forskauts og bakskauts

Nernst-jafnan
jafna sem lýsir sambandi íspennu oxunar-afoxunarkerfis við samsetningu þess

nikkel-kadmíumrafhlaða
endurhlaðanleg rafhlaða sem byggist á Ni/Cd-hálfsellum og hefur svipuð notagildi og litíumjónarafhlöður

frumsella
rafhlaða sem ekki er hægt að endurhlaða og er aðeins ætluð til einnar notkunar

fórnarskaut
rafskaut úr málmi sem oxast auðveldlega, oft magnesíum eða sinki, og er notað til að koma í veg fyrir tæringu málmhluta með bakskautsvörn

saltbrú
rör fyllt með óvirkri raflausn

hlaðsella
rafhlaða sem er hönnuð þannig að hægt sé að endurhlaða hana

staðalíspenna (E°_cell) $\left(E^\circ_{\text{cell}}\right)$
íspenna þegar öll hvarfefni og myndefni eru í staðalástandi (1 bar eða 1 atm fyrir lofttegundir; 1 M fyrir uppleyst efni), venjulega við 298,15 K

staðalrafskautsspenna (E°_X) $\left(E^\circ_X\right)$
rafskautsspenna mæld við staðalaðstæður (1 bar eða 1 atm fyrir lofttegundir; 1 M fyrir uppleyst efni), venjulega við 298,15 K

staðalvetnisrafskaut (SHE)
hálfsella byggð á vetniskerfinu H_2/H^+, með íspennu sem skilgreind er nákvæmlega 0 V við staðalaðstæður og er notuð sem algilt viðmið við mælingar á rafskautsspennu

Lykiljöfnur

$$E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{cathode}} - E^\circ_{\text{anode}}$$

$$E^\circ_{\text{cell}} = \frac{RT}{nF}\ln K$$

$$E^\circ_{\text{cell}} = \frac{0.0257\ \text{V}}{n}\ln K = \frac{0.0592\ \text{V}}{n}\log K \left(\text{at } 298.15\,K\right)$$

$$E_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{cell}} - \frac{RT}{nF}\ln Q \,(\text{Nernst equation})$$

$$E_{\text{cell}} = E^\circ{}_{\text{cell}} - \frac{0.0592\,V}{n}\log Q \left(\text{at } 298.15\,K\right)$$

$$\Delta G = -nFE_{\text{cell}}$$

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{\text{cell}}$$

$$w_{\text{ele}} = w_{\text{max}} = -nFE_{\text{cell}}$$

$$Q = I \times t = n \times F$$

Samantekt

17.1 Upprifjun á oxunar-afoxunarhvörfum

Oxunar-afoxunarhvörf eru skilgreind út frá breytingum á oxunartölum hvarfefna. Þau hvörf sem skipta mestu máli í rafefnafræði fela í sér raunverulegan flutning rafeinda. Oxunar-afoxunarferli í vatnslausn fela oft í sér vatn eða einkennandi jónir þess, H^+ og OH^-, sem hvarfefni til viðbótar við oxara og afoxara, og getur verið krefjandi að stilla jöfnur fyrir slík hvörf. Hálfhvarfsaðferðin er kerfisbundin leið til að stilla þessar jöfnur þar sem oxunarhálfhvarf og afoxunarhálfhvarf eru meðhöndluð hvort í sínu lagi.

17.2 Galvaníhlöður

Galvaníhlöður eru tæki þar sem sjálfgengt oxunar-afoxunarhvarf fer fram óbeint, með oxara og afoxara í aðskildum hálfsellum. Rafeindir flytjast frá afoxaranum í forskautshálfsellunni til oxarans í bakskautshálfsellunni um ytri rafrás. Óvirkar jónir í lausn flytjast milli hálfsellna, um saltbrú, til að viðhalda hleðslujafnvægi. Byggingu og samsetningu galvaníhlöðu má lýsa stuttlega með efnaformúlum og öðrum táknum í sellutáknun.

17.3 Rafskautsspennur og íspennur

Stærðin spenna, E, lýsir orku sem tengist aðskilnaði eða flutningi hleðslu. Í rafefnafræði eru íspennur sella og hálfsellna varmafræðilegar stærðir sem endurspegla drifkraft eða sjálfgengni oxunar-afoxunarferla þeirra. Íspenna rafefnasellu er spennumunurinn milli bakskauts og forskauts. Til að auðvelda miðlun gagna um hálfselluspennur er staðalvetnisrafskautinu (SHE) gefin spennan nákvæmlega 0 V og það notað til að skilgreina rafskautsspennu fyrir hverja hálfsellu. Rafskautsspenna hálfsellu, E_X, er íspenna sellu þar sem viðkomandi hálfsella verkar sem bakskaut þegar hún er tengd við SHE sem verkar sem forskaut. Þegar hálfsellan starfar við staðalaðstæður er spenna hennar staðalrafskautsspenna, E°_X. Staðalrafskautsspennur endurspegla hlutfallslegan oxunarstyrk hvarfefnis hálfhvarfsins; sterkari oxarar hafa stærri og jákvæðari E°_X-gildi. Nota má töflur yfir staðalrafskautsspennur til að reikna staðalíspennu, E°_cell, fyrir mörg oxunar-afoxunarhvörf. Fortákn íspennu sýnir hvort selluhvarfið er sjálfgengt: jákvæð gildi tákna sjálfgeng hvörf en neikvæð gildi ósjálfgeng hvörf, sem eru sjálfgeng í öfuga átt.

17.4 Íspenna, fríorka og jafnvægi

Íspenna er varmafræðileg stærð sem endurspeglar innri drifkraft oxunar-afoxunarferlis og tengist beint fríorkubreytingu og jafnvægisfasta ferlisins. Fyrir oxunar-afoxunarferli í rafefnasellum má reikna hámarks rafvinnu kerfisins út frá íspennu og efnamagnshlutföllum hvarfsins; hún er jöfn fríorkubreytingu ferlisins. Jafnvægisfasti oxunar-afoxunarhvarfs tengist íspennu hvarfsins með logaritma. Stærri og jákvæðari spennur tákna hvörf með meiri drifkraft sem ná jafnvægi þegar hvarfið er langt komið í átt að myndefnum, með stórt K-gildi. Að lokum breytist íspenna oxunar-afoxunarferlis með samsetningu hvarfblöndunnar og tengist staðalíspennu hvarfsins og hvarfkvóta þess, Q, eins og Nernst-jafnan lýsir.

17.5 Rafhlöður og efnarafalar

Galvaníhlöður sem eru sérstaklega hannaðar til að vera raforkugjafar kallast rafhlöður. Á markaði eru bæði einnota rafhlöður (frumsellur) og endurhlaðanlegar rafhlöður (hlaðsellur) fyrir margs konar notkun, og mikilvægar eiginleikalýsingar þeirra eru meðal annars íspenna, stærð og ending. Efnarafalar, stundum kallaðir flæðirafhlöður, eru tæki sem nýta orku sjálfgengra oxunar-afoxunarhvarfa sem tengjast venjulega brunaferlum. Líkt og rafhlöður beina efnarafalar rafeindaflutningi hvarfsins um ytri rafrás, en þeir krefjast stöðugs innstreymis oxunar-afoxunarhvarfefna, eldsneytis og oxara, úr ytri geymi. Efnarafalar eru yfirleitt mun skilvirkari en brunahreyflar við að breyta orkunni sem losnar í hvarfinu í nýtanlega vinnu.

17.6 Tæring

Sjálfgeng oxun málma með náttúrulegum rafefnafræðilegum ferlum kallast tæring. Þekkt dæmi eru ryðmyndun járns og sverting silfurs. Tæringarferli fela í sér myndun galvaníhlöðu þar sem mismunandi staðir á málmhlutnum verka sem forskaut og bakskaut, og tæringin á sér stað á forskautssvæðinu. Aðferðir til að koma í veg fyrir tæringu málma eru meðal annars hlífðarhúð úr sinki, sinkhúðun eða galvanhúðun, og fórnarskaut sem tengd eru við málmhlutinn, svokölluð bakskautsvörn.

17.7 Rafgreining

Hægt er að knýja fram ósjálfgeng oxunar-afoxunarferli í rafefnasellum með því að beita viðeigandi spennu frá ytri aflgjafa; ferlið kallast rafgreining. Rafgreining er undirstaða ákveðinna hreinsunarferla fyrir málmgrýti, iðnaðarframleiðslu margra efna og rafhúðunar málmlaga á ýmsar vörur. Mæling á rafstraumi meðan á rafgreiningu stendur gerir efnamagnsreikninga mögulega.

Æfingar

17.1 Upprifjun á oxunar-afoxunarhvörfum

1. Tilgreindu hvort hvert hálfhvarf hér að neðan sé oxun eða afoxun.

(a) $Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe$

(b) $Cr \rightarrow Cr^{3+} + 3e^-$

(c) $MnO_4{}^{2-} \rightarrow MnO_4{}^- + e^-$

(d) $Li^+ + e^- \rightarrow Li$

2. Tilgreindu hvort hvert hálfhvarf hér að neðan sé oxun eða afoxun.

(a) $Cl^- \rightarrow Cl_2$

(b) $Mn^{2+} \rightarrow MnO_2$

(c) $H_2 \rightarrow H^+$

(d) $NO_3{}^- \rightarrow NO$

3. Gerðu ráð fyrir að hvert par hálfhvarfa hér að neðan eigi sér stað í súrri lausn og skrifaðu stillta jöfnu fyrir heildarhvarfið.

(a)

$$Ca \rightarrow Ca^{2+} + 2e^-,$$

$$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$$

(b)

$$Li \rightarrow Li^+ + e^-,$$

$$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$$

(c)

$$Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e^-,$$

$$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$$

(d)

$$Ag \rightarrow Ag^+ + e^-,$$

$$MnO_4{}^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$$

4. Stilltu jöfnurnar hér að neðan og gerðu ráð fyrir að þær eigi sér stað í súrri lausn.

(a) $H_2O_2 + Sn^{2+} \rightarrow H_2O + Sn^{4+}$

(b) $PbO_2 + Hg \rightarrow Hg_2^{2+} + Pb^{2+}$

(c) $Al + Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Al^{3+} + Cr^{3+}$

5. Tilgreindu oxara og afoxara í hverju hvarfi í fyrri æfingu.

6. Stilltu jöfnurnar hér að neðan og gerðu ráð fyrir að þær eigi sér stað í basískri lausn.

(a)

$$SO_3^{2-}(aq) + Cu(OH)_2(s) \rightarrow SO_4^{2-}(aq) + Cu(OH)(s)$$

(b) $O_2(g) + Mn(OH)_2(s) \rightarrow MnO_2(s)$

(c) $NO_3^-(aq) + H_2(g) \rightarrow NO(g)$

(d)

$$Al(s) + CrO_4^{2-}(aq) \rightarrow Al(OH)_3(s) + Cr(OH)_4^-(aq)$$

7. Tilgreindu oxara og afoxara í hverju hvarfi í fyrri æfingu.

8. Hvers vegna koma hýdroxíðjónir ekki fyrir í jöfnum fyrir hálfhvörf sem eiga sér stað í súrri lausn?

9. Hvers vegna koma vetnisjónir ekki fyrir í jöfnum fyrir hálfhvörf sem eiga sér stað í basískri lausn?

10. Hvers vegna verður hleðslan að stemma í oxunar-afoxunarhvörfum?

17.2 Galvaníhlöður

11. Skrifaðu sellutáknun fyrir eftirfarandi selluhvörf og notaðu platínu sem óvirkt rafskaut þar sem þörf krefur.

(a) $Mg(s) + Ni^{2+}(aq) \rightarrow Mg^{2+}(aq) + Ni(s)$

(b) $2\,Ag^+(aq) + Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2Ag(s)$

(c)

$$Mn(s) + Sn(NO_3)_2(aq) \rightarrow Mn(NO_3)_2(aq) + Sn(s)$$

(d)

$$3\,CuNO_3(aq) + Au(NO_3)_3(aq) \rightarrow 3Cu(NO_3)_2(aq) + Au(s)$$

12. Gerðu ráð fyrir að ritin hér að neðan sýni galvaníhlöður eins og þær eru skrifaðar. Tilgreindu hálfhvörfin sem eiga sér stað í hverri þeirra.

(a) $Mg(s) \mid Mg^{2+}(aq) \parallel Cu^{2+}(aq) \mid Cu(s)$

(b) $Ni(s) \mid Ni^{2+}(aq) \parallel Ag^+(aq) \mid Ag(s)$

13. Skrifaðu stillta jöfnu fyrir selluhvarfið í hverri rafhlöðu í fyrri æfingu.

14. Stilltu hvert hvarf hér að neðan og skrifaðu sellutáknun sem sýnir hvarfið eins og það myndi gerast í galvaníhlöðu.

(a) $\mathrm{Al}(s) + \mathrm{Zr}^{4+}(aq) \rightarrow \mathrm{Al}^{3+}(aq) + \mathrm{Zr}(s)$

(b)

$$\mathrm{Ag}^{+}(aq) + \mathrm{NO}(g) \rightarrow \mathrm{Ag}(s) + \mathrm{NO_3}^{-}(aq) \text{(acidic solution)}$$

(c)

$$\mathrm{SiO_3}^{2-}(aq) + \mathrm{Mg}(s) \rightarrow \mathrm{Si}(s) + \mathrm{Mg(OH)_2}(s) \text{(basic solution)}$$

(d)

$$\mathrm{ClO_3}^{-}(aq) + \mathrm{MnO_2}(s) \rightarrow \mathrm{Cl}^{-}(aq) + \mathrm{MnO_4}^{-}(aq) \text{(basic solution)}$$

15. Tilgreindu oxarann og afoxarann í hverju hvarfi í fyrri æfingu.

16. Notaðu sellutáknun til að lýsa eftirfarandi kerfum út frá veittum upplýsingum:

(a) Í annarri hálfsellunni myndar lausn af $Pt(NO_3)_2$ málminn Pt, en í hinni hálfsellunni leysist málmurinn Cu upp í $Cu(NO_3)_2$ lausn þar sem allur styrkur uppleystra efna er 1 M.

(b) Bakskautið samanstendur af gullrafskauti í 0,55 M $Au(NO_3)_3$ lausn og forskautið er magnesíumrafskaut í 0,75 M $Mg(NO_3)_2$ lausn.

(c) Önnur hálfsellan samanstendur af silfurrafskauti í 1 M $AgNO_3$ lausn, og í hinni hálfsellunni oxast koparrafskaut í 1 M $Cu(NO_3)_2$.

17. Hvers vegna er saltbrú nauðsynleg í galvaníhlöðum eins og þeirri á mynd 17.3?

18. Í ljós kom að virkt (málm)rafskaut jók massa sinn þegar oxunar-afoxunarhvarfið átti sér stað. Var rafskautið forskaut eða bakskaut? Útskýrðu.

19. Í ljós kom að virkt (málm)rafskaut tapaði massa þegar oxunar-afoxunarhvarfið átti sér stað. Var rafskautið forskaut eða bakskaut? Útskýrðu.

20. Massi þriggja rafskauta (A, B og C), úr þremur mismunandi galvaníhlöðum, var mældur áður og eftir að straumur fékk að renna um þær um stund. Massi rafskauts A jókst, massi rafskauts B stóð í stað og massi rafskauts C minnkaði. Tilgreindu hvort hvert rafskaut sé virkt eða óvirkt og taktu fram (ef hægt er) hvort það virkaði sem forskaut eða bakskaut.

17.3 Rafskautsspennur og íspennur

21. Reiknaðu staðalíspennu fyrir hvert efnahvarf hér að neðan og taktu fram hvort hvarfið sé sjálfgengt við staðalaðstæður.

(a) $\mathrm{Mg}(s) + \mathrm{Ni}^{2+}(aq) \rightarrow \mathrm{Mg}^{2+}(aq) + \mathrm{Ni}(s)$

(b) $2\,\mathrm{Ag}^{+}(aq) + \mathrm{Cu}(s) \rightarrow \mathrm{Cu}^{2+}(aq) + 2\mathrm{Ag}(s)$

(c)

$$\mathrm{Mn}(s)+\mathrm{Sn(NO_3)_2}(aq)\rightarrow \mathrm{Mn(NO_3)_2}(aq)+\mathrm{Sn}(s)$$

(d)

$$3\,\mathrm{Fe(NO_3)_2}(aq)+\mathrm{Au(NO_3)_3}(aq)\rightarrow 3\mathrm{Fe(NO_3)_3}(aq)+\mathrm{Au}(s)$$

22. Reiknaðu staðalíspennu fyrir hvert efnahvarf hér að neðan og taktu fram hvort hvarfið sé sjálfgengt við staðalaðstæður.

(a) $\mathrm{Mn}(s)+\mathrm{Ni^{2+}}(aq)\rightarrow \mathrm{Mn^{2+}}(aq)+\mathrm{Ni}(s)$

(b) $3\,\mathrm{Cu^{2+}}(aq)+2\mathrm{Al}(s)\rightarrow 2\mathrm{Al^{3+}}(aq)+3\mathrm{Cu}(s)$

(c) $\mathrm{Na}(s)+\mathrm{LiNO_3}(aq)\rightarrow \mathrm{NaNO_3}(aq)+\mathrm{Li}(s)$

(d)

$$\mathrm{Ca(NO_3)_2}(aq)+\mathrm{Ba}(s)\rightarrow \mathrm{Ba(NO_3)_2}(aq)+\mathrm{Ca}(s)$$

23. Skrifaðu stillta jöfnu fyrir selluhvarfið samkvæmt skýringarmyndinni hér að neðan, reiknaðu staðalíspennuna og taktu fram hvort hvarfið sé sjálfgengt við staðalaðstæður.

$$\mathrm{Cu}(s)\,\vert\,\mathrm{Cu^{2+}}(aq)\,\Vert\,\mathrm{Au^{3+}}(aq)\,\vert\,\mathrm{Au}(s)$$

24. Ákvarðaðu selluhvarfið og staðalíspennuna við 25 °C fyrir rafhlöðu sem samanstendur af bakskautshálfsellu með silfurrafskauti í 1 M silfurnítratlausn og forskautshálfsellu með sinkrafskauti í 1 M sinknítratlausn. Er hvarfið sjálfgengt við staðalaðstæður?

25. Ákvarðaðu selluhvarfið og staðalíspennuna við 25 °C fyrir rafhlöðu sem samanstendur af forskautshálfsellu með kadmíumrafskauti í 1 M kadmíumnítratlausn og bakskautshálfsellu með álrafskauti í 1 M álnítratlausn. Er hvarfið sjálfgengt við staðalaðstæður?

26. Skrifaðu stillta jöfnu fyrir selluhvarfið samkvæmt skýringarmyndinni hér að neðan, reiknaðu staðalíspennuna og taktu fram hvort hvarfið sé sjálfgengt við staðalaðstæður.
$\mathrm{Pt}(s)\,\vert\,\mathrm{H_2}(g)\,\vert\,\mathrm{H^+}(aq)\,\Vert\,\mathrm{Br_2}(aq),\mathrm{Br^-}(aq)\,\vert\,\mathrm{Pt}(s)$

17.4 Íspenna, fríorka og jafnvægi

27. Fyrir hvert par af gildum fyrir staðalíspennu og rafeindafjölda hér að neðan, reiknaðu samsvarandi breytingu á staðalfríorku (kJ).

(a) 0,000 V, n = 2

(b) +0,434 V, n = 2

(c) −2,439 V, n = 1

28. Fyrir hvert par af gildum fyrir breytingu á staðalfríorku og rafeindafjölda hér að neðan, reiknaðu samsvarandi staðalíspennu.

(a) 12 kJ/mól, n = 3

(b) −45 kJ/mól, n = 1

29. Ákvarðaðu staðalíspennu og íspennu við tilgreindar aðstæður fyrir rafefnafræðilegu hvörfin sem hér er lýst. Tilgreindu hvort hvert þeirra sé sjálfgengt eða ekki við hverjar aðstæður við 298,15 K.

(a)

$$\mathrm{Hg}(l) + \mathrm{S}^{2-}(aq,\ 0.10\,M) + 2\,\mathrm{Ag}^{+}(aq,\ 0.25\,M) \rightarrow 2\,\mathrm{Ag}(s) + \mathrm{HgS}(s)$$

(b) Rafhlöðan sem gerð er úr forskautshálfsellu, sem samanstendur af álskauti í 0,015 M álnítratlausn, og bakskautshálfsellu, sem samanstendur af nikkelskauti í 0,25 M nikkel(II)nítratlausn.

(c) Rafhlöðan sem samanstendur af hálfsellu þar sem vatnslausn af brómíðjón (1,0 M) oxast í bróm í vatnslausn (0,11 M) og hálfsellu þar sem Al^{3+} (0,023 M) afoxast í álmálm.

30. Ákvarðaðu ΔG og ΔG° fyrir hvert hvarf í fyrra dæmi.

31. Notaðu gögnin í viðauka L til að reikna jafnvægisfasta fyrir eftirfarandi hvörf. Gerðu ráð fyrir 298,15 K ef ekkert hitastig er gefið upp.

(a) $\mathrm{AgCl}(s) \rightleftharpoons \mathrm{Ag}^{+}(aq) + \mathrm{Cl}^{-}(aq)$

(b) $\mathrm{CdS}(s) \rightleftharpoons \mathrm{Cd}^{2+}(aq) + \mathrm{S}^{2-}(aq)$ at 377 K

(c) $\mathrm{Hg}^{2+}(aq) + 4\,\mathrm{Br}^{-}(aq) \rightleftharpoons [\mathrm{HgBr}_4]^{2-}(aq)$

(d) $\mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{H}^{+}(aq) + \mathrm{OH}^{-}(aq)$ at 25 $^\circ C$

17.5 Rafhlöður og efnarafalar

32. Hugleiddu rafhlöðu sem gerð er úr einni hálfsellu, sem samanstendur af koparskauti í 1 M $CuSO_4$ lausn, og annarri hálfsellu, sem samanstendur af blýskauti í 1 M $Pb(NO_3)_2$ lausn.

(a) Hver er staðalíspenna rafhlöðunnar?

(b) Hver eru hvörfin við forskautið, bakskautið og heildarhvarfið?

(c) Flest tæki sem hönnuð eru fyrir þurrsellur geta starfað á bilinu 1,0 til 1,5 V. Gæti þessi rafefnasella verið notuð til að búa til rafhlöðu sem gæti komið í stað þurrsellu? Hvers vegna eða hvers vegna ekki?

(d) Gerum ráð fyrir að brennisteinssýru sé bætt við hálfselluna með blýskautinu og eitthvað af $PbSO_4$(s) myndist. Myndi íspennan hækka, lækka eða haldast óbreytt?

33. Skoðaðu rafhlöðu með heildarhvarfið: $\mathrm{Cu}(s) + 2\,\mathrm{Ag}^{+}(aq) \rightarrow 2\mathrm{Ag}(s) + \mathrm{Cu}^{2+}(aq)$.

(a) Hver eru efnahvörfin við forskautið og bakskautið?

(b) Rafhlaða er „tóm“ þegar íspenna hennar er núll. Hvert er gildi Q þegar þessi rafhlaða er tóm?

(c) Ef í ljós kom að tiltekin tóm rafhlaða hafði $[Cu^{2+}]$ = 0,11 M, hver var þá styrkur silfurjóna?

34. Hvers vegna tæmast rafhlöður en efnarafalar ekki?

35. Notaðu Nernst-jöfnuna til að útskýra spennufallið sem sést í sumum rafhlöðum þegar þær afhlaðast.

36. Bílarafhlöður eru oft metnar með tilliti til „kaldræsistraums“, sem er mælikvarði á getu rafhlöðunnar til að virka í köldu veðri. Stingdu upp á ástæðu til að útskýra hvers vegna geta rafhlöðu til að skila straumi minnkar við lágt hitastig. (Vísbending: Hugleiddu hvarfahraða efnahvarfa.)

17.6 Tæring

37. Hvor málmanna í hverju pari er líklegra til að tærast (oxast)?

(a) Mg eða Ca
(b) Au eða Hg
(c) Fe eða Zn
(d) Ag eða Pt

38. Lítum á eftirfarandi málma: Ag, Au, Mg, Ni og Zn. Hvern þessara málma mætti nota sem fórnarskaut við bakskautsvörn á neðanjarðar stálgeymi? Stál er málmblanda sem samanstendur að mestu af járni, svo notaðu −0,447 V sem staðalskautsspennu fyrir stál.

39. Ál ($E°_Al^{3+}/Al = -2{,}07$ V) oxast auðveldar en járn ($E°_Fe^{3+}/Fe = -0{,}477$ V), en þegar bæði eru berskjölduð fyrir umhverfinu hefur ómeðhöndlað ál mjög góða tæringarvörn á meðan tæringarvörn ómeðhöndlaðs járns er léleg. Hvað gæti skýrt þessa athugun?

$$\left(E^{\circ}_{Al^{3+}/Al} = -2.07\ \text{V}\right)$$

$$\left(E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe} = -0.477\ \text{V}\right),$$

40. Ef sýni af járni og sýni af sinki komast í snertingu tærist sinkið en járnið ekki. Ef sýni af járni kemst í snertingu við sýni af kopar tærist járnið en koparinn ekki. Útskýrðu þetta fyrirbæri.

41. Gerum ráð fyrir að þú hafir þrjá mismunandi málma, A, B og C. Þegar málmar A og B komast í snertingu tærist B en A tærist ekki. Þegar málmar A og C komast í snertingu tærist A en C tærist ekki. Miðað við þessar upplýsingar, hvaða málmur tærist og hvaða málmur tærist ekki þegar B og C komast í snertingu?

42. Hvers vegna væri fórnarskaut úr litíummálmi slæmur kostur?

17.7 Rafgreining

43. Ef 2,5 A straumur rennur í gegnum rafrás í 35 mínútur, hversu mörg kúlomb af hleðslu fóru í gegnum rafrásina?

44. Fyrir atburðarásina í fyrri spurningu, hversu margar rafeindir fóru í gegnum rafrásina?

45. Skrifaðu hálfhvörfin og efnahvarf rafhlöðunnar sem eiga sér stað við rafgreiningu á hverju bráðnu salti hér að neðan.

(a) $CaCl_2$
(b) LiH
(c) $AlCl_3$
(d) $CrBr_3$

46. Hvaða massi af hverju myndefni myndast í hverjum rafgreiningarklefa í fyrra dæmi ef heildarhleðsla upp á $3{,}33 \times 10^5$ C fer í gegnum hvern klefa?×

47. Hversu langan tíma tæki það að afoxa 1 mól af hverri af eftirfarandi jónum með því að nota tilgreindan straum?

(a) Al^{3+}, 1.234 A
(b) Ca^{2+}, 22.2 A
(c) Cr^{5+}, 37.45 A
(d) Au^{3+}, 3.57 A

48. 2,345 A straumur fer í gegnum selluna á mynd 17.19 í 45 mínútur. Hvert er rúmmál vetnisins sem safnast við stofuhita ef þrýstingurinn er nákvæmlega 1 atm? (Vísbending: Er vetni eina gastegundin sem er til staðar yfir vatninu?)

49. Málmhlutur með óreglulegri lögun, gerður úr tiltekinni málmblöndu, var sinkhúðaður úr $Zn(NO_3)_2$ lausn. Þegar 2,599 A straumur var notaður tók það nákvæmlega 1 klukkustund að fella 0,01123 mm lag af sinki á hlutinn. Hvert var heildaryfirborðsflatarmál hlutarins? Eðlismassi sinks er 7,140 g/cm³.

18. KAFLI

Dæmigerðir málmar, hálfmálmar og málmleysingjar



Mynd 18.1 Hreinleiki er afar mikilvægur við framleiðslu kísilskífa. Tæknimenn í hreinherbergi útbúa kísil án óhreininda (til vinstri). Forstjóri VLSI Research, Don Hutcheson, sýnir hreina kísilskífu (í miðju). Kísilskífa þakin Pentium-örgjörvum er stækkuð útgáfa af kísilskífum sem er að finna í mörgum rafeindatækjum nútímans (til hægri). (mynd í miðju: breytt verk eftir „Intel Free Press“/Flickr; mynd til hægri: breytt verk eftir Naotake Murayama)

Yfirlit kaflans

- 18.1 Lotubundnir eiginleikar
- 18.2 Tilvist og framleiðsla dæmigerðra málma
- 18.3 Bygging og almennir eiginleikar hálfmálma
- 18.4 Bygging og almennir eiginleikar málmleysingja
- 18.5 Tilvist, framleiðsla og efnasambönd vetnis
- 18.6 Tilvist, framleiðsla og eiginleikar karbónata
- 18.7 Tilvist, framleiðsla og eiginleikar niturs
- 18.8 Tilvist, framleiðsla og eiginleikar fosfórs
- 18.9 Tilvist, framleiðsla og efnasambönd súrefnis
- 18.10 Tilvist, framleiðsla og eiginleikar brennisteins
- 18.11 Tilvist, framleiðsla og eiginleikar halógena
- 18.12 Tilvist, framleiðsla og eiginleikar eðalgastegunda

Inngangur

Þróun lotukerfisins um miðja nítjándu öld byggðist á athugunum sem sýndu að lotubundið samband er á milli eiginleika frumefnanna. Efnafræðingar sem skilja hvernig þessir eiginleikar breytast hafa getað nýtt þá þekkingu til að leysa margvísleg tæknileg viðfangsefni. Til dæmis eru kísill og aðrir hálfleiðarar undirstaða nútíma rafeindatækni vegna þess að hægt er að fínstilla rafeiginleika þessara efna. Í þessum kafla eru skoðaðir mikilvægir eiginleikar málma aðalflokka, hálfmálma og málmleysingja í lotukerfinu.

18.1 Lotubundnir eiginleikar

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum hluta getur þú:

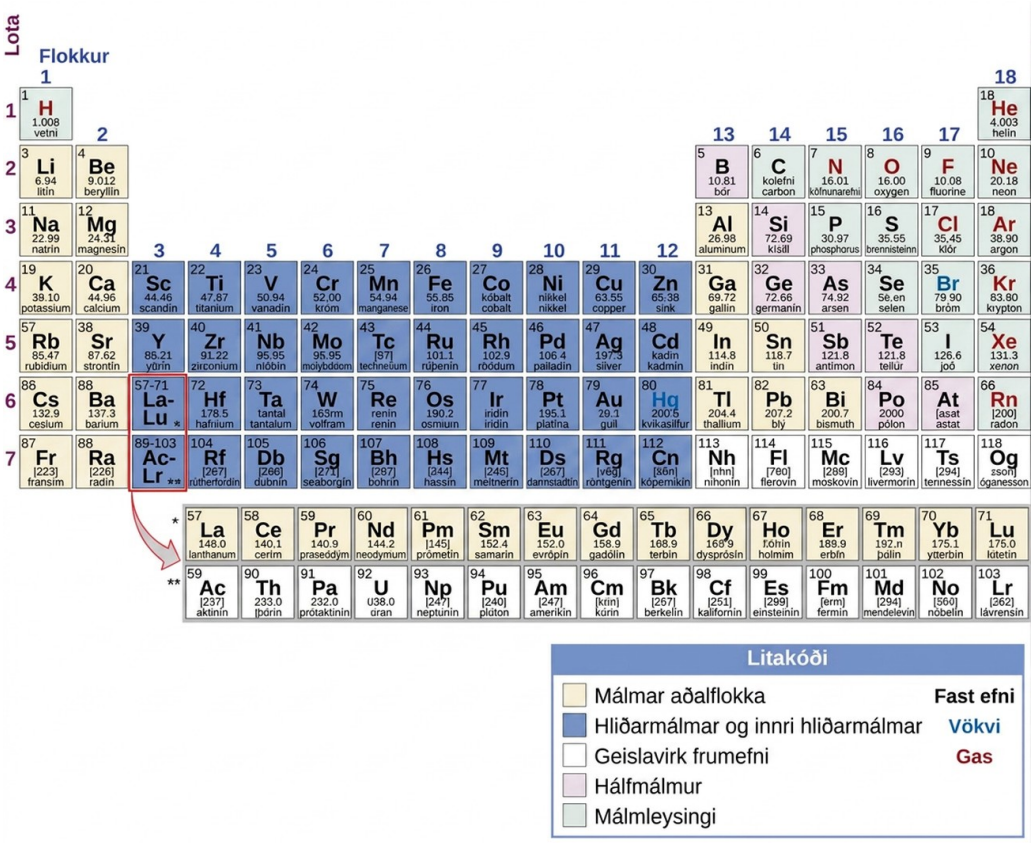
- flokka frumefni
- spá fyrir um lotubundna eiginleika aðalflokkaefna

Við hefjum þennan kafla á því að skoða hegðun málma aðalflokka með tilliti til stöðu þeirra í lotukerfinu. Megináhersla kaflans verður á hvernig lotubundnir eiginleikar eiga við um þessa málma.

Hægt er að skipta frumefnum í flokka eftir rafeindaskipan þeirra. Aðalflokkaefni eru frumefni þar sem s- og p-svigrúm eru að fyllast. Hliðarmálmar eru frumefni þar sem d-svigrúm (flokkar 3–11 í lotukerfinu) eru að fyllast, og innri hliðarmálmar eru frumefnin þar sem f-svigrúmin fyllast. Hjá frumefnum í flokki 11 fyllast d-svigrúmin. Því flokkast frumefnin í flokki 12 sem aðalflokkaefni þar sem síðasta rafeindin fer í s-svigrúm. Málmar sem tilheyra aðalflokkaefnum kallast málmar aðalflokka. Málmeiginleikar stafa af getu frumefnis til að missa ytri gildisrafeindir sínar. Þetta leiðir meðal annars til mikillar varma- og rafleiðni, auk annarra eðlis- og efnaeiginleika. Til eru 20 ógeislavirkir málmar aðalflokka í flokkum 1, 2, 3, 12, 13, 14 og 15 í lotukerfinu (frumefnin sem eru lituð gul á mynd 18.2). Geislavirku frumefnin kópernikíum, fleróvíum, pólón og livermoríum eru einnig málmar en fjallað er um þau utan ramma þessa kafla.

Auk málma aðalflokka eru sum aðalflokkaefnanna hálfmálmar. Hálfmálmur er frumefni sem hefur eiginleika sem liggja á milli eiginleika málma og málmleysingja. Þessi frumefni eru gjarnan hálfleiðarar.

Eftirstandandi aðalflokkaefni eru málmleysingjar. Ólíkt málmum, sem mynda venjulega katjónir og jónaefni (sem innihalda jónatengi), hafa málmleysingjar tilhneigingu til að mynda anjónir eða sameindaefni. Almennt séð myndast salt við samruna málms og málmleysingja. Salt er jónaefni sem samanstendur af katjónum og anjónum.



Mynd 18.2 Staðsetning málma aðalflokka er sýnd í lotukerfinu. Málmleysingjar eru sýndir með grænu, hálfmálmar með fjólubláu og hliðarmálmar ásamt innri hliðarmálmum með bláu.

Flestir málmar aðalflokka finnast ekki í náttúrunni í óbundnu ástandi vegna þess að þeir hvarfast auðveldlega við vatn og súrefni í loftinu. Hins vegar er hægt að einangra hrein frumefni beryllíums, magnesíns, sinks, kadmíums, kvikasilfurs, áls, tins og blýs úr náttúrulegum steindum þeirra og nýta þau þar sem þau hvarfast mjög hægt við loft. Ein ástæða þess að þessi frumefni hvarfast hægt er sú að þau mynda hlífðarhúð við efnahvarf við loft. Myndun þessarar hlífðarhúðar kallast passívering. Húðin er óhvarfgjörn filma úr oxíði eða öðru efnasambandi. Hrein frumefni magnesíns, áls, sinks og tins eru mikilvæg við framleiðslu margra þekktra hluta, þar á meðal víra, eldhúsáhalda, álpappírs og margra heimilis- og persónulegra muna. Þótt beryllíum, kadmíum, kvikasilfur og blý séu auðfáanleg eru takmarkanir á notkun þeirra vegna eiturhrifa.

Flokkur 1: Alkalímálmarnir

Alkalímálmarnir litíum, natríum, kalíum, rúbidíum, sesíum og fransíum mynda flokk 1 í lotukerfinu. Þótt vetni sé í flokki 1 (og einnig í flokki 17) er það málmleysingi og verðskuldar sérstaka umfjöllun síðar í þessum kafla. Heitið alkalímálmur vísar til þess að þessir málmar og oxíð þeirra hvarfast við vatn og mynda mjög basískar (alkalískar) lausnir.

Eiginleikar alkalímálma eru svipaðir innbyrðis, eins og við er að búast um frumefni í sömu fjölskyldu. Alkalímálmarnir hafa stærsta atómgeislann og lægstu fyrstu jónunarorkuna í sínum lotum. Þessi samsetning gerir það mjög auðvelt að fjarlægja einu rafeindina í ysta

hvolfi (gildishvolfi) hvers þeirra. Þetta auðvelda tap á gildisrafeindinni þýðir að þessir málmar mynda auðveldlega stöðugar katjónir með hleðsluna 1+. Hvarfgirni þeirra eykst með hækkandi sætistölu vegna þess hve auðvelt er að missa einu gildisrafeindina (minnkandi jónunarorka). Þar sem oxun er svo auðveld er andhverfan, afoxun, erfið, sem skýrir hvers vegna erfitt er að einangra frumefnin. Föstu alkalímálmarnir eru mjög mjúkir; litíum, sem sýnt er á mynd 18.3, hefur lægsta eðlismassa allra málma (0,5 g/cm³).

Allir alkalímálmar hvarfast kröftuglega við vatn og mynda vetnisgas og basíska lausn af málmhýdroxíðinu. Þetta þýðir að auðveldara er að oxa þá en vetni. Sem dæmi er efnahvarf litíums við vatn:

$$2\mathrm{Li}(s) + 2\mathrm{H_2O}(l) \rightarrow 2\mathrm{LiOH}(aq) + \mathrm{H_2}(g)$$



Mynd 18.3 Litíum flýtur í paraffínolíu vegna þess að eðlismassi þess er minni en eðlismassi paraffínolíunnar.

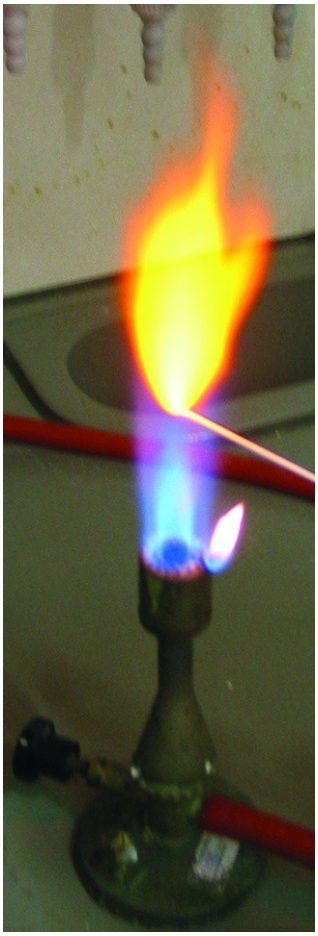
Alkalímálmar hvarfast beint við alla málmleysingja (nema eðalgösin) og mynda tvíundarefnasambönd sem innihalda 1+ málmjónir. Þessir málmar eru svo hvarfgjarnir að nauðsynlegt er að forðast snertingu við bæði raka og súrefni í loftinu. Því eru þeir geymdir í lokuðum ílátum undir jarðolíu, eins og sýnt er á mynd 18.4, til að koma í veg fyrir snertingu við loft og raka. Hreinir málmar finnast aldrei óbundnir í náttúrunni vegna mikillar hvarfgirni þeirra. Að auki gerir þessi mikla hvarfgirni það nauðsynlegt að framleiða málmana með rafgreiningu á efnasamböndum alkalímálma.



Mynd 18.4 Til að koma í veg fyrir snertingu við loft og vatn kemur kalíum til rannsóknarstofunota sem stangir eða perlur sem geymdar eru undir steinolíu eða jarðolíu, eða í lokuðum ílátum. (mynd: http://images-of-elements.com/potassium.php)

Ólíkt mörgum öðrum málmum gera hvarfgirni og mýkt alkalímálmanna þá óhentuga til burðarvirkja. Hins vegar eru til notkunarsvið þar sem hvarfgirni alkalímálmanna er kostur. Til dæmis byggist framleiðsla málma eins og títans og sirkons að hluta til á getu natríums til að afoxa efnasambönd þessara málma. Framleiðsla margra lífrænna efnasambanda, þar á meðal ákveðinna litarefna, lyfja og ilmvatna, nýtir afoxun með litíumi eða natríumi.

Natríum og efnasambönd þess gefa loga skærgulan lit, eins og sjá má á mynd 18.5. Þegar rafstraumi er hleypt í gegnum natríumgufu myndast þessi litur einnig. Í báðum tilvikum er þetta dæmi um geislunarróf eins og fjallað er um í kaflanum um rafeindabyggingu. Götuljós nota stundum natríumgufu vegna þess að hún smýgur betur gegnum þoku en flest annað ljós. Þetta stafar af því að þokan dreifir gulu ljósi ekki jafn mikið og hvítu ljósi. Aðrir alkalímálmar og sölt þeirra gefa loga einnig lit. Litíum gefur skæran, fagurrauðan lit, en hinir gefa daufan, fjólubláan lit.



Mynd 18.5 Þegar vír er dýft í lausn af natríumsalti og hann síðan hitaður gefur hann frá sér skærgult ljós sem er einkennandi fyrir natríum.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Þetta myndband sýnir efnahvörf alkalímálma við vatn.

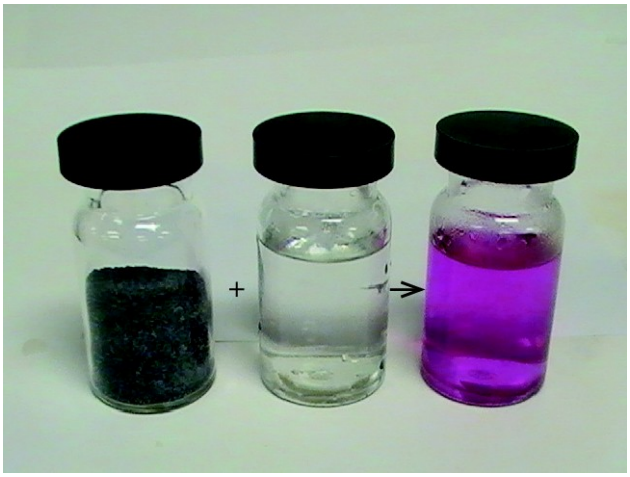
Flokkur 2: Jarðalkalímálmarnir

Jarðalkalímálmarnir (beryllíum, magnesíum, kalsíum, strontíum, baríum og radíum) mynda flokk 2 í lotukerfinu. Nafnið jarðalkalímálmur kemur til af því að oxíð þyngri efna flokksins hvarfast við vatn og mynda basískar lausnir. Kjarnhleðslan eykst þegar farið er úr flokki 1 í flokk 2. Vegna þessarar auknu hleðslu eru frumeindir jarðalkalímálma minni og hafa hærri fyrstu jónunarorku en alkalímálmar í sömu lotu. Vegna hærri jónunarorku eru jarðalkalímálmarnir tregari til hvarfs en alkalímálmarnir. Þeir eru þó enn mjög hvarfgjörn frumefni. Hvarfgirni þeirra eykst, eins og við er að búast, með aukinni stærð og minnkandi jónunarorku. Í efnahvörfum tapa þessir málmar auðveldlega báðum gildisrafeindum sínum og mynda efnasambönd þar sem oxunarstig þeirra er 2+. Vegna mikillar hvarfgirni er algengt að framleiða jarðalkalímálma, líkt og alkalímálma, með rafgreiningu. Þótt jónunarorkan sé lág mynda málmarnir tveir með hæstu jónunarorkuna (beryllíum og magnesíum)

efnasambönd sem sýna nokkur samgild einkenni. Líkt og alkalímálmarnir gefa þyngri jarðalkalímálmarnir loga lit. Eins og á við um alkalímálmana er þetta hluti af geislunarrófi þessara frumefna. Kalsíum og strontíum gefa rauða tóna en baríum gefur grænan lit.

Magnesíum er silfurhvítur málmur sem er mótanlegur og teygjanlegur við háan hita. Passívering dregur úr hvarfgirni magnesíummálms. Þegar málmurinn kemst í snertingu við loft myndast þétt lag af magnesíumoxýkarbónati á yfirborði hans sem hindrar frekari efnahvörf. (Karbónatið kemur úr efnahvarfi við koltvísýring í andrúmsloftinu.) Magnesíum er léttastur þeirra byggingarmálma sem mikið eru notaðir. Þess vegna fer stærstur hluti magnesíumframleiðslu í léttmálmblöndur.

Magnesíum (sýnt á mynd 18.6), kalsíum, strontíum og baríum hvarfast við vatn og loft. Við stofuhita sýnir baríum kröftugasta efnahvarfið. Myndefni hvarfsins við vatn eru vetni og málmhýdroxíð. Myndun vetnisgass gefur til kynna að þyngri jarðalkalímálmarnir séu betri afoxarar (oxast auðveldar) en vetni. Eins og við er að búast hvarfast þessir málmar bæði við sýrur og málmleysingja og mynda jónaefni. Ólíkt flestum söltum alkalímálma eru mörg algeng sölt jarðalkalímálma óleysanleg í vatni. Þetta stafar af hárri grindarorku þessara efnasambanda sem innihalda tvígilda málmjón.



Magnesíummálmur (krukka til vinstri) hvarfast hægt við heitt vatn (krukka í miðju) og myndar Mg2+ og OH- og basíska lausn (krukka til hægri eftir að fenólftalín-litvísi hefur verið bætt við). (inneign: breyting á verki eftir Sahar Atwa)

Hinn öflugi afoxunarmáttur heits magnesíums er gagnlegur við að vinna suma málma úr oxíðum þeirra. Sækni magnesíums í súrefni er reyndar svo mikil að brennandi magnesíum hvarfast við koltvísýring og myndar hreint kolefni:

$$2\mathrm{Mg}(s)+\mathrm{CO}_2(g)\rightarrow 2\mathrm{MgO}(s)+\mathrm{C}(s)$$

Af þessari ástæðu mun CO2-slökkvitæki ekki slökkva magnesíumeld. Að auki gerir hið skæra hvíta ljós sem stafar af brennandi magnesíum það gagnlegt í blysum og flugeldum.

Flokkur 12

Frumefnin í flokki 12 eru hliðarmálmar; þó er síðasta rafeindin sem bætist við ekki d-rafeind, heldur s-rafeind. Þar sem síðasta rafeindin er s-rafeind flokkast þessi frumefni sem málmar

aðalflokka eða málmar á eftir hliðarmálmum. Frumefnin í flokki 12 hegða sér frekar eins og jarðalkalímálmar en hliðarmálmar. Flokkur 12 inniheldur frumefnin fjögur sink, kadmíum, kvikasilfur og kópernikíum. Hvert þessara frumefna hefur tvær rafeindir á ysta hveli (ns^2). Þegar frumeindir þessara málma mynda katjónir með hleðsluna 2+, þar sem ystu rafeindirnar tvær tapast, fá þær rafeindaskipan sem líkist eðalgasi. Kvikasilfur er stundum undantekning vegna þess að það sýnir einnig oxunarstig 1+ í efnasamböndum sem innihalda tvíatóma Hg_2^{2+} jón. Í frumefnisformi sínu og í efnasamböndum eru bæði kadmíum og kvikasilfur eitruð.Hg_2^{2+}

Sink er hvarfgjarnast í flokki 12 en kvikasilfur er minnst hvarfgjarnt. (Þetta er öfugt við þá tilhneigingu sem gildir um málma í flokkum 1 og 2, þar sem hvarfgirni eykst niður flokkinn. Aukning á hvarfgirni með hækkandi sætistölu á sér aðeins stað hjá málmunum í flokkum 1 og 2.) Minnkuð hvarfgirni stafar af myndun jóna með rafeindaskipan sem líkist eðalgasi og öðrum þáttum sem eru utan ramma þessarar umfjöllunar. Efnaeiginleikar sinks og kadmíums eru mjög líkir en skilja sig frá eiginleikum kvikasilfurs.

Sink og kadmíum hafa lægri afoxunarmætti en vetni og munu, líkt og alkalímálmar og jarðalkalímálmar, mynda vetnisgas þegar þau hvarfast við sýrur. Efnahvarf sinks við saltsýru, sem sýnt er á mynd 18.7, er:

$$Zn(s) + 2H_3O^+(aq) + 2Cl^-(aq) \rightarrow H_2(g) + Zn^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq) + 2H_2O(l)$$



Sink er hvarfgjarn málmur. Það leysist upp í saltsýru og myndar lausn af litlausum Zn^{2+} jónum, Cl^- jónum og vetnisgasi.

Sink er silfraður málmur sem fellur fljótt á og fær blágrátt yfirbragð. Þessi litabreyting stafar af viðloðandi húð af basísku karbónati, $Zn_2(OH)_2CO_3$, sem gerir málminn óvirkan og hindrar frekari tæringu. Þurrsellur og alkalírafhlöður innihalda forskaut úr sinki. Látún (Cu og Zn) og sumt brons (Cu, Sn og stundum Zn) eru mikilvægar sinkmálmblöndur. Um helmingur sinkframleiðslu er nýttur til að vernda járn og aðra málma gegn tæringu. Þessi vernd getur verið í formi fórnarskauts (einnig þekkt sem galvaníska skaut, sem er leið til að veita bakskautsvernd fyrir ýmsa málma) eða sem þunn húð á málminum sem verið er að vernda. Galvaníserað stál er stál með hlífðarhúð úr sinki.

EFNAFRÆÐI Í DAGLEGU LÍFI

Fórnarskaut

Fórnarskaut, eða galvaníska skaut, er leið til að veita ýmsum málmum bakskautsvernd. Bakskautsvernd vísar til þess að koma í veg fyrir tæringu með því að breyta málminum sem tærist í bakskaut. Sem bakskaut stendur málmurinn gegn tæringu, sem er oxunarferli. Tæring á sér stað á fórnarskautinu í stað bakskautsins.

Uppbygging slíks kerfis hefst á því að tengja hvarfgjarnari málm (með neikvæðara afoxunarmætti) við málminn sem þarfnast verndar. Tengingin getur verið bein eða í gegnum vír. Til að loka rafrásinni er saltbrú nauðsynleg. Þessi saltbrú er oft sjór eða grunnvatn. Þegar rafrásin er lokuð, á oxun (tæring) sér stað á forskautinu en ekki bakskautinu.

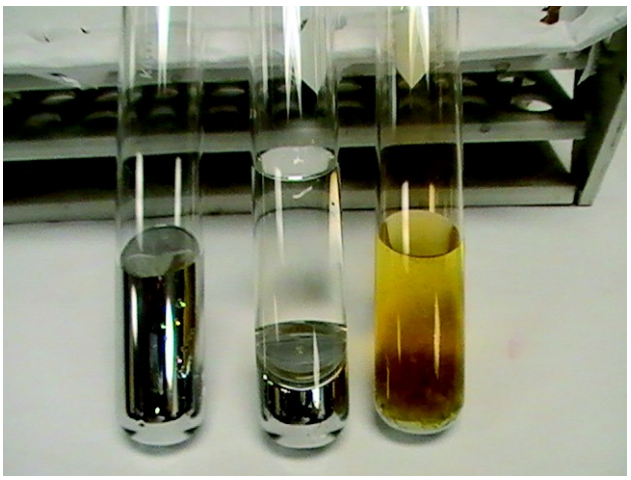
Algengustu fórnarskautin eru magnesíum, ál og sink. Magnesíum hefur neikvæðasta afoxunarmættið af þessum þremur og hentar best þegar saltbrúin er síður virk vegna lágs styrks raflausnar, til dæmis í ferskvatni. Sink og ál virka betur í saltvatni en magnesíum. Ál er léttara en sink og hefur meiri rýmd; þó getur oxíðhúð gert álið óvirkt. Í sérstökum tilfellum koma önnur efni að gagni. Til dæmis getur járn varið kopar.

Kvikasilfur er mjög ólíkt sinki og kadmíumi. Kvikasilfur er eini málmurinn sem er vökvi við 25 °C. Margir málmar leysast upp í kvikasilfri og mynda lausnir sem kallast amalgöm (sjá umfjöllun um amalgöm), en það eru málmblöndur kvikasilfurs og eins eða fleiri annarra málma. Kvikasilfur, sem sýnt er á mynd 18.8, er tregvirkt frumefni sem er erfiðara að oxa en vetni. Þess vegna ryður það ekki vetni úr sýrum; þó hvarfast það við sterkar oxandi sýrur, eins og saltpéturssýru:

$$\mathrm{Hg}(l) + \mathrm{HCl}(aq) \rightarrow \text{no reaction}$$

$$3\mathrm{Hg}(l) + 8\mathrm{HNO_3}(aq) \rightarrow 3\mathrm{Hg(NO_3)_2}(aq) + 4\mathrm{H_2O}(l) + 2\mathrm{NO}(g)$$

Tæra NO-gasið sem fyrst myndast oxast fljótt áfram í rauðbrúnt NO_2.



Frá vinstri til hægri: Hg(l), Hg + þétt HCl, Hg + þétt HNO_3. (mynd: Sahar Atwa)

Flest kvikasilfurssambönd sundrast við hitun. Flest kvikasilfurssambönd innihalda kvikasilfur á oxunarstiginu 2+. Þegar mikið umframmagn af kvikasilfri er til staðar er hægt að mynda efnasambönd sem innihalda Hg_2^{2+} jónina. Öll kvikasilfurssambönd eru eitruð og því þarf að sýna mikla aðgát við framleiðslu þeirra.Hg_2^{2+}

EFNAFRÆÐI Í DAGLEGU LÍFI

Amalgöm

Amalgam er málmblanda kvikasilfurs og eins eða fleiri annarra málma. Þetta svipar til þess að stál er málmblanda járns og annarra málma. Flestir málmar mynda amalgam með kvikasilfri, en helstu undantekningarnar eru járn, platína, volfram og tantal.

Vegna eituráhrifa kvikasilfurs hefur dregið verulega úr notkun amalgama. Sögulega séð voru amalgöm mikilvæg í rafgreiningarsellum og við gullvinnslu. Amalgöm alkalímálma eru enn notuð þar sem þau eru sterk afoxunarefni og auðveldari í meðhöndlun en hreinir alkalímálmar.

Gullgrafarar stóðu frammi fyrir vandamáli þegar þeir fundu fínkorna gull. Þeir komust að því að með því að bæta kvikasilfri í pönnurnar safnaðist gullið saman í kvikasilfrið og myndaði amalgam sem auðveldara var að hirða. Því miður leiddi tap á smávægilegu magni af kvikasilfri í gegnum árin til þess að margar ár í Kaliforníu menguðust af kvikasilfri.

Tannlæknar nota amalgöm sem innihalda silfur og aðra málma til að fylla í skemmdir. Margar ástæður eru fyrir notkun amalgams, þar á meðal lágur kostnaður, auðveld meðhöndlun og ending miðað við önnur efni. Tannamalgöm eru um það bil 50% kvikasilfur að þyngd, sem hefur á síðustu árum vakið áhyggjur vegna eituráhrifa kvikasilfurs.

Eftir að hafa farið yfir bestu fáanlegu gögn telur Matvæla- og lyfjaeftirlit Bandaríkjanna (FDA) að fyllingar úr amalgami séu öruggar fyrir fullorðna og börn eldri en sex ára. Jafnvel þótt sjúklingar séu með margar fyllingar helst kvikasilfursmagn í þeim langt undir lægstu mörkum sem tengjast heilsutjóni. Klínískar rannsóknir hafa ekki sýnt fram á nein tengsl milli amalgams í tönnum og heilsufarsvandamála. Heilsufarsáhrif kunna þó að vera önnur hjá börnum yngri en sex ára eða þunguðum konum. Niðurstöður FDA eru í samræmi við álit Umhverfisstofnunar Bandaríkjanna (EPA) og Sóttvarnastofnunar Bandaríkjanna (CDC). Eina heilsufarsatriðið sem bent er á er að sumir eru með ofnæmi fyrir amalgami eða einhverju innihaldsefni þess.

Flokkur 13

Í flokki 13 eru hálfmálmurinn bór og málmarnir ál, gallíum, indíum og þallíum. Léttasta frumefnið, bór, er hálfleiðandi og tvíefnasambönd þess eru yfirleitt samgild en ekki jónísk. Önnur frumefni flokksins eru málmar, en oxíð þeirra og hýdroxíð breyta um eiginleika. Oxíð og hýdroxíð áls og gallíums sýna bæði súra og basíska eiginleika. Efni sem hvarfast bæði við sýrur og basa, líkt og þessi tvö, kallast amfóterísk. Þessi eiginleiki sýnir hvernig málm- og málmleysingjaeiginleikar sameinast í þessum tveimur frumefnum. Oxíð og hýdroxíð indíums og þallíums sýna einungis basíska eiginleika, sem er í samræmi við skýra málmeiginleika

þessara tveggja frumefna. Bræðslumark gallíums er óvenjulágt (um 30 °C) og það bráðnar í lófa þínum.

Ál er amfóterískt vegna þess að það hvarfast bæði við sýrur og basa. Dæmigert efnahvarf við sýru er:

$$2\mathrm{Al}(s)+6\mathrm{HCl}(aq)\rightarrow 2\mathrm{AlCl_3}(aq)+3\mathrm{H_2}(g)$$

Myndefnin í efnahvarfi áls við basa ráðast af hvarfaðstæðum, en eftirfarandi er einn möguleiki:

$$2\mathrm{Al}(s)+2\mathrm{NaOH}(aq)+6\mathrm{H_2O}(l)\rightarrow 2\mathrm{Na}\left[\mathrm{Al(OH)_4}\right](aq)+3\mathrm{H_2}(g)$$

Bæði í hvarfi við sýrur og basa myndar ál vetnisgas.

Frumefni í flokki 13 hafa gildisrafeindaskipanina ns2 np1. Ál notar venjulega allar gildisrafeindir sínar þegar það hvarfast, sem gefur efnasambönd þar sem oxunarstig þess er 3+. Þótt mörg þessara efnasambanda séu samgild eru önnur jónísk, svo sem AlF3 og Al2(SO4)3. Vatnslausnir álsalta innihalda katjónina [Al(H2O)6]3+, sem er skammstöfuð sem Al3+(aq). Gallíum, indíum og þallíum mynda einnig jónísk efnasambönd sem innihalda M3+ jónir. Þessi þrjú frumefni sýna ekki aðeins hið vænta oxunarstig 3+ vegna gildisrafeindanna þriggja, heldur einnig oxunarstig (í þessu tilviki 1+) sem er tveimur lægra en búist er við. Þetta fyrirbæri, sem kallast tregrafeindaparáhrif, vísar til myndunar stöðugrar jónar með oxunarstig sem er tveimur lægra en búist er við fyrir flokkinn. Rafeindaparið er í s-gildissvigrúmi þessara frumefna. Almennt séð skipta tregrafeindaparáhrifin miklu máli fyrir neðri frumefni p-blokkarinnar. Í vatnslausn er Tl+(aq) jónin stöðugri en Tl3+(aq). Almennt hvarfast þessir málmar við loft og vatn og mynda 3+ jónir; þallíum hvarfast þó og myndar þallíum(I) afleiður. Málmar í flokki 13 hvarfast allir beint við málmleysingja á borð við brennistein, fosfór og halógena og mynda tvíefnasambönd. $\left[\mathrm{Al}\left(\mathrm{H_2O}\right)_6\right]^{3+}$,

Málmar í flokki 13 (Al, Ga, In og Tl) eru allir hvarfgjarnir. Hins vegar á sér stað passívering þegar seig, hörð og þunn filma úr málmoxíði myndast við snertingu við loft. Rof á þessari filmu getur unnið gegn passíveringinni og gert málminum kleift að hvarfast. Ein leið til að rjúfa filmuna er að láta hinn óvirka málminn komast í snertingu við kvikasilfur. Hluti málmsins leysist upp í kvikasilfrinu og myndar amalgam, sem losar sig við hlífðaroxíðlagið og opnar málminn fyrir frekari efnahvörfum. Myndun amalgams gerir málminum kleift að hvarfast við loft og vatn.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Þótt ál oxist auðveldlega gerir aðgerðaleysi þess það mjög gagnlegt sem sterkt og létt byggingarefni. Vegna myndunar amalgams er kvikasilfur tærandi fyrir byggingarefni úr áli. Þetta myndband sýnir hvernig hægt er að eyðileggja burðarþol álbita með því að bæta við litlu magni af hreinu kvikasilfri.

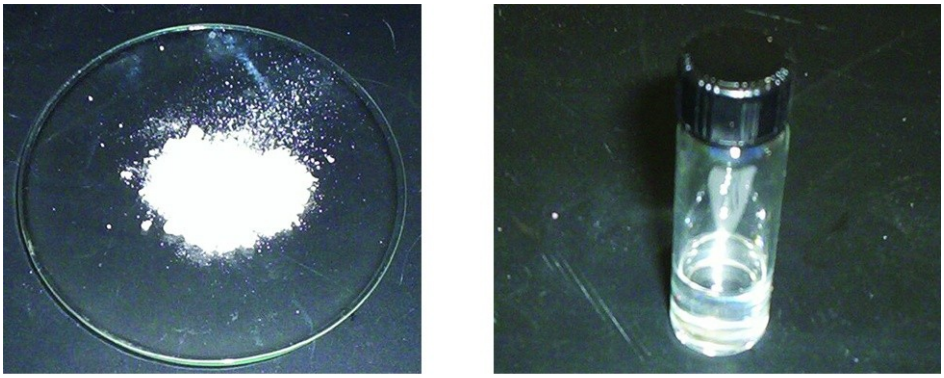
Mikilvægustu notkunarsvið áls eru í byggingar- og flutningaiðnaði, auk framleiðslu á áldósum og álpappír. Þessi notkun byggist á léttleika, seiglu og styrk málmsins, sem og tæringarþoli

hans. Þar sem ál er frábær varmaleiðari og þolir tæringu vel er það gagnlegt við framleiðslu á eldhúsáhöldum.

Ál er mjög góður afoxari og getur komið í stað annarra afoxara við einangrun ákveðinna málma úr oxíðum þeirra. Þótt það sé dýrara en afoxun með kolefni skiptir ál miklu máli við einangrun Mo, W og Cr úr oxíðum þeirra.

Flokkur 14

Málmarnir í flokki 14 eru tin, blý og fleróvíum. Kolefni er dæmigerður málmleysingi. Eftirstandandi frumefni flokksins, kísill og germaníum, eru dæmi um hálfmálma. Tin og blý mynda stöðugar tvígildar katjónir, Sn^{2+} og Pb^{2+}, með oxunarstig sem er tveimur undir oxunarstigi flokksins, 4+. Stöðugleiki þessa oxunarstigs er afleiðing af áhrifum tregra rafeindapara. Tin og blý mynda einnig samgild efnasambönd með formlegt oxunarstig 4+. Til dæmis eru $SnCl_4$ og $PbCl_4$ samgildir vökvar með lágt suðumark.



Mynd 18.9 (a) Tin(II)klóríð er jónískt fast efni; (b) tin(IV)klóríð er samgildur vökvi.

Tin hvarfast auðveldlega við málmleysingja og sýrur og myndar tin(II) efnasambönd (sem gefur til kynna að það oxast auðveldar en vetni) og við málmleysingja til að mynda annaðhvort tin(II) eða tin(IV) efnasambönd (sýnt á mynd 18.9), allt eftir hlutföllum og hvarfaðstæðum. Blý er tregara til hvarfa. Það er aðeins örlítið auðveldara að oxa það en vetni og oxun krefst venjulega heitrar, þéttrar sýru.

Mörg þessara frumefna eru til sem fjölgervingar. Fjölgervingar eru tvö eða fleiri form sama frumefnis í sama fasa með mismunandi efna- og eðliseiginleika. Til eru tveir algengir fjölgervingar af tini. Þessir fjölgervingar eru grátt (stökkt) tin og hvítt tin. Eins og með aðra fjölgervinga felst munurinn á þessum formum tins í uppröðun frumeindanna. Hvítt tin er stöðugt yfir 13,2 °C og er mótanlegt eins og aðrir málmar. Við lágt hitastig er grátt tin stöðugra formið. Grátt tin er stökkt og hefur tilhneigingu til að brotna niður í duft. Þar af leiðandi munu hlutir úr tini sundrast í köldu veðri, sérstaklega ef kuldakastið er langt. Breytingin gengur hægt út frá upprunastaðnum og gráa tinið sem fyrst myndast hvetur frekari breytingu. Að vissu leyti svipar þessum áhrifum til útbreiðslu sýkingar í plöntu- eða dýralíkama, sem hefur orðið til þess að fólk kallar þetta ferli tinsjúkdóm eða tindreka.

Helsta notkun tins er í húðun á stáli til að mynda blikk, sem er tinið í niðursuðudósum. Mikilvægar tinmálmblöndur eru brons (Cu og Sn) og lóðmálmur (Sn og Pb). Blý er mikilvægt í blýrafgeymum í bifreiðum.

Flokkur 15

Bismút, þyngsta frumefnið í flokki 15, er tregara til hvarfa en aðrir málmar aðalflokka. Það gefur auðveldlega eftir þrjár af fimm gildisrafeindum sínum til hvarfgjarnra málmleysingja til að mynda þrígilda katjón, Bi^{3+}. Það myndar efnasambönd með oxunarstig flokksins, eingöngu 5+, þegar það er meðhöndlað með sterkum oxurum. Stöðugleiki 3+-oxunarstigsins er annað dæmi um áhrif tregra rafeindapara.

18.2 Útbreiðsla og framleiðsla málma aðalflokka

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum hluta getur þú:

- nefnt náttúrulegar uppsprettur málma í aðalflokkum
- lýst rafgreiningu og efnafræðilegri afoxun sem notaðar eru til að vinna þessi frumefni úr náttúrulegum uppsprettum

Vegna hvarfgirni þeirra finnast flestir málmar í aðalflokkum ekki sem hrein frumefni í náttúrunni. Hins vegar er mikið til af efnasamböndum sem innihalda jónir flestra þessara málma. Í þessum kafla verður fjallað um tvær algengar aðferðir sem notaðar eru til að einangra málmana úr þessum efnasamböndum — rafgreiningu og efnafræðilega afoxun.

Þessir málmar finnast fyrst og fremst í steindum. Litíum finnst í silíkat- eða fosfatsteindum, en natríum og kalíum finnast í saltlögum frá uppgufun fornra hafa og í silíkötum. Jarðalkalímálmar finnast sem silíköt og, að beryllíumi undanskildu, sem karbónöt og súlföt. Beryllíum finnst sem steindin beryll, $Be_3Al_2Si_6O_{18}$, sem getur verið annaðhvort gimsteinninn smaragður eða akvamarín ef ákveðin óhreinindi eru til staðar. Magnesíum er í sjó og finnst, ásamt þyngri jarðalkalímálmum, sem silíköt, karbónöt og súlföt. Ál finnst í miklum mæli í mörgum tegundum leirs og í báxíti, sem er óhreint áloxíðhýdroxíð. Helsta tinmálmgrýtið er oxíðið kassíterít, SnO_2, og helstu blý- og þallíummálmgrýtin eru súlfíð eða veðrunarafurðir súlfíða. Eftirstandandi málmar í aðalflokkum finnast sem óhreinindi í sink- eða álmálmgrýti.

Rafgreining

Mjög erfitt er að afoxa jónir málma í flokkum 1 og 2, ásamt áli. Því er nauðsynlegt að vinna þessi frumefni með rafgreiningu, sem er mikilvægt ferli sem fjallað er um í kaflanum um rafefnafræði. Í stuttu máli felst rafgreining í því að nota raforku til að knýja fram ósjálfgeng ferli; hún er gagnleg við einangrun hvarfgjarnra málma í hreinu formi. Natríum, ál og magnesíum eru dæmigerð dæmi.

Vinnsla natríns

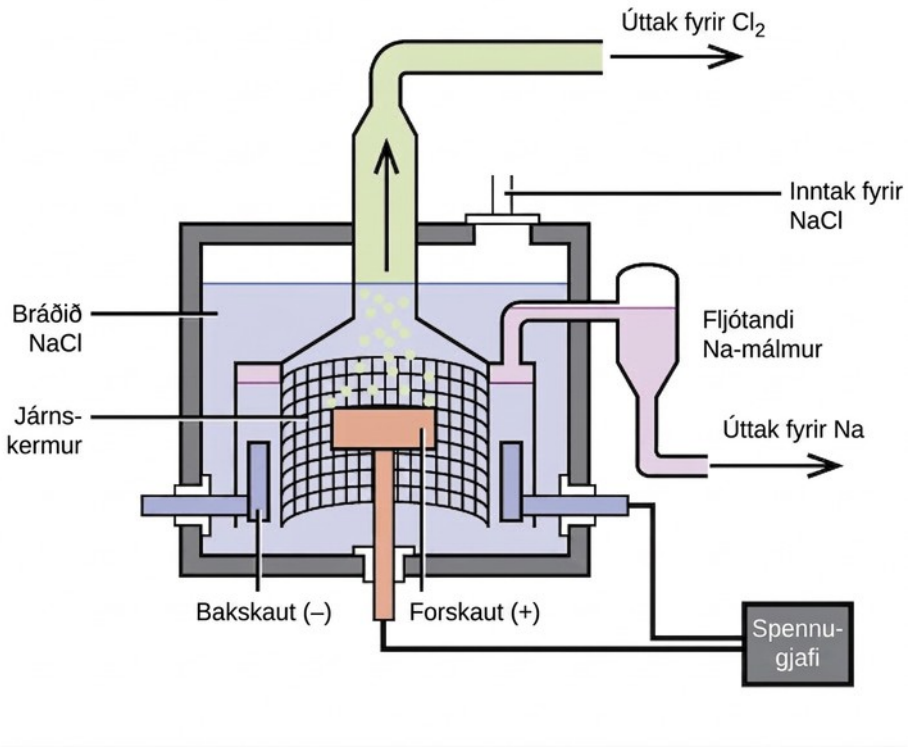
Mikilvægasta aðferðin við framleiðslu á natríumi er rafgreining á bráðnu natríumklóríði. Búnaðurinn sem notaður er kallast Downs-klefi og er sýndur á mynd 18,10. Efnahvarfið sem á sér stað í þessu ferli er:

$$2\mathrm{NaCl}(l) \xrightarrow[600\,^\circ\mathrm{C}]{\text{electrolysis}} 2\mathrm{Na}(l) + \mathrm{Cl_2}(g)$$

Rafgreiningarklefinn inniheldur bráðið natríumklóríð (bræðslumark 801 °C) sem kalsíumklóríði hefur verið bætt út í til að lækka bræðslumarkið niður í 600 °C (samverkandi áhrif). Þegar jafnstraumi er hleypt í gegnum klefann færast natríumjónirnar að neikvætt hlöðnu bakskautinu og taka til sín rafeindir, sem afoxa jónirnar í natríummálm. Klóríðjónir færast að jákvætt hlöðnu forskautinu, gefa frá sér rafeindir og oxast í klórgas. Heildarhvarf klefans fæst með því að leggja saman eftirfarandi efnahvörf:

$$\begin{aligned}
&\text{at the cathode: } 2\mathrm{Na^+} + 2\mathrm{e^-} \longrightarrow 2\mathrm{Na}(l) \\
&\text{at the anode: } 2\mathrm{Cl^-} \longrightarrow \mathrm{Cl_2}(g) + 2\mathrm{e^-} \\
&\text{overall change: } 2\mathrm{Na^+} + 2\mathrm{Cl^-} \longrightarrow 2\mathrm{Na}(l) + \mathrm{Cl_2}(g)
\end{aligned}$$

Aðskilnaður bráðna natríumsins og klórsins kemur í veg fyrir að efnin sameinist á ný. Fljótandi natríumið, sem hefur minni eðlismassa en bráðið natríumklóríð, flýtur upp á yfirborðið og rennur í safnara. Klórgasið fer í geymslutanka. Klór er einnig verðmæt afurð.



Mynd 18.10 Hreinn natríummálmur er einangraður með rafgreiningu á bráðnu natríumklóríði í Downs-klefa. Ekki er hægt að einangra natríum með rafgreiningu á vatnslausnum natríumsalta þar sem vetnisjónir afoxast auðveldara en natríumjónir. Þar af leiðandi myndast vetnisgas við bakskautið í stað þess natríummálms sem óskað er eftir. Háa hitastigið sem þarf til að bræða NaCl veldur því að fljótandi natríummálmur myndast.

Framleiðsla á áli

Við framleiðslu á áli er notast við ferli sem Charles M. Hall fann upp árið 1886, en hann hóf að vinna að lausn vandamálsins á meðan hann var nemandi við Oberlin-háskóla í Ohio. Paul L. T. Héroult uppgötvaði ferlið óháð honum mánuði eða tveimur síðar í Frakklandi. Til heiðurs uppfinningamönnunum tveimur er þessi rafgreiningarklefi þekktur sem Hall–Héroult-klefinn. Hall–Héroult-klefinn er rafgreiningarklefi til framleiðslu á áli. Mynd 18,11 sýnir Hall–Héroult-klefann.

Framleiðsla á áli hefst á hreinsun báxíts, sem er algengasta uppspretta áls. Við efnahvarf báxíts, AlO(OH), við heitt natríumhýdroxíð myndast leysanlegt natríumalúmínat, en leir og önnur óhreinindi leysast ekki upp:

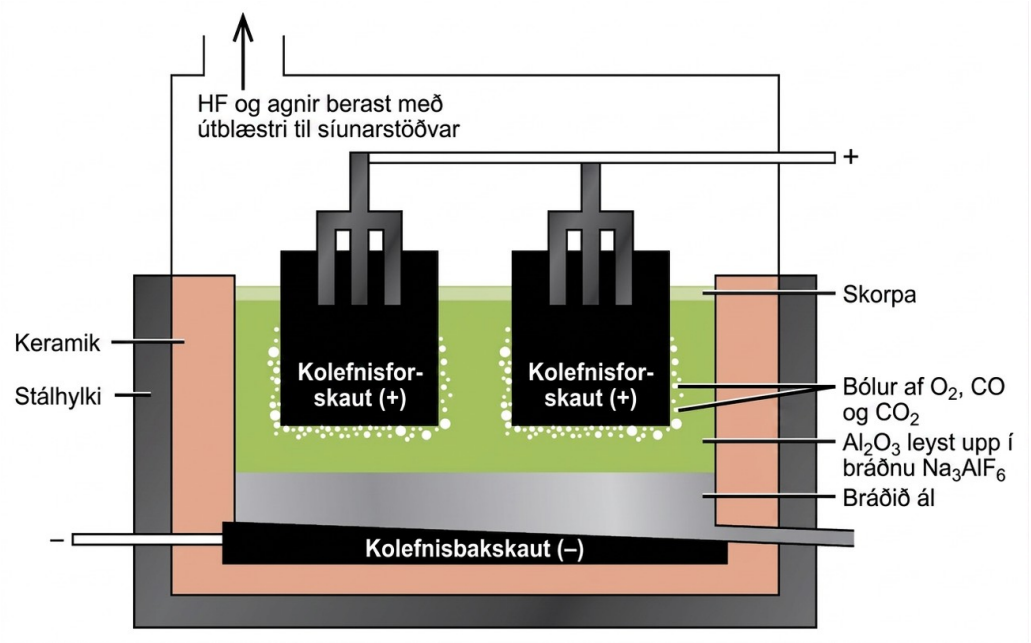
$$\mathrm{AlO(OH)}(s) + \mathrm{NaOH}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \rightarrow \mathrm{Na[Al(OH)_4]}(aq)$$

Eftir að óhreinindin hafa verið fjarlægð með síun leiðir viðbót sýru við alúmínatið til þess að álhýdroxíð fellur aftur út:

$$\mathrm{Na[Al(OH)_4]}(aq) + \mathrm{H_3O^+}(aq) \rightarrow \mathrm{Al(OH)_3}(s) + \mathrm{Na^+}(aq) + 2\mathrm{H_2O}(l)$$

Næsta skref er að fjarlægja útfellda álhýdroxíðið með síun. Við hitun hýdroxíðsins myndast áloxíð, Al2O3, sem leysist upp í bráðinni blöndu af krýólíti, Na 3 AlF 6, og

kalsíumflúoríði, CaF 2. Rafgreining þessarar lausnar fer fram í klefa eins og þeim sem sýndur er á mynd 18,11. Afoxun áljóna í málm á sér stað við bakskautið, en súrefni, kolmónoxíð og koldíoxíð myndast við forskautið.



Mynd 18.11 Rafgreiningarklefi er notaður til framleiðslu á áli. Rafgreining á lausn krýólíts og kalsíumflúoríðs skilar álmálmi við bakskautið og súrefni, kolmónoxíði og koldíoxíði við forskautið.

Framleiðsla magnesíums

Magnesíum er hinn málmurinn sem er einangraður í miklu magni með rafgreiningu. Sjór, sem inniheldur um það bil 0,5% magnesíumklóríð, er helsta uppspretta magnesíums. Viðbót kalsíumhýdroxíðs við sjó fellir út magnesíumhýdroxíð. Þegar saltsýru er bætt við magnesíumhýdroxíð og vatnslausnin sem myndast er látin gufa upp, situr eftir hreint magnesíumklóríð. Rafgreining bráðins magnesíumklóríðs myndar fljótandi magnesíum og klórgas:

$$MgCl_2(aq) + Ca(OH)_2(aq) \rightarrow Mg(OH)_2(s) + CaCl_2(aq)$$

$$Mg(OH)_2(s) + 2HCl(aq) \rightarrow MgCl_2(aq) + 2H_2O(l)$$

$$MgCl_2(l) \rightarrow Mg(l) + Cl_2(g)$$

Sumar framleiðslustöðvar hafa horfið alveg frá rafgreiningu. Í næsta kafla munum við sjá hvernig Pidgeon-ferlið leiðir til efnafræðilegrar afoxunar magnesíums.

Efnafræðileg afoxun

Hægt er að einangra marga af málmum aðalflokka með efnafræðilegri afoxun þar sem önnur frumefni eru notuð sem afoxarar. Almennt er efnafræðileg afoxun mun ódýrari en rafgreining og því er hún ákjósanlegasta aðferðin til að einangra þessi frumefni. Til dæmis er hægt að framleiða kalíum, rúbidíum og sesíum með efnafræðilegri afoxun, þar sem hægt er að afoxa

bráðin klóríð þessara málma með natríummálmi. Þetta kann að koma á óvart þar sem þessir málmar eru hvarfgjarnari en natríum; hins vegar eru málmarnir sem myndast meira rokgjarnir en natríum og hægt er að eima þá til söfnunar. Fjarlæging málmgufunnar leiðir til hliðrunar á jafnvæginu þannig að meiri málmur myndast (sjá hvernig hægt er að knýja áfram hvörf í umfjöllun um lögmál Le Châteliers í kaflanum um grundvallarhugtök jafnvægis).

Framleiðsla á magnesíum, sinki og tini gefur fleiri dæmi um efnafræðilega afoxun.

Framleiðsla magnesíums

Pidgeon-ferlið felur í sér hvarf magnesíumoxíðs við kísilfrumefni við háan hita til að mynda hreint magnesíum:

$$\mathrm{Si}(s) + 2\mathrm{MgO}(s) \xrightarrow{\Delta} \mathrm{SiO_2}(s) + 2\mathrm{Mg}(g)$$

Þótt þetta hvarf sé óhagstætt út frá varmafræði, nýtir fjarlæging magnesíumgufunnar sem myndast lögmál Le Châteliers til að halda hvarfinu áfram. Yfir 75% af heimsframleiðslu magnesíums, aðallega í Kína, kemur úr þessu ferli.

Framleiðsla sinks

Sinkgrýti inniheldur venjulega sinksúlfíð, sinkoxíð eða sinkkarbónat. Eftir að þessi efnasambönd hafa verið aðskilin frá grýtinu breytir hitun í lofti grýtinu í sinkoxíð með einu af eftirfarandi hvörfum:

$$2\mathrm{ZnS}(s) + 3\mathrm{O_2}(g) \xrightarrow{\Delta} 2\mathrm{ZnO}(s) + 2\mathrm{SO_2}(g)$$

$$\mathrm{ZnCO_3}(s) \xrightarrow{\Delta} \mathrm{ZnO}(s) + \mathrm{CO_2}(g)$$

Kolefni, í formi kola, afoxar sinkoxíðið og myndar sinkgufu:

$$\mathrm{ZnO}(s) + \mathrm{C}(s) \rightarrow \mathrm{Zn}(g) + \mathrm{CO}(g)$$

Hægt er að eima sinkið (suðumark 907 °C) og þétta það. Þetta sink inniheldur óhreinindi á borð við kadmíum (767 °C), járn (2862 °C), blý (1750 °C) og arsen (613 °C). Með nákvæmri endureimingu fæst hreint sink. Arsen og kadmíum eimast frá sinkinu þar sem þau hafa lægri suðumörk. Við hærra hitastig eimast sinkið frá hinum óhreinindunum, aðallega blýi og járni.

Framleiðsla á tini

Auðveld afoxun tin(IV)oxíðs með heitum viðarkolum í varðeldi skýrir hvers vegna tin var þekkt í fornöld. Í nútímaframleiðslu eru tinmálmgrýti sem innihalda SnO_2 ristuð til að fjarlægja óhreinindi á borð við arsen og brennistein í formi rokgjarnra oxíða. Með því að meðhöndla efnið sem eftir verður með saltsýru eru oxíð annarra málma fjarlægð. Þegar hreinsað málmgrýtið er hitað með kolefni við hitastig yfir 1000 °C myndast tin:

$$\mathrm{SnO_2}(s) + 2\mathrm{C}(s) \xrightarrow{\Delta} \mathrm{Sn}(s) + 2\mathrm{CO}(g)$$

Bráðið tinið safnast fyrir á botni ofnsins þar sem því er tappað af og það steypt í hleifa.

18.3 Bygging og almennir eiginleikar hálfmálma

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum hluta getur þú:

- lýsa almennri framleiðslu, eiginleikum og notkun hálfmálma
- lýsa framleiðslu, eiginleikum og efnasamböndum bórs og kísils

Röð sex frumefna, sem kallast hálfmálmar, skilur málma frá málmleysingjum í lotukerfinu. Hálfmálmarnir eru bór, kísill, germaníum, arsen, antímon og tellúr. Þessi frumefni líta út eins og málmar. Þau leiða þó ekki rafmagn jafn vel og málmar og eru því hálfleiðarar. Þau eru hálfleiðarar vegna þess að rafeindir þeirra eru bundnari við kjarnann en rafeindir málmleiðara. Efnaeiginleikar þeirra liggja á milli eiginleika málma og málmleysingja. Til dæmis mynda hreinir hálfmálmar samgilda kristalla líkt og málmleysingjar, en líkt og málmar mynda þeir almennt ekki einfrumeinda anjónir. Þessi millistigshegðun stafar að hluta til af því að gildi rafneikvæðni þeirra liggja þar á milli. Í þessum kafla munum við stuttlega ræða efnafræðilega hegðun hálfmálma og fjalla nánar um tvö þessara frumefna — bór og kísil.

Hálfmálmurinn bór á margt sameiginlegt með nágranna sínum, kolefni, og nágranna sínum á ská, kísli. Öll þrjú frumefnin mynda samgild efnasambönd. Bór hefur þó einn áberandi mun, þar sem ytri rafeindaskipan hans, 2 s 2 2 p 1, gefur honum einni gildisrafeind færra en hann hefur af gildissvigrúmum. Þótt bór sýni oxunarstigið +3 í flestum stöðugum efnasamböndum sínum, veitir þessi rafeindaskortur bór getu til að mynda önnur, stundum brotin, oxunarstig. Þetta gerist til dæmis í bórvetnum.

Kísill hefur rafeindaskipanina $3s^2 3p^2$ á gildishveli sínu. Hann myndar oftast fjórflötungsbyggingar þar sem hann er sp^3-blandaður og hefur formlegt oxunarstig +4. Helsti munurinn á efnafræði kolefnis og kísils stafar af hlutfallslegum styrk kolefnis-kolefnistengisins, getu kolefnis til að mynda stöðug tengi við sjálft sig og tilvist tómra 3 d gildissvigrúma í kísli. Tóm d-svigrúm kísils og tómt p-svigrúm bórs gera fjórflötungskísilsamböndum og þríhyrndum sléttum bórsamböndum kleift að verka sem Lewis-sýrur. Kolefni hefur hins vegar engin tiltæk gildissvigrúm. Fjórflötungskolefnissambönd geta því ekki verkað sem Lewis-sýrur. German er mjög líkt kísli í efnafræðilegri hegðun sinni.

Arsen og antímon mynda almennt efnasambönd þar sem oxunarstigið +3 eða +5 kemur fram. Arsen getur þó myndað arseníð með oxunarstiginu −3. Þessi frumefni falla aðeins lítillega á sig í þurru lofti en oxast auðveldlega þegar þau eru hituð. Antímon hvarfast auðveldlega við hlutfallafræðilegt magn af flúori, klóri, brómi eða joði og myndar þríhalíð. Með umframmagni af flúori eða klóri myndar það pentahalíðin SbF 5 og SbCl 5. Þegar það er hitað með brennisteini myndar það antímon(III)súlfíð, Sb 2 S 3, eða antímon(V)súlfíð, Sb 2 S 5, allt eftir hlutföllum. Eins og við er að búast er málmkennd frumefnisins meiri en arsens, sem liggur beint fyrir ofan það í flokki 15.

Tellúr sameinast beint flestum frumefnum. Stöðugustu tellúrsamböndin eru tellúríð — sölt af Te^{2-} sem myndast með virkum málmum og lantaníðum — og efnasambönd með

súrefni, flúori og klóri, þar sem tellúr sýnir venjulega oxunarstigið +2 eða +4. Þótt tellúr(VI) efnasambönd séu þekkt (til dæmis TeF_6), er mikil mótstaða gegn oxun upp í þetta hámarksoxunarstig flokksins.

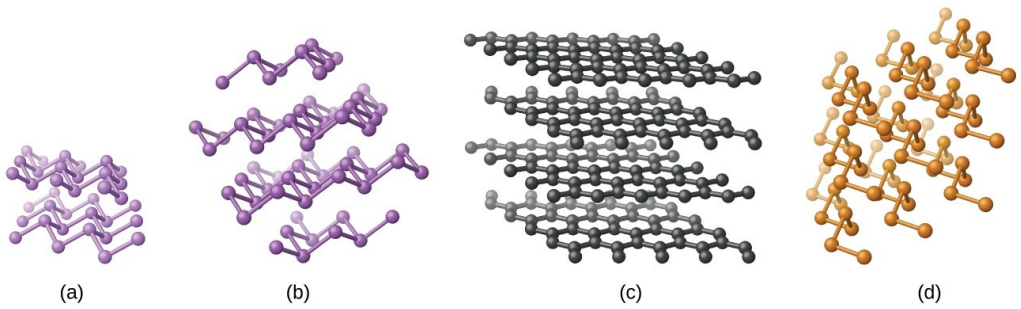
Bygging hálfmálma

Samgild tengi eru lykillinn að kristalbyggingu hálfmálma. Að þessu leyti svipar hegðun þessara frumefna til málmleysingja.

Hrein frumefni kísils, germaníums, arsens, antímons og tellúrs eru gljáandi föst efni sem líkjast málmum. Kísill og germaníum kristallast í demantsbyggingu. Hver frumeind í kristalnum hefur samgild tengi við fjórar nálægar frumeindir í hornum reglulegs fjórflötungs. Einkristallar kísils og germaníums eru risastórar, þrívíðar sameindir. Til eru nokkrar fjölgervingsmyndir arsens og er sú stöðugasta lagskipt og inniheldur krumpuð lög af arsenfrumeindum. Hver arsenfrumeind myndar samgild tengi við þrjár aðrar frumeindir í laginu. Kristalbygging antímons svipar til byggingar arsens, en báðar eru sýndar á mynd 18,12. Bygging arsens og antímons svipar til byggingar grafíts, sem fjallað er um síðar í þessum kafla. Tellúr myndar kristalla sem innihalda óendanlegar gormlaga keðjur af tellúrfrumeindum. Hver frumeind í keðjunni tengist tveimur öðrum frumeindum.

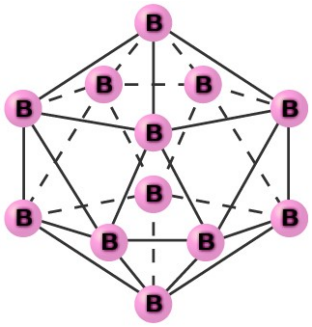
TENGILL Á NÁMSEFNI

Skoðaðu teningslaga kristalbyggingu demants.



Mynd 18.12 (a) Arsen og (b) antímon hafa lagskipta byggingu sem svipar til byggingar (c) grafíts, að því undanskildu að lögin eru krumpuð en ekki slétt. (d) Hreint tellúr myndar gormlaga keðjur.

Hreint kristallað bór er gegnsætt. Kristallarnir samanstanda af tuttuguflötungum, eins og sýnt er á mynd 18,13, með bórfrumeind í hverju horni. Í algengasta formi bórs raðast tuttuguflötungarnir saman á svipaðan hátt og teningslaga þéttpökkun kúla. Öll bór-bór tengi innan hvers tuttuguflötungs eru öll eins og um það bil 176 pm löng. Í mismunandi formum bórs er uppröðun og tenging milli tuttuguflötunganna breytileg.



Mynd 18.13 Tuttuguflötungur er samhverft, þrívítt form með 20 hliðum sem allar eru jafnhliða þríhyrningar. Hliðarnar mætast í 12 hornum.

Heitið kísill (silicon) er dregið af latneska orðinu yfir tinnu, silex. Hálfmálmurinn kísill myndar auðveldlega efnasambönd sem innihalda Si-O-Si tengi, en þau eru afar mikilvæg í heimi steinda. Þessi tengigeta er í andstöðu við málmleysingjann kolefni, en hæfileiki þess til að mynda kolefnis-kolefnis tengi gerir það afar mikilvægt í jurta- og dýraríkinu.

Tilvist, framleiðsla og efnasambönd bórs og kísils

Bór er minna en 0,001% af massa jarðskorpunnar. Í náttúrunni finnst það aðeins í efnasamböndum með súrefni. Bór er víða í eldfjallasvæðum sem bórsýra, $B(OH)_3$, og í saltvatnsuppsprettum sem boröt, til dæmis borax, $Na_2B_4O_7{\cdot}10H_2O$.

Hreint bór er efnafræðilega óvirkt við stofuhita og hvarfast aðeins við flúor og súrefni til að mynda bórþríflúoríð, BF_3, og bóroxíð, B_2O_3. Við hærra hitastig hvarfast bór við alla málmleysingja, að tellúr og eðalgösum undanskildum, og við næstum alla málma. Það oxast í B_2O_3 þegar það er hitað með óblandaðri saltpéturssýru eða brennisteinssýru. Bór hvarfast ekki við sýrur sem ekki eru oxandi. Mörg bórsambönd hvarfast auðveldlega við vatn og mynda bórsýru, $B(OH)_3$ (stundum skrifuð sem H_3BO_3).

Afoxun bóroxíðs með magnesíumdufti myndar bór (95–98,5% hreint) sem brúnt, formlaust duft:

$$B_2O_3(s) + 3Mg(s) \rightarrow 2B(s) + 3MgO(s)$$

Formlaust efni er efni sem virðist vera fast efni en hefur ekki langdræga röðun líkt og raunverulegt fast efni. Meðhöndlun með saltsýru fjarlægir magnesíumoxíðið. Frekari hreinsun á bór hefst með því að breyta óhreina bórnum í bórþríklóríð. Næsta skref er að hita blöndu af bórþríklóríði og vetni:

$$2BCl_3(g) + 3H_2(g) \xrightarrow{1500\,^\circ C} 2B(s) + 6HCl(g) \quad \Delta H^\circ = 253.7\ \text{kJ}$$

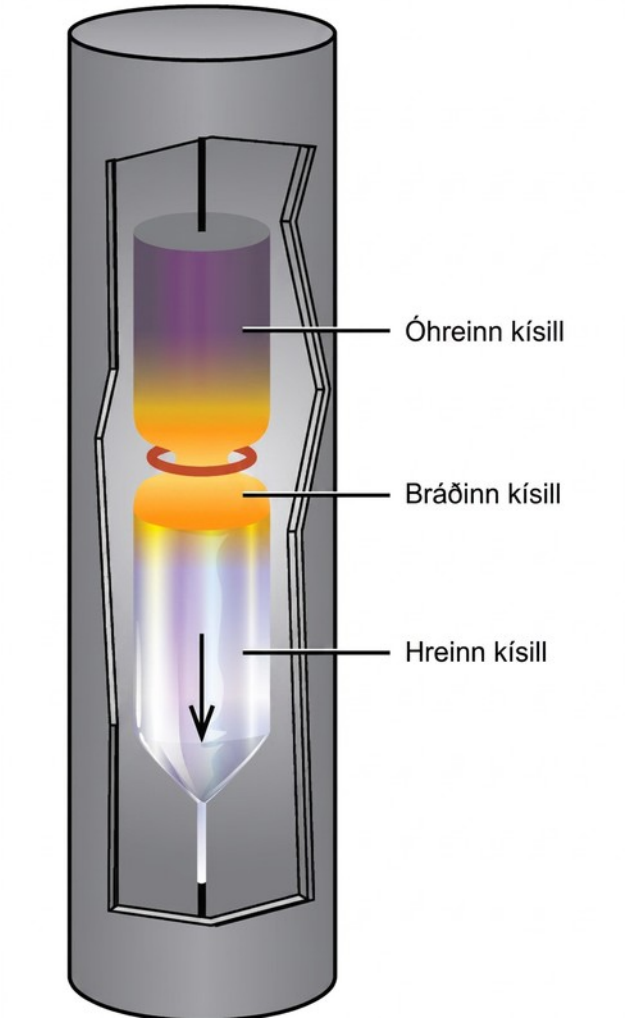
Kísill nemur tæplega fjórðungi af massa jarðskorpunnar og er næstalgengasta frumefnið á eftir súrefni. Jarðskorpan samanstendur næstum eingöngu af steindum þar sem kísilfrumeindir eru í miðju kísil-súrefnisfjórflötungs, sem tengjast á ýmsa vegu til að mynda meðal annars keðjur, lög og þrívíð net. Þessar steindir mynda stærstan hluta algengra steintegunda, jarðvegs og leirs. Að auki innihalda efni eins og múrsteinar, keramik og gler kísilsambönd.

Hægt er að framleiða kísil með afoxun kísildíoxíðs við háan hita með sterkum afoxurum, svo sem kolefni og magnesíum:

$$\mathrm{SiO_2}(s) + 2\mathrm{C}(s) \xrightarrow{\Delta} \mathrm{Si}(s) + 2\mathrm{CO}(g)$$

$$\mathrm{SiO_2}(s) + 2\mathrm{Mg}(s) \xrightarrow{\Delta} \mathrm{Si}(s) + 2\mathrm{MgO}(s)$$

Mjög hreinn kísill er nauðsynlegur til framleiðslu á rafeindatækjum úr hálfleiðurum. Þetta ferli hefst á því að óhreinum kísil er breytt í kísilfjórhalíð eða sílan ($\mathrm{SiH_4}$), og síðan brotið niður við háan hita. Svæðishreinsun, sem sýnd er á mynd 18,14, lýkur hreinsuninni. Í þessari aðferð er kísilstöng hituð á öðrum endanum með hitagjafa sem myndar þunnt þversnið af bráðnum kísil. Með því að lækka stöngina hægt í gegnum hitagjafann færist bráðna svæðið frá öðrum enda stangarinnar til hins. Þegar þetta þunna, bráðna svæði færist, leysast óhreinindi í kísilnum upp í fljótandi kísilnum og færast með bráðna svæðinu. Að lokum færast óhreinindin á annan enda stangarinnar, sem síðan er skorinn af.



Mynd 18.14 Svæðishreinsunarbúnaður sem notaður er til að hreinsa kísil.

Þessi mjög hreini kísill, sem inniheldur ekki meira en einn hluta óhreininda á hverja milljón hluta kísils, er mikilvægasta frumefnið í tölvuiðnaðinum. Hreinn kísill er nauðsynlegur í rafeindatækjum úr hálfleiðurum, svo sem smárum, tölvukubbum og sólarsellum.

Líkt og hjá sumum málmum á sér stað passívering kísils vegna myndunar á mjög þunnri oxíðfilmu (aðallega kísildíoxíði, SiO_2). Kísildíoxíð er leysanlegt í heitum vatnslausnum af basa; því eyðileggja sterkir basar passíveringð. Fjarlæging passíveringslagsins gerir basanum kleift að leysa upp kísilinn og mynda vetnisgas og silíkatjónir. Til dæmis:

$$Si(s) + 4OH^-(aq) \rightarrow SiO_4{}^{4-}(aq) + 2H_2(g)$$

Kísill hvarfast við halógena við háan hita og myndar rokgjörn fjórhalíð, svo sem SiF_4.

Ólíkt kolefni myndar kísill ekki auðveldlega tví- eða þrítengi. Kísilsambönd með almennu formúlunni SiX_4, þar sem X er mjög rafneikvæður hópur, geta virkað sem Lewis-sýrur til að mynda sexsamhæfðan kísil. Til dæmis hvarfast kísilfjórflúoríð, SiF_4, við natríumflúoríð og gefur Na 2 [SiF 6], sem inniheldur áttflötungsjónina [SiF 6] 2– þar sem kísill er sp³ d 2 svigrúmablandaður: $\left[SiF_6\right]^{2-}$

$$2NaF(s) + SiF_4(g) \rightarrow Na_2SiF_6(s)$$

Antímon hvarfast auðveldlega við stókíómetrískt magn af flúori, klóri, brómi eða joði og myndar þríhalíð. Ef flúor eða klór er í umframmagni myndast fimmhalíðin SbF 5 og SbCl 5. Þegar antímon er hitað með brennisteini myndar það antímon(III)súlfíð, Sb 2 S 3, eða antímon(V)súlfíð, allt eftir hlutföllunum. Eins og við er að búast er málmeðli frumefnisins meira en hjá arseni, sem er beint fyrir ofan það í flokki 15.

Halíð bórs og kísils

Hægt er að framleiða bórþríhalíð — BF_3, BCl_3, BBr_3 og BI_3 — með beinu hvarfi frumefnanna. Þessar óskautuðu sameindir innihalda bór með sp² svigrúmablöndun og hafa þríhyrningslaga flata sameindalögun. Flúor- og klórsamböndin eru litlausar lofttegundir, brómíðið er vökvi og joðíðið er hvítt fast kristalsefni.

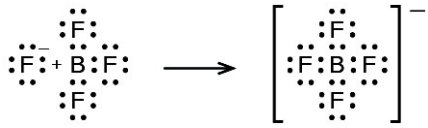
Að bórþríflúoríði undanskildu vatnsrofnast bórþríhalíð auðveldlega í vatni og mynda bórsýru og samsvarandi halógenvetnissýru. Bórþríklóríð hvarfast samkvæmt jöfnunni:

$$BCl_3(g) + 3H_2O(l) \rightarrow B(OH)_3(aq) + 3HCl(aq)$$

Bórþríflúoríð hvarfast við flúorvetnissýru og myndar lausn af flúorbórsýru, HBF_4:

$$BF_3(aq) + HF(aq) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(aq) + BF_4{}^-(aq)$$

Í þessu hvarfi virkar BF_3 sameindin sem Lewis-sýra (rafeindaparaþegi) og tekur við rafeindapari frá flúoríðjón:



Öll fjórhalíð kísils, SiX_4, hafa verið framleidd. Hægt er að framleiða kísilfjórklóríð með beinni klórun við háan hita eða með því að hita kísildíoxíð með klóri og kolefni:

$$SiO_2(s) + 2C(s) + 2Cl_2(g) \xrightarrow{\Delta} SiCl_4(g) + 2CO(g)$$

Kísilfjórklóríð er samgild fjórflötungssameind. Það er óskautaður, litlaus vökvi með lágt suðumark (57 °C).

Hægt er að framleiða kísilfjórflúoríð með hvarfi kísildíoxíðs við flúorvetnissýru:

$$SiO_2(s) + 4HF(g) \rightarrow SiF_4(g) + 2H_2O(l) \quad \Delta H° = -191.2 \text{ kJ}$$

Flúorvetnissýra er eina algenga sýran sem hvarfast við kísildíoxíð eða síliköt. Þetta hvarf á sér stað vegna þess að kísil-flúortengið er eina tengið sem kísill myndar sem er sterkara en kísil-súrefnistengið. Af þessari ástæðu er hægt að geyma allar algengar sýrur, aðrar en flúorvetnissýru, í glerílátum.

Að kísilfjórflúoríði undanskildu eru kísilhalíð mjög viðkvæm fyrir vatni. Þegar SiCl 4 kemst í snertingu við vatn hvarfast það hratt við hýdroxíðhópa og skiptir út öllum fjórum klórfrumeindunum til að mynda óstöðuga ortókísilsýru, Si(OH) 4 eða H 4 SiO 4, sem brotnar hægt niður í SiO_2.

Oxíð og afleiður bórs og kísils

Bór brennur við 700 °C í súrefni og myndar bóroxíð, B_2O_3. Bóroxíð er nauðsynlegt til framleiðslu á hitaþolnu bórsílíkatgleri, líkt og því sem sýnt er á mynd 18,15, og tilteknum sjónglerjum. Bóroxíð leysist upp í heitu vatni og myndar bórsýru, $B(OH)_3$:

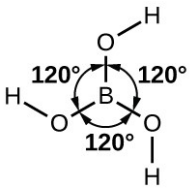
$$B_2O_3(s) + 3H_2O(l) \rightarrow 2B(OH)_3(aq)$$



Mynd 18.15 Rannsóknarstofugler, eins og Pyrex og Kimax, er gert úr bórsílíkatgleri vegna þess að það brotnar ekki við hitun. Íblöndun bórata í glerið hjálpar til við að draga úr áhrifum varmaþenslu og samdráttar. Þetta minnkar líkurnar á hitaáfalli, sem veldur því að sílíkatgler springur við hraða hitun eða kælingu. (mynd: „Tweenk“/Wikimedia Commons)

Bórfrumeindin í $B(OH)_3$ er sp^2 -blanduð og er staðsett í miðju jafnhliða þríhyrnings með súrefnisfrumeindir í hornunum. Í föstu $B(OH)_3$ halda vetnistengi þessum þríhyrningslaga einingum saman. Bórsýra, sem sýnd er á mynd 18,16, er mjög veik sýra sem virkar ekki sem róteindagjafi heldur sem Lewis-sýra, og þiggur ósameinað rafeindapar frá Lewis-basanum OH^-:

$$B(OH)_3(aq) + 2H_2O(l) \rightleftharpoons B(OH)_4^-(aq) + H_3O^+(aq) \quad K_a = 5.8 \times 10^{-10}$$

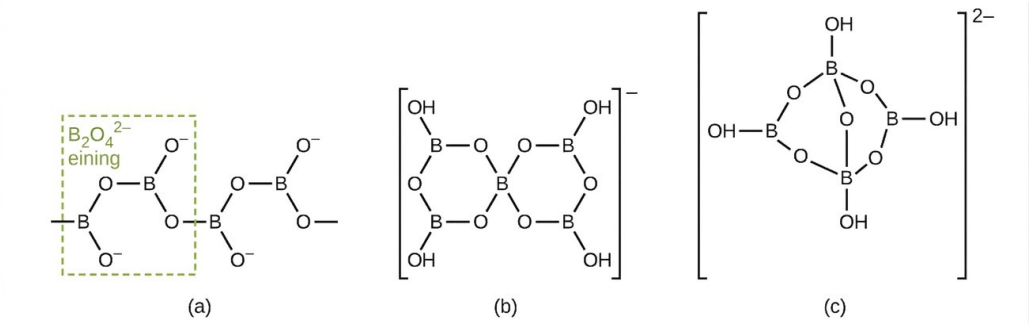


Mynd 18.16 Bórsýra hefur flata byggingu þar sem þrír –OH hópar dreifast jafnt með 120° horni á milli sín.

Þegar bórsýra er hituð í 100 °C klofna vatnssameindir frá milli para af aðliggjandi –OH hópum og mynda metabórsýru, HBO 2. Við um það bil 150 °C myndast fleiri B-O-B tengi sem tengja BO_3 hópana saman með sameiginlegum súrefnisfrumeindum til að mynda tetrabórsýru, H2 B 4 O 7. Fullkomið vatnstap við enn hærra hitastig leiðir til myndunar bóroxíðs.

Boröt eru sölt oxósýra bórs. Þau myndast við hvörf basa við oxósýru eða þegar bórsýra eða bóroxíð er brætt saman við málmoxíð eða málmhýdroxíð. Bóratjónir spanna allt frá einföldu þríhyrningslaga BO_3^{3-}-jóninni til flókinna gerða sem innihalda keðjur og hringi þrí- og fjórhnitaðra bóratóma. Byggingar anjónanna í CaB_2O_4, $K[B_5O_6(OH)_4]\cdot 2H_2O$ (oft ritað $KB_5O_8\cdot 4H_2O$) og $Na_2[B_4O_5(OH)_4]\cdot 8H_2O$ (oft ritað $Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O$) eru sýndar á mynd 18.17. Mikilvægasta bóratið í iðnaði er borax, $Na_2[B_4O_5(OH)_4]\cdot 8H_2O$, sem er mikilvægur

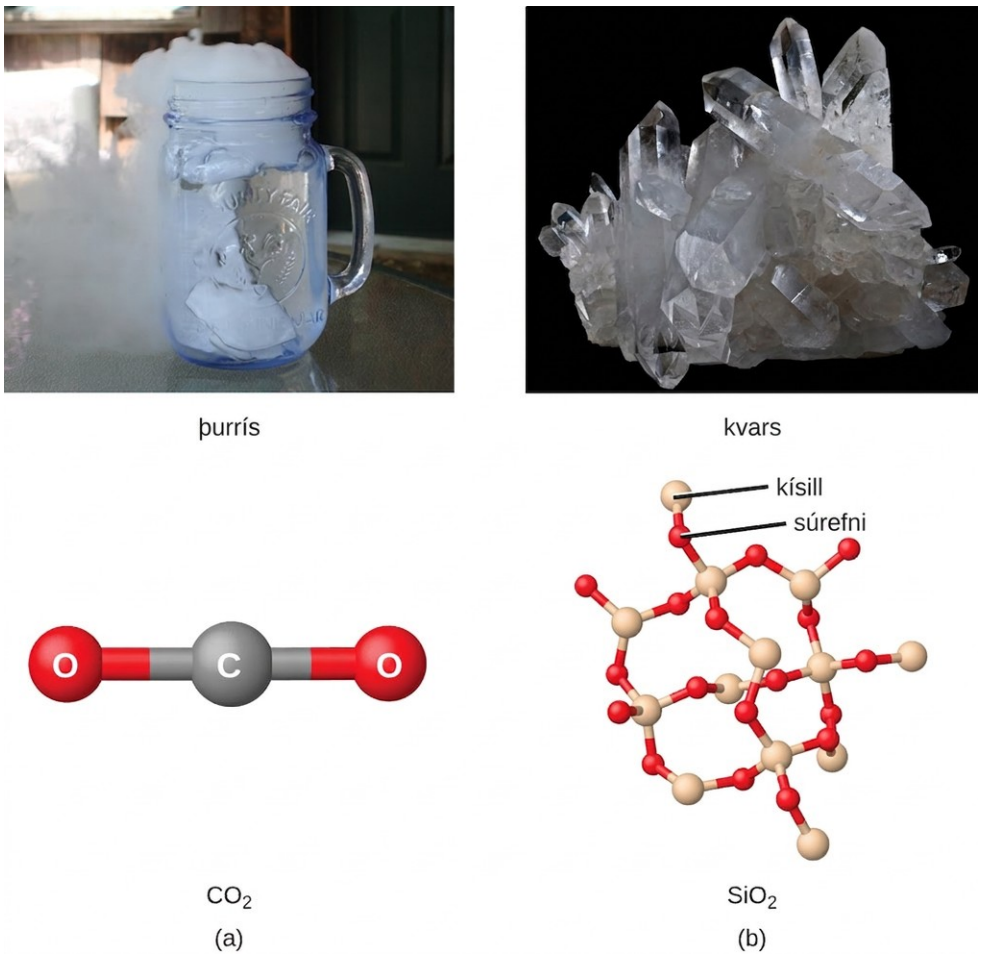
hluti sumra þvottaefna. Mest framboð af boraxi kemur beint úr þurrum stöðuvötnum, svo sem Searles Lake í Kaliforníu, eða er framleitt úr kerníti, $Na_2B_4O_7{\cdot}4H_2O.BO_3^{3-}$



Mynd 18.17 Bóratanjónirnar eru (a) CaB2O4, (b) KB5O8·4H2O og (c) Na2B4O7·10H2O. Anjónin í CaB2O4 er „óendanleg“ keðja.

Kísildíoxíð, kísiloxíð, finnst bæði í kristölluðu og myndlausu formi. Algengasta kristallaða form kísildíoxíðs er kvars, sem er hart, stökkt, tært og litlaust fast efni. Það er gagnlegt á margan hátt — til dæmis til byggingarskreytinga, sem hálfgerðir eðalsteinar og til tíðnistýringar í útvarpssendum. Kísiloxíð tekur á sig mörg kristölluð form, eða fjölbreytur, í náttúrunni. Snefilmagn af Fe 3+ í kvarsi gefur ametýsti sinn einkennandi fjólubláa lit. Hugtakið kvars er einnig notað yfir hluti eins og rör og linsur sem eru framleidd úr myndlausu kísiloxíði. Ópall er náttúrulegt form af myndlausu kísiloxíði.

Munurinn á byggingu og eðliseiginleikum kísildíoxíðs og koltvísýrings er athyglisverður, eins og sýnt er á mynd 18,18. Fastur koltvísýringur (þurrís) inniheldur stakar CO 2 sameindir þar sem hvor súrefnisfrumeindin um sig tengist kolefnisfrumeindinni með tvítengjum. Mjög veikir millisameindakraftar halda sameindunum saman í kristalnum. Rokgildi þurríss endurspeglar þessa veiku krafta milli sameinda. Aftur á móti er kísildíoxíð samgilt netefni. Í kísildíoxíði tengist hver kísilfrumeind fjórum súrefnisfrumeindum með eintengjum sem beint er að hornum reglulegs fjórflötungs, og SiO 4 fjórfletningar deila súrefnisfrumeindum. Þessi uppröðun skapar þrívítt, samfellt kísil-súrefnisnet. Kvarskristall er stórsameind úr kísildíoxíði. Munurinn á þessum tveimur efnasamböndum felst í getu frumefna í flokki 14 til að mynda sterk π-tengi. Frumefni í annarri lotu, eins og kolefni, mynda mjög sterk π-tengi, sem er ástæða þess að koltvísýringur myndar litlar sameindir með sterkum tvítengjum. Frumefni neðan annarrar lotu, eins og kísill, mynda ekki π-tengi jafn auðveldlega og frumefni í annarri lotu, og þegar þau gera það eru π-tengin veikari en þau sem frumefni í annarri lotu mynda. Af þessari ástæðu inniheldur kísildíoxíð ekki π-tengi heldur aðeins σ-tengi.



Mynd 18.18 Vegna þess að kolefni hefur tilhneigingu til að mynda tví- og þrítengi en kísill ekki, er (a) koltvísýringur stök sameind með tvö C=O tvítengi og (b) kísildíoxíð er óendanlegt net súrefnisfrumeinda sem brúa á milli kísilfrumeinda þar sem hver kísilfrumeind hefur fjögur Si-O eintengi. (mynd a: breytt verk eftir Ericu Gerdes; mynd b: breytt verk eftir Didier Descouens)

Við 1600 °C bráðnar kvars og myndar seigfljótandi vökva. Þegar vökvinn kólnar kristallast hann ekki auðveldlega. Þess í stað ofkólnar hann venjulega og myndar gler, sem einnig kallast kísilgler. Fjórflötungarnir SiO 4 í kísilgleri hafa slembiröðun sem er dæmigerð fyrir ofkælda vökva, og glerið hefur mjög gagnlega eiginleika. Kísilgler er mjög gegnsætt fyrir bæði sýnilegu ljósi og útfjólublau. Af þessum sökum er það mikilvægt við framleiðslu á lömpum sem gefa frá sér geislun ríka af útfjólublau ljósi, sem og í ákveðnum sjóntækjum sem nýta útfjólublátt ljós. Útþenslustuðull kísilglers er mjög lágur. Því valda snöggar hitabreytingar því ekki að það brotni. CorningWare og annar leirvarningur til matargerðar innihalda formlaust kísildíoxíð.

Kísilsölt eru sölt sem innihalda anjónir úr kísli og súrefni. Í næstum öllum kísilsöltum eru sp^3 -blandaðar kísilfrumeindir í miðju fjórflötunga með súrefni í hornunum. Hlutfall kísils og súrefnis er breytilegt. Það stafar af því að kísil-súrefnisfjórflötungar geta verið til sem stakar, sjálfstæðar einingar eða deilt súrefnisfrumeindum á hornunum á ýmsa vegu. Að auki veldur tilvist fjölbreyttra katjóna því að til er mikill fjöldi kísilsteinda.

Margt keramík samanstendur af kísilsöltum. Með því að bæta við litlu magni af öðrum efnasamböndum er hægt að breyta eðliseiginleikum kísilefnanna til að framleiða keramík með gagnlega eiginleika.

18.4 Bygging og almennir eiginleikar málmleysingja

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum hluta getur þú:

- lýsa byggingu og eiginleikum málmleysingja

Málmleysingjar eru frumefni sem eru staðsett í efra hægra horni lotukerfisins. Eiginleikar þeirra og hegðun eru talsvert frábrugðin því sem gerist hjá málmum vinstra megin. Við venjulegar aðstæður er rúmlega helmingur málmleysingja lofttegundir, einn er vökvi og afgangurinn spannar allt frá mjúkum upp í hörðustu föst efni. Málmleysingjar sýna mikla fjölbreytni í efnafræðilegri hegðun. Þar má finna bæði hvarfgjörnustu og tregvirkustu frumefnin, og þeir mynda fjölmörg ólík jóna- og samgild efnasambönd. Í þessum kafla er veitt yfirlit yfir eiginleika og efnafræðilega hegðun málmleysingja, auk efnafræði tiltekinna frumefna. Margir þessara málmleysingja eru mikilvægir í líffræðilegum kerfum.

Í mörgum tilfellum gera tilhneigingar í rafneikvæðni okkur kleift að spá fyrir um tegund efnatengja og ham efnasambanda sem innihalda málmleysingja. Við vitum að rafneikvæðni minnkar þegar farið er niður í tiltekinn flokk og eykst þegar farið er frá vinstri til hægri yfir lotu. Málmleysingjar hafa meiri rafneikvæðni en málmar. Efnasambönd sem myndast milli málma og málmleysingja eru því almennt jónísk að eðlisfari vegna mikils munar á rafneikvæðni þeirra. Málmarnir mynda katjónir, málmleysingjarnir mynda anjónir og efnasamböndin sem af hljótast eru föst efni við venjulegar aðstæður. Aftur á móti er lítill munur á rafneikvæðni atóma í efnasamböndum sem myndast milli tveggja eða fleiri málmleysingja, sem leiðir til samgildra tengja þar sem rafeindum er deilt. Þessi efni eru gjarnan sameindaefni að eðlisfari og eru lofttegundir, vökvar eða rokgjörn föst efni við stofuhita og venjulegan þrýsting.

Í venjulegum efnaferlum mynda málmleysingjar ekki einatóma jákvæðar jónir (katjónir) vegna þess að jónunarorka þeirra er of há. Allar einatóma jónir málmleysingja eru anjónir; dæmi um þetta eru klóríðjónin, Cl^-, nítríðjónin, N^{3-}, og seleníðjónin, Se^{2-}.

Algeng oxunarstig sem málmleysingjar sýna í jóna- og samgildum efnasamböndum sínum eru sýnd á mynd 18.19. Hafa ber í huga að frumefni sýnir jákvætt oxunarstig þegar það tengist rafneikvæðara frumefni, en neikvætt oxunarstig þegar það tengist frumefni sem er minna rafneikvætt.

H	C	N	O	F	
1+	4+	5+	1−	1−	
1−	til	til	2−		
	4−	3−			
		P, As	S, Se	Cl, Br, I	Xe
		5+	6+	7+	8+
		3+	4+	5+	6+
		3−	2−	3+	4+
				1+	2+
				1−	

Mynd 18.19 Málmleysingjar sýna þessi algengu oxunarstig í jóna- og samgildum efnasamböndum.

Fyrsti meðlimur hvers flokks málmleysingja sýnir að mörgu leyti aðra hegðun en aðrir meðlimir flokksins. Ástæður þessa eru meðal annars smærri stærð, meiri jónunarorka og (sem er mikilvægast) sú staðreynd að fyrsti meðlimur hvers flokks hefur aðeins fjögur

gildissvigrúm (eitt 2 s og þrjú 2 p) tiltæk til tengjamyndunar. Aðrir meðlimir flokksins hafa hins vegar tóm d-svigrúm í gildishvolfum sínum, sem gerir fimm, sex eða jafnvel fleiri tengi möguleg umhverfis miðjuatómið. Til dæmis myndar köfnunarefni aðeins NF 3, en fosfór myndar bæði PF 3 og PF 5.

Annar munur á fyrsta frumefni flokksins og þeim sem á eftir koma er meiri geta fyrsta efnisins til að mynda π-tengi. Þetta stafar fyrst og fremst af smæð fyrsta efnis hvers flokks, sem gerir betri skörun frumeindasvigrúma mögulega. Málmleysingjar, aðrir en fyrsta efni hvers flokks, mynda sjaldan π-tengi við málmleysingja sem eru fyrsta efni flokks. Til dæmis eru π-tengi milli brennisteins og súrefnis vel þekkt, en brennisteinn myndar venjulega ekki stöðug π-tengi við sjálfan sig.

Fjölbreytileiki oxunarstiga sem flestir málmleysingjar sýna þýðir að mörg efnahvörf þeirra fela í sér breytingar á oxunarstigi með oxunar-afoxunarhvörfum. Fimm almenn atriði einkenna þessi oxunar-afoxunarhvörf:

1. Málmleysingjar oxa flesta málma. Oxunarstig málmsins verður jákvætt þegar hann oxast og oxunarstig málmleysingjans verður neikvætt þegar hann afoxast. Til dæmis:

$$\begin{array}{rcl} 4\mathrm{Fe}(s) + & 3\mathrm{O_2}(g) & \longrightarrow \quad 2\mathrm{Fe_2O_3}(s) \\ 0 & 0 & +3 \quad -2 \end{array}$$

2. Að undanskildum köfnunarefni og kolefni, sem eru veikir oxarar, oxar rafneikvæðari málmleysingi minna rafneikvæðan málmleysingja eða anjón málmleysingjans:

$$\begin{array}{rcl} \mathrm{S}(s) + & \mathrm{O_2}(g) & \longrightarrow \quad 2\mathrm{SO_2}(s) \\ 0 & 0 & +4 \quad -2 \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl} \mathrm{Cl_2}(g) + & 2\mathrm{I^-}(aq) & \longrightarrow \quad \mathrm{I_2}(s) + 2\mathrm{Cl^-}(aq) \\ 0 & & 0 \end{array}$$

3. Flúor og súrefni eru sterkustu oxararnir í sínum flokkum; hvort um sig oxar öll frumefnin fyrir neðan það í flokknum. Innan hverrar lotu er sterkasti oxarinn í flokki 17. Málmleysingi oxar oft frumefni sem liggur til vinstri við hann í sömu lotu. Til dæmis:

$$\begin{array}{rcl} 2\mathrm{As}(s) + & 3\mathrm{Br_2}(l) & \longrightarrow \quad 2\mathrm{AsBr_3}(s) \\ 0 & 0 & +3 \; -1 \end{array}$$

4. Því sterkari oxari sem málmleysingi er, því erfiðara er að oxa anjónina sem málmleysinginn myndar. Þetta þýðir að stöðugustu neikvæðu jónirnar myndast af frumefnum efst í flokknum eða í flokki 17 í lotunni.
5. Flúor og súrefni eru sterkustu oxandi frumefni sem þekkjast. Flúor myndar ekki efnasambönd þar sem það hefur jákvætt oxunarstig; súrefni hefur aðeins jákvætt oxunarstig þegar það er bundið flúor. Til dæmis:

$$\underset{0}{2F_2(g)} + \quad 2OH^-(aq) \quad \longrightarrow \quad \underset{+2}{OF_2(g)} + \underset{-1}{2F^-(aq)} + H_2O(l)$$

Að undanskildum flestum eðalgösum mynda allir málmleysingjar efnasambönd við súrefni og mynda samgild oxíð. Flest þessara oxíða eru súr, það er að segja, þau hvarfast við vatn og mynda súrefnissýrur. Rifjið upp úr kaflanum um sýrur og basa að súrefnissýra er sýra sem samanstendur af vetni, súrefni og einhverju öðru frumefni. Helstu undantekningarnar eru kolsýringur, CO, glaðloft, N_2O, og nituroxíð, NO. Þrjú einkenni eru dæmigerð fyrir þessi súru oxíð:

1. Oxíð eins og SO_2 og N_2O_5, þar sem málmleysinginn hefur eitt af algengum oxunarstigum sínum, eru sýruanhýdríð og hvarfast við vatn og mynda sýrur án breytingar á oxunarstigi. Myndefnið er oxósýra. Til dæmis:

   $$SO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_3(aq)$$
   $$N_2O_5(s) + H_2O(l) \rightarrow 2HNO_3(aq)$$
2. Oxíð eins og NO_2 og ClO_2, þar sem málmleysinginn hefur ekki eitt af algengum oxunarstigum sínum, hvarfast einnig við vatn. Í þessum hvörfum oxast og afoxast málmleysinginn í senn. Til dæmis:

   $$\underset{+4}{3NO_2(g)} + \quad H_2O(l) \quad \longrightarrow \quad \underset{+5}{2HNO_3(aq)} + \quad \underset{+2}{NO(g)}$$

   Hvörf þar sem sama frumefnið bæði oxast og afoxast kallast sundrunarhvörf.
3. Styrkur sýrunnar eykst eftir því sem rafneikvæðni miðjufrumeindarinnar eykst. Til að fræðast meira má sjá umfjöllun í kaflanum um sýru-basaefnafræði.

Tvíundarvetnissambönd málmleysingja sýna einnig súra eiginleika í vatni, þótt aðeins HCl, HBr og HI séu sterkar sýrur. Sýrustyrkur vetnissambanda málmleysingja eykst frá vinstri til hægri yfir lotu og niður flokk. Til dæmis er ammoníak, NH_3, veikari sýra en vatn, H_2O, sem er veikari en vetnisflúoríð, HF. Vatn, H_2O, er einnig veikari sýra en brennisteinsvetni, H_2S, sem er veikari en selenvetni, H_2Se. Veikari súrir eiginleikar gefa til kynna sterkari basíska eiginleika.

Bygging málmleysingja

Bygging málmleysingja er mjög frábrugðin byggingu málma. Málmar kristallast í þéttri röðun sem inniheldur hvorki sameindir né samgild tengi. Bygging málmleysingja inniheldur samgild tengi og margir málmleysingjar samanstanda af stökum sameindum. Rafeindir í málmleysingjum eru staðbundnar í samgildum tengjum, en í málmum eru rafeindirnar óstaðbundnar um allt fasta efnið.

Eðalgösin eru öll til sem stakar frumeindir, en aðrar lofttegundir málmleysingja — vetni, köfnunarefni, súrefni, flúor og klór — eru venjulega til sem tvífrumeinda sameindirnar H_2, N_2, O_2, F_2 og Cl_2. Hin halógenin eru einnig tvífrumeinda. Br_2 er vökvi og I_2 er fast efni við

venjulegar aðstæður. Breytingarnar á fasa þegar farið er niður halógenaflokkinn eru frábær dæmi um vaxandi styrk millisameinda London-krafta með auknum sameindamassa og aukinni skautunarhæfni.

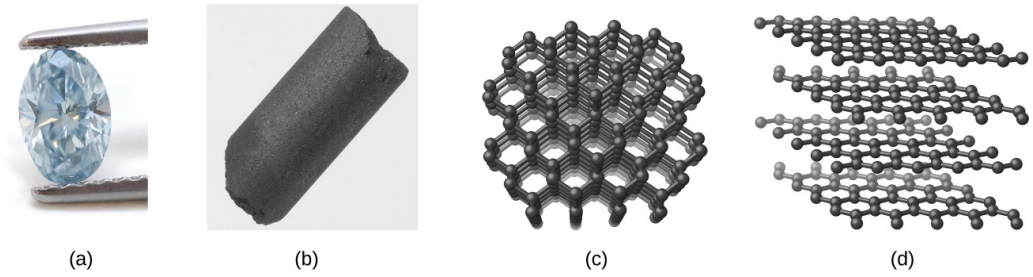
Súrefni hefur tvær fjölgervingsmyndir: O_2, tvísúrefni, og O_3, óson. Fosfór hefur þrjár algengar fjölgervingsmyndir sem oftast eru nefndar eftir litum þeirra: hvítur, rauður og svartur. Brennisteinn hefur nokkrar fjölgervingsmyndir. Einnig eru til margar fjölgervingsmyndir kolefnis. Flestir þekkja demant, grafít og viðarkol, en færri vita af nýlegri uppgötvun fúlleren-sameinda, kolefnisnanóröra og grafens.

Hér á eftir fylgja lýsingar á eðliseiginleikum þriggja málmleysingja sem eru dæmigerðir fyrir sameindabyggð föst efni.

Kolefni

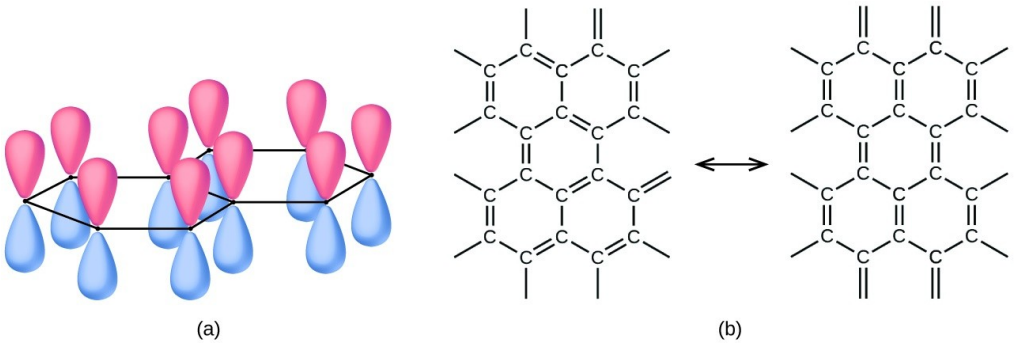
Kolefni finnst í óbundnu (frumefnis-) ástandi í mörgum formum, svo sem demanti, grafíti, viðarkolum, koksi, kolefnisvörtu, grafeni og fúllereni.

Demantur, sem sýndur er á mynd 18.20, er mjög hart kristallað efni sem er litlaust og gegnsætt þegar það er hreint. Hver frumeind myndar fjögur eintengi við fjórar aðrar frumeindir í hornum fjórflötungs (sp 3 svigrúmablöndun). Þetta gerir demantinn að risasameind. Eintengi milli kolefnisfrumeinda eru mjög sterk. Þar sem þau teygja sig í gegnum allan kristallinn og mynda þrívítt net eru kristallarnir mjög harðir og hafa hátt bræðslumark (~4400 °C).



Mynd 18.20 (a) Demantur og (b) grafít eru tvö form kolefnis. (c) Í kristalbyggingu demants mynda samgildu tengin þrívíða fjórflötunga. (d) Í kristalbyggingu grafíts samanstendur hvert flatt lag af sexhyrndum hringjum. (mynd a: breytt verk eftir „Fancy Diamonds“/Flickr; mynd b: breytt verk frá http://images-of-elements.com/carbon.php)

Grafít, sem einnig er sýnt á mynd 18.20, er mjúkt, hált og grásvart fast efni sem leiðir rafmagn. Þessir eiginleikar tengjast byggingu þess, sem samanstendur af lögum af kolefnisfrumeindum þar sem hver frumeind er umkringd þremur öðrum kolefnisfrumeindum í þríhyrndri flatarbyggingu. Hver kolefnisfrumeind í grafíti myndar þrjú σ-tengi, eitt við hvern næsta granna, með sp^2-blönduðum svigrúmum. Óblandaða p-svigrúmið á hverri kolefnisfrumeind skarast við óblönduð svigrúm á aðliggjandi kolefnisfrumeindum í sama lagi til að mynda π-tengi. Margar hermimyndir eru nauðsynlegar til að lýsa rafeindabyggingu grafítlags. Mynd 18.21 sýnir tvær þessara mynda.

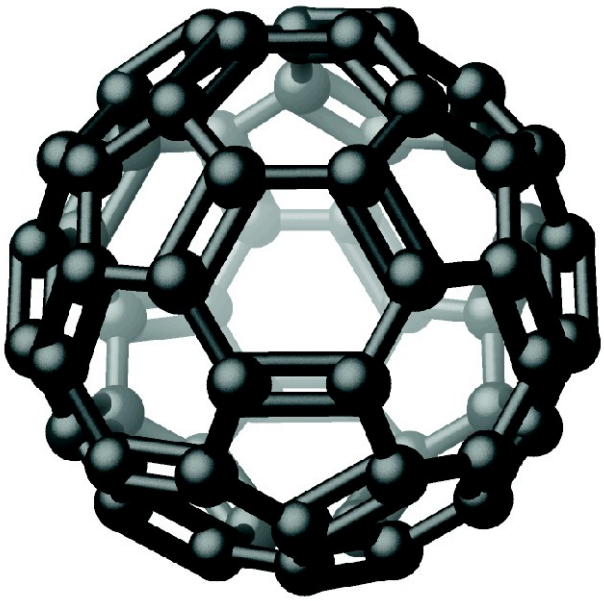


Mynd 18.21 (a) Kolefnisfrumeindir í grafíti hafa óblönduð p-svigrúm. Hvert p-svigrúm er hornrétt á flöt kolefnisfrumeindanna. (b) Hér eru tvær af mörgum hermimyndum grafíts sem nauðsynlegar eru til að lýsa rafeindabyggingu þess sem hermiblendingi.

Frumeindir innan grafítlags eru bundnar þétt saman með σ- og π-tengjum, en kraftarnir milli laganna eru hins vegar veikir. London-dreifikraftar halda lögunum saman. Til að fræðast meira má sjá umfjöllun um þessa veiku krafta í kaflanum um vökva og föst efni. Veiku kraftarnir milli laganna gefa grafíti þann mjúka og flagnandi eiginleika sem gerir það gagnlegt sem svokallað „blý“ í blýöntum, og þann hála eiginleika sem gerir það gagnlegt sem smurefni. Laust bundnu rafeindirnar í hermandi π-tengjunum geta hreyfst um allt fasta efnið og bera ábyrgð á rafleiðni grafíts.

Aðrar gerðir af hreinu kolefni eru meðal annars sót, viðarkol og koks. Sót er formlaust form kolefnis sem framleitt er með ófullkomnum bruna á jarðgasi, CH_4. Hægt er að framleiða viðarkol og koks með því að hita við og kol við háan hita án þess að loft komist að.

Nýlega hafa nýjar gerðir af sameindum úr hreinu kolefni fundist í sóti sem myndast í rykugum loga og í gufu sem verður til þegar grafít er hitað upp í mjög háan hita í lofttæmi eða í helíumi. Ein þessara nýju gerða, sem prófessor Richard Smalley og samstarfsfólk hans við Rice-háskóla einangruðu fyrst, samanstendur af tuttuguflötunga (sem líkjast fótbolta) sameindum sem innihalda 60 kolefnisfrumeindir, C 60. Þetta efni kallast buckminsterfúlleren (oft kallað bucky-kúlur) í höfuðið á arkitektinum Buckminster Fuller, sem hannaði hvelfingar sem hafa svipað útlit (mynd 18.22).

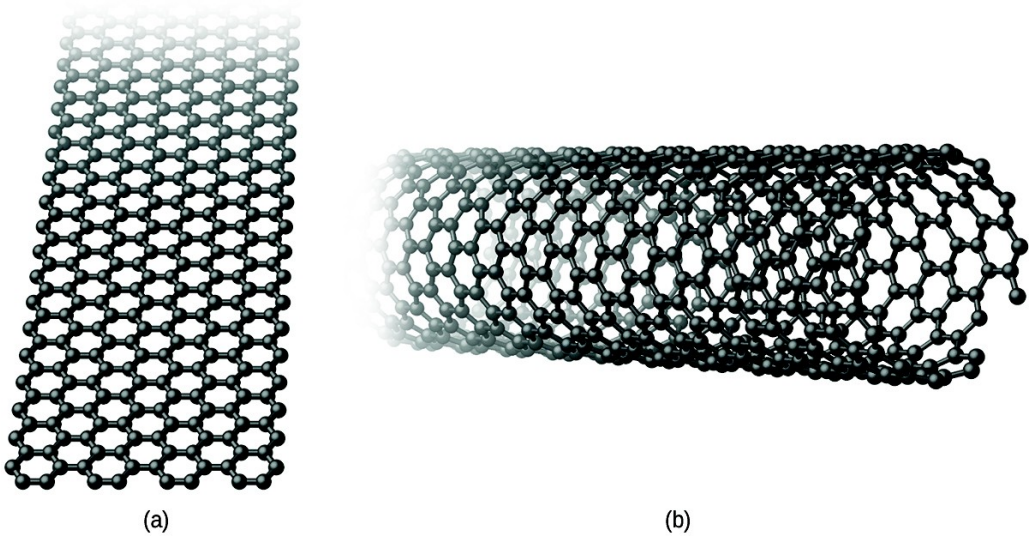


Mynd 18.22 Sameindabygging C_{60}, buckminsterfúllerens, er tuttuguflötungur.

EFNAFRÆÐI Í DAGLEGU LÍFI

Nanotubes and Graphene

Grafen og kolefnisnanórör eru tveir nýlega uppgötvaðir fjölgervingar kolefnis. Bæði formin bera nokkur líkindi með grafíti. Grafen er eitt lag af grafíti (ein frumeind að þykkt), eins og sýnt er á mynd 18.23, en í kolefnisnanórörum er laginu rúllað upp í lítið rör, eins og sýnt er á mynd 18.23.



Mynd 18.23 (a) Grafen og (b) kolefnisnanórör eru bæði fjölgervingar kolefnis.

Grafen er mjög sterkt og létt efni sem leiðir varma og rafmagn vel, og var það uppgötvað árið 2003. Líkt og í grafíti mynda kolefnisfrumeindirnar lag af sexhyrndum hringjum með sp^2-svigrúmablönduðum kolefnisfrumeindum í hornunum. Ómun gerir kerfið stöðugt og veldur leiðni þess. Ólíkt grafíti er engin stöflun laganna til að mynda þrívíða byggingu. Andre Geim og Kostya Novoselov við Manchester-háskóla hlutu Nóbelsverðlaunin í eðlisfræði árið 2010 fyrir brautryðjendastarf sitt við að lýsa eiginleikum grafens.

Einfaldasta aðferðin til að framleiða grafen er að nota límband til að fjarlægja eitt lag af grafeni af yfirborði grafítbúts. Þessi aðferð virkar vegna þess að það eru aðeins veikir London-dreifikraftar á milli laganna í grafíti. Aðrar aðferðir felast í því að fella eitt lag af kolefnisfrumeindum á yfirborð annars efnis (rúþeníums, iridíums eða kopars) eða að framleiða það á yfirborði kísilkarbíðs með þurrgufun kísils.

Sem stendur er grafen ekki nýtt í atvinnuskyni. Hins vegar ættu óvenjulegir eiginleikar þess, svo sem mikill hreyfanleiki rafeinda og varmaleiðni, að gera það hentugt til framleiðslu á mörgum háþróuðum rafeindatækjum og til varmastjórnunar.

Kolefnisnanórör eru fjölgervingar kolefnis sem hafa sívalningslaga byggingu. Líkt og grafít og grafen samanstanda nanórör af hringjum úr sp^2-svigrúmablönduðum kolefnisfrumeindum. Ólíkt grafíti og grafeni, sem finnast í lögum, vefjast lögin í rör og tengjast saman til að mynda stöðuga byggingu. Veggir rörsins geta verið ein frumeind eða margar frumeindir að þykkt.

Kolefnisnanórör eru afar sterk efni sem eru harðari en demantur. Allt eftir lögun nanórörsins getur það verið leiðari eða hálfleiðari. Fyrir sumar hagnýtingar er leiðandi formið æskilegra, en aðrar hagnýtingar nýta hálfleiðandi formið.

Grunnurinn að framleiðslu kolefnisnanóröra er myndun kolefnisfrumeinda í lofttæmi. Hægt er að framleiða kolefnisfrumeindir með rafafhleðslu í gegnum grafít, uppgufun grafíts með leysi og niðurbroti kolefnissambands.

Styrkur kolefnisnanóröra mun að lokum leiða til nokkurra af þeirra mest spennandi hagnýtingum, þar sem þráður framleiddur úr nokkrum nanórörum mun geta borið gríðarlega þyngd. Hins vegar nýta núverandi hagnýtingar aðeins nanórör í miklu magni. Viðbót nanóröra við fjölliður bætir vélræna, varmafræðilega og rafmagnslega eiginleika heildarefnisins. Sem stendur er að finna nanórör í sumum reiðhjólahlutum, skíðum, hafnaboltakylfum, veiðistöngum og brimbrettum.

Fosfór

Nafnið fosfór kemur úr grísku og þýðir ljósberi. Þegar fosfór var fyrst einangraður tóku vísindamenn eftir því að hann lýsti í myrkri og brann þegar hann komst í snertingu við loft. Fosfór er eina frumefnið í sínum flokki sem finnst ekki í óbundnu ástandi í náttúrunni. Hann er til í mörgum fjölgervingsformum. Við munum skoða tvö þessara forma: hvítan fosfór og rauðan fosfór.

Hvítur fosfór er hvítt, vaxkennt fast efni sem bráðnar við 44,2 °C og sýður við 280 °C. Hann er óleysanlegur í vatni (þar sem hann er geymdur — sjá mynd 18.24), er mjög leysanlegur í koldísúlfíði og fuðrar upp í lofti. Sem fast efni, vökvi, gas og í lausn er hvítur fosfór til sem P_4 sameindir með fjórum fosfórfrumeindum á hornum reglulegs fjórflötungs,

eins og sýnt er á mynd 18.24. Hver fosfórfrumeind samgildistengist hinum þremur frumeindunum í sameindinni með einföldum samgildum tengjum. Hvítur fosfór er hvarfgjarnasti fjölgervingurinn og er mjög eitraður.



(a) (b) (c) (d)

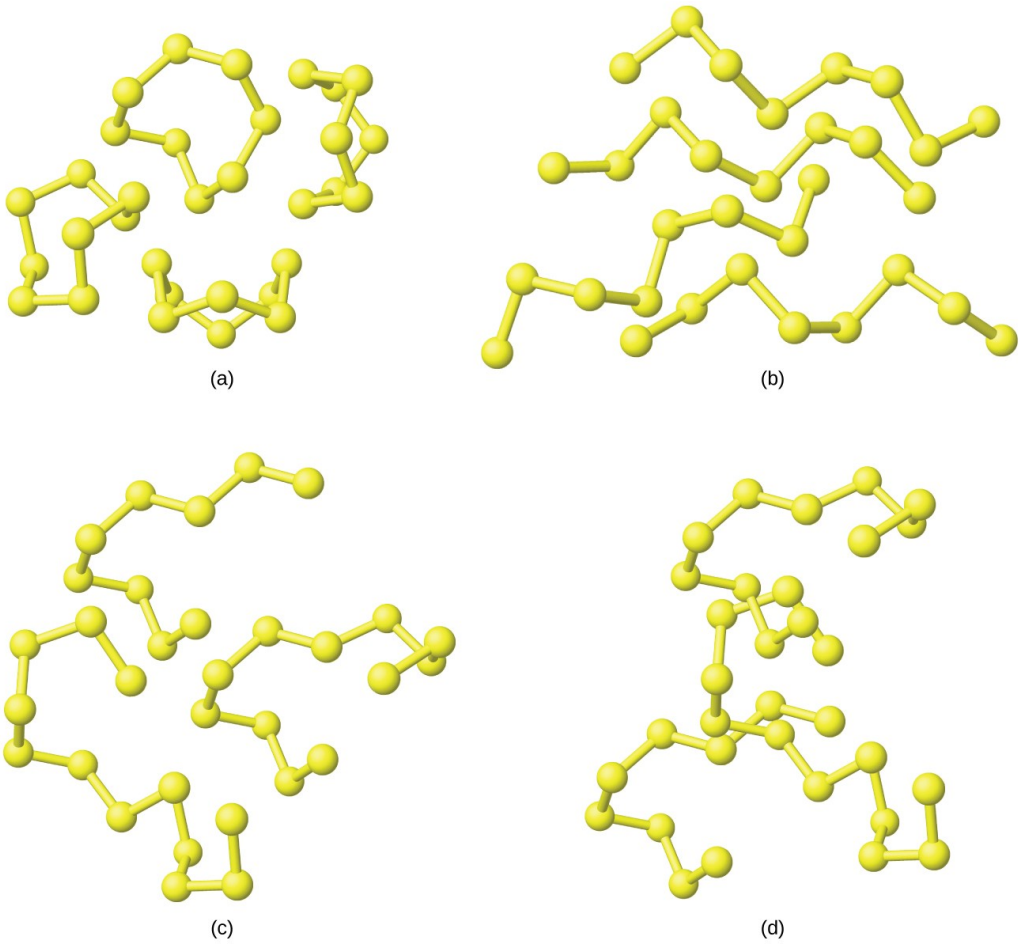
(a) Vegna þess að hvítur fosfór fuðrar upp í lofti er hann geymdur í vatni. (b) Bygging hvíts fosfórs samanstendur af P_4 sameindum sem raðað er í fjórflötung. (c) Rauður fosfór er mun minna hvarfgjarn en hvítur fosfór. (d) Bygging rauðs fosfórs samanstendur af netum P_4 fjórflötunga sem tengjast með einföldum P-P tengjum. (eign a: breyting á verki frá http://images-of-elements.com/phosphorus.php)

Hitun hvíts fosfórs upp í 270–300 °C í fjarveru lofts gefur af sér rauðan fosfór. Rauður fosfór (sýndur á mynd 18.24) er eðlisþyngri, hefur hærra bræðslumark (~600 °C), er mun minna hvarfgjarn, er í raun óeitraður og er auðveldari og öruggari í meðhöndlun en hvítur fosfór. Bygging hans er mjög fjölliðuð og virðist innihalda þrívíð net P_4 fjórflötunga sem tengjast með einföldum P-P tengjum. Rauður fosfór er óleysanlegur í leysum sem leysa upp hvítan fosfór. Þegar rauður fosfór er hitaður þurrgufa P_4 sameindir úr fasta efninu.

Brennisteinn

Fjölgerving brennisteins er mun meiri og flóknari en nokkurs annars frumefnis. Brennisteinn er sá brennisteinn sem vísað er til í Biblíunni og víðar, og tilvísanir í brennistein koma fyrir í allri skráðri sögu — allt fram að þeirri tiltölulega nýju uppgötvun að hann er hluti af lofthjúpi Venusar og Íó, tungls Júpíters. Algengasti og stöðugasti fjölgervingur brennisteins er gulur, tígullaga brennisteinn, sem dregur nafn sitt af lögun kristalla sinna. Tígullaga brennisteinn er það form sem allir aðrir fjölgervingar breytast aftur í við stofuhita. Kristallar tígullaga brennisteins bráðna við 113 °C. Kæling þessa vökva gefur af sér langar nálar af einklínum brennisteini. Þetta form er stöðugt frá 96 °C að bræðslumarkinu, 119 °C. Við stofuhita breytist það smám saman aftur í tígullaga formið.

Bæði tígulkristallaður brennisteinn og einklíndur brennisteinn innihalda S_8 sameindir þar sem frumeindir mynda átta liða, hrukkótta hringi sem líkjast kórónum, eins og sýnt er á mynd 18.25. Hver brennisteinsfrumeind er tengd hvorum tveggja granna sinna í hringnum með samgildum S-S eintengjum.



Þessir fjórir fjölgervingar brennisteins sýna átta liða, hrukkótta hringi. Hver brennisteinsfrumeind tengist hvorum tveggja granna sinna í hringnum með samgildum S-S eintengjum. Hér eru (a) stakir S8 hringir, (b) S8 keðjur sem myndast þegar hringirnir opnast, (c) lengri keðjur sem myndast við að bæta brennisteinsfrumeindum við S8 keðjur, og (d) hluti af mjög löngum brennisteinskeðjum sem myndast við hærra hitastig.

Þegar tígulkristallaður brennisteinn bráðnar er stráliti vökvinn nokkuð hreyfanlegur; seigja hans er lág vegna þess að S8 sameindir eru að mestu kúlulaga og veita tiltölulega litla mótstöðu þegar þær færast framhjá hver annarri. Þegar hitastigið hækkar rofna S-S tengin í hringjunum og fjölliðakeðjur af brennisteinsfrumeindum myndast. Þessar keðjur sameinast enda í enda og mynda enn lengri keðjur sem flækjast hver í annarri. Vökvinn dökknar smám saman á litinn og verður svo seigur að lokum (við um það bil 230 °C) að erfitt er að hella honum. Hangandi frumeindir á endum brennisteinskeðjanna bera ábyrgð á dökkrauða litnum vegna þess að rafeindabygging þeirra er frábrugðin rafeindabyggingu þeirra brennisteinsfrumeinda sem tengjast tveimur aðliggjandi brennisteinsfrumeindum. Þetta veldur því að þær gleypa ljós á annan hátt og leiðir til annars sýnilegs litar. Ef vökvinn er kældur hratt myndast gúmmíkenndur formlaus massi sem kallast plastbrennisteinn.

Brennisteinn sýður við 445 °C og myndar gufu sem samanstendur af S 2, S 6 og S8 sameindum; við um það bil 1000 °C samsvarar þéttleiki gufunnar formúlunni S 2, sem er meðseglandi sameind líkt og O2 með svipaða rafeindabyggingu og veikt tvítengi milli brennisteinsfrumeinda.

Eins og sést í þessari umfjöllun er mikilvægur eiginleiki í byggingarhegðun málmleysingja sá að frumefnin koma venjulega fyrir með átta rafeindir á ysta hveli. Ef nauðsyn krefur mynda frumefnin nægilega mörg samgild tengi til að bæta við þær rafeindir sem þegar eru til staðar til að ná átta rafeinda hjúpi. Til dæmis hafa frumefni í flokki 15 fimm gildisrafeindir og þurfa aðeins þrjár viðbótarrafeindir til að fylla ysta hvel sitt. Þessi frumefni mynda þrjú samgild tengi í frjálsu ástandi: þrítengi í N_2 sameindinni eða eintengi við þrjár mismunandi frumeindir í arseni og fosfór. Frumefni í flokki 16 þurfa aðeins tvær viðbótarrafeindir. Súrefni myndar tvítengi í O_2 sameindinni og brennisteinn, selen og tellúr mynda tvö eintengi í ýmsum hringjum og keðjum. Halógenar mynda tvíatóma sameindir þar sem hver frumeind tekur aðeins þátt í einu tengi. Þetta veitir þá rafeind sem nauðsynleg er til að ljúka átta rafeinda hjúpnum á halógenfrumeindinni. Eðalgös mynda ekki samgild tengi við aðrar eðalgastegundir vegna þess að þau hafa þegar fullt ysta hvel.

18.5 Útbreiðsla, framleiðsla og efnasambönd vetnis

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- lýst eiginleikum, framleiðslu og efnasamböndum vetnis

Vetni er algengasta frumefnið í alheiminum. Sólin og aðrar stjörnur eru að mestu úr vetni. Stjörnufræðingar áætla að 90% frumeinda í alheiminum séu vetnisfrumeindir. Vetni er hluti fleiri efnasambanda en nokkurt annað frumefni. Vatn er algengasta efnasamband vetnis á jörðinni. Vetni er mikilvægur hluti jarðolíu, margra steinda, sellulósa og sterkju, sykurs, fitu, olía, alkóhóla, sýra og þúsunda annarra efna.

Við venjulegt hitastig er vetni litlaus, lyktarlaus, bragðlaus og eitrunarlaus lofttegund sem samanstendur af tvíatóma sameindinni H_2. Vetni hefur þrjár samsætur og ólíkt samsætum annarra frumefna hafa þær sérstök nöfn og efnatákn: prótíum, ^1H, tvívetni, ^2H (eða D), og þrívetni, ^3H (eða T). Í náttúrulegu sýni af vetni er ein frumeind tvívetnis á hverjar 7000 H-frumeindir og ein frumeind geislavirks þrívetnis á hverjar 10^{18} H-frumeindir. Efnaeiginleikar samsætanna eru mjög svipaðir vegna þess að þær hafa sömu rafeindabyggingu, en sumir eðliseiginleikar þeirra eru ólíkir vegna mismunandi atómmassa. Hreint tvívetni og þrívetni hafa lægri gufuþrýsting en venjulegt vetni. Þegar fljótandi vetni gufar upp safnast þyngri samsæturnar því í síðustu hlutana sem gufa upp. Rafgreining þungavatns, D_2O, gefur tvívetni. Mestallt þrívetni á uppruna sinn í kjarnahvörfum.

Framleiðsla vetnis

Frumefnisvetni verður að framleiða úr efnasamböndum með því að rjúfa efnatengi. Algengustu aðferðirnar við framleiðslu vetnis eru eftirfarandi.

Úr vatnsgufu og kolefni eða kolvetnum

Vatn er ódýrasta og algengasta uppspretta vetnis. Þegar vatnsgufu er hleypt yfir koks (óhreint form frumefniskolefnis) við 1000 °C myndast blanda af kolmónoxíði og vetni sem kallast vatnsgas:

$$\mathrm{C}(s) + \mathrm{H_2O}(g) \xrightarrow{1000\ ^\circ\mathrm{C}} \underset{\text{water gas}}{\mathrm{CO}(g) + \mathrm{H_2}(g)}$$

Vatnsgas er notað sem eldsneyti í iðnaði. Hægt er að framleiða meira vetni með því að blanda vatnsgasinu við vatnsgufu í viðurvist hvata, þannig að CO breytist í CO_2. Þetta hvarf kallast vatnsgasskiptahvarf.

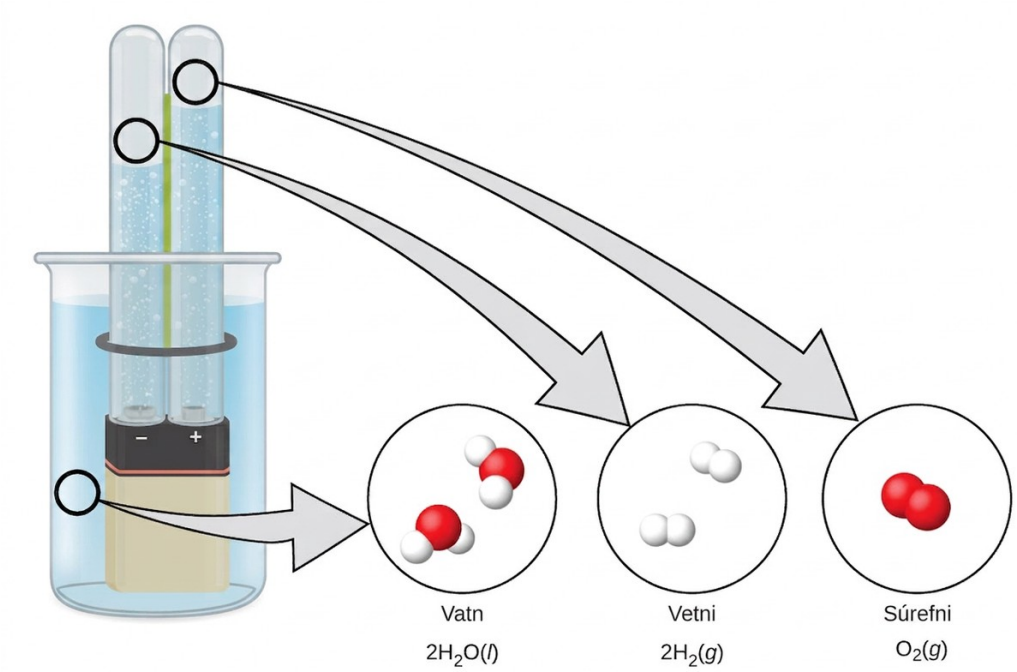
Einnig er hægt að framleiða blöndu af vetni og kolmónoxíði með því að leiða kolvetni úr jarðgasi eða jarðolíu ásamt vatnsgufu yfir nikkelhvata. Própan er dæmi um slíkt kolvetnishvarfefni:

$$\mathrm{C_3H_8}(g) + 3\,\mathrm{H_2O}(g) \xrightarrow[\text{catalyst}]{900\,^\circ\mathrm{C}} 3\mathrm{CO}(g) + 7\,\mathrm{H_2}(g)$$

Rafgreining

Vetni myndast þegar jafnstraumur fer í gegnum vatn sem inniheldur raflausn á borð við H_2SO_4, eins og sýnt er á mynd 18.26. Vetnisbólur myndast við bakskautið og súrefni losnar við forskautið. Heildarhvarfið er:

$$2\mathrm{H_2O}(l) + \text{electrical energy} \rightarrow 2\mathrm{H_2}(g) + \mathrm{O_2}(g)$$



Mynd 18.26 Rafgreining vatns framleiðir vetni og súrefni. Þar sem vetnisfrumeindir eru tvöfalt fleiri en súrefnisfrumeindir og bæði frumefnin eru tvíatóma, myndast tvöfalt meira rúmmál af vetni við bakskautið en af súrefni við forskautið.

Efnahvörf málma við sýrur

Þetta er hentugasta rannsóknarstofuaðferðin til að framleiða vetni. Málmar með lægri afoxunarspennu afoxa vetnisjónir í þynntum sýrum og mynda vetnisgas og málmsölt. Til dæmis, eins og sýnt er á mynd 18.27, myndar járn í þynntri saltsýru vetnisgas og járn(II)klóríð:

$$\mathrm{Fe}(s) + 2\mathrm{H_3O^+}(aq) + 2\mathrm{Cl^-}(aq) \rightarrow \mathrm{Fe^{2+}}(aq) + 2\mathrm{Cl^-}(aq) + \mathrm{H_2}(g) + 2\mathrm{H_2O}(l)$$



Mynd 18.27 Efnahvarf járns við sýru framleiðir vetni. Hér hvarfast járn við saltsýru. (ljósmynd: Mark Ott)

Efnahvörf jónískra málmhýdríða við vatn

Hægt er að framleiða vetni með því að láta hýdríð hvarfgjarnra málma hvarfast við vatn; þessi hýdríð innihalda mjög basísku hýdríðanjónina, H^-:

$$CaH_2(s) + 2H_2O(l) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) + 2H_2(g)$$

Málmhýdríð eru dýr en hentug uppspretta vetnis, einkum þar sem rými og þyngd skipta miklu máli. Þau eru mikilvæg við uppblástur björgunarvesta, björgunarbáta og herloftbelgja.

Efnahvörf

Við venjulegar aðstæður er vetni efnafræðilega tiltölulega óhvarfgjarnt, en þegar það er hitað tekur það þátt í mörgum efnahvörfum.

Tveir þriðju hlutar vetnisframleiðslu heimsins fara í framleiðslu á ammoníaki, sem er notað í áburð og við framleiðslu saltpéturssýru. Mikið magn vetnis er einnig mikilvægt í vetnunarferlinu, sem fjallað er um í kaflanum um lífræna efnafræði.

Hægt er að nota vetni sem mengunarlaust eldsneyti. Hvarf vetnis við súrefni er mjög útvermið og losar 286 kJ af orku fyrir hvert mól vatns sem myndast. Vetni brennur án sprengingar við stýrðar aðstæður. Súrefnis-vetnisbrennari getur náð allt að 2800 °C hita vegna hins mikla brunavarma vetnis. Heitur logi brennarans nýtist vel til að skera þykkar plötur úr mörgum málmum. Fljótandi vetni er einnig mikilvægt eldflaugaeldsneyti (mynd 18.28).



Mynd 18.28 Áður en flotinn var tekinn úr notkun árið 2011 voru fljótandi vetni og fljótandi súrefni notuð í þremur aðalhreyflum geimskutlu. Tvö hólf í stóra tankinum geymdu þessa vökva þar til skutlunni var skotið á loft. (ljósmynd: „reynermedia“/Flickr)

Óbundin vetnisfrumeind samanstendur af kjarna og einni gildisrafeind í 1s-svigrúmi. Gildishvolfið n = 1 rúmar tvær rafeindir og því getur vetni með réttu skipað tvo staði í lotukerfinu. Líta má á vetni sem frumefni í flokki 1 vegna þess að það getur misst rafeind og myndað katjónina H^+. Einnig má líta á vetni sem frumefni í flokki 17, þar sem það þarf aðeins eina rafeind til að fylla gildissvigrúm sitt og mynda hýdríðjónina H^-, eða það getur deilt rafeind og myndað eitt samgilt tengi. Í raun er vetni einstakt frumefni sem á nánast skilið sinn eigin stað í lotukerfinu.

Efnahvörf við frumefni

Þegar vetni er hitað hvarfast það við málma í flokki 1 og við Ca, Sr og Ba, sem eru hvarfgjörnustu málmarnir í flokki 2. Efnasamböndin sem myndast eru kristölluð, jónísk hýdríð sem innihalda hýdríðanjónina H^-. Hún er sterkur afoxari og sterkur basi og hvarfast kröftuglega við vatn og aðrar sýrur þannig að vetnisgas myndast.

Hvörf vetnis við málmleysingja mynda yfirleitt súr vetnissambönd þar sem vetni er í oxunarstiginu 1+. Hvörfin verða útvermnari og kröftugri eftir því sem rafneikvæðni málmleysingjans eykst. Vetni hvarfast aðeins við köfnunarefni og brennistein við hitun, en það hvarfast með sprengingu við flúor (og myndar HF) og, við ákveðnar aðstæður, við klór (og myndar HCl). Blanda vetnis og súrefnis springur ef kveikt er í henni. Vegna sprengihættu hvarfsins þarf að sýna aðgát við meðhöndlun vetnis (eða annarra brennanlegra lofttegunda) til að forðast að sprengifim blanda myndist í lokuðu rými. Þótt flest hýdríð málmleysingja séu súr eru ammoníak og fosfín (PH_3) mjög veikar sýrur og verka yfirleitt sem basar. Yfirlit yfir þessi hvörf vetnis við frumefnin er að finna í töflu 18.1.

Efnahvörf vetnis við önnur frumefni

Tafla 18.1

Almenn jafna	Athugasemdir
$MH \text{ or } MH_2 \rightarrow MOH \text{ or } M(OH)_2 + H_2$	jónísk hýdríð með flokki 1 og Ca, Sr og Ba
$H_2 + C \rightarrow$ (no reaction)	
$3H_2 + N_2 \rightarrow 2NH_3$	krefst mikils þrýstings og hás hitastigs; lítil heimta
$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$	útvermið og hugsanlega sprengifimt
$H_2 + S \rightarrow H_2S$	krefst hitunar; lítil nýtni
$H_2 + X_2 \rightarrow 2HX$	X = F, Cl, Br og I; sprengifimt með F2; lítil heimta með I2

Hvarf við efnasambönd

Vetni afoxar hituð oxíð margra málma þannig að málmurinn og vatnsgufa myndast. Til dæmis myndast kopar og vatn þegar vetni er leitt yfir hitað CuO.

Vetni getur einnig afoxað málmjónir í sumum málmoxíðum niður í lægri oxunarstig:

$$H_2(g) + MnO_2(s) \xrightarrow{\Delta} MnO(s) + H_2O(g)$$

Vetnissambönd

Að eðalgösunum undanskildum mynda allir málmleysingjar efnasambönd með vetni. Hér verður aðeins fjallað stuttlega um nokkur vetnissambönd málmleysingja.

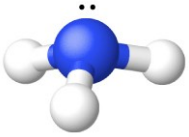
Vetnissambönd köfnunarefnis

Ammoníak, NH_3, myndast náttúrulega þegar lífræn efni sem innihalda köfnunarefni rotna í loftleysi. Á rannsóknarstofu er ammoníak framleitt með því að láta ammoníumsalt hvarfast við sterkan basa, svo sem natríumhýdroxíð. Sýru-basa-hvarf veikt súru ammoníumjónarinnar gefur ammoníak, eins og sýnt er á mynd 18.29. Ammoníak myndast einnig þegar jónísk nítríð hvarfast við vatn. Nítríðjónin er mun sterkari basi en hýdroxíðjónin:

$$Mg_3N_2(s) + 6H_2O(l) \rightarrow 3Mg(OH)_2(s) + 2NH_3(g)$$

Í iðnaði er ammoníak framleitt með beinni sameiningu frumefnanna í Haber-ferlinu:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \overset{\text{catalyst}}{\rightleftharpoons} 2NH_3(g) \quad \Delta H° = -92 \text{ kJ}$$

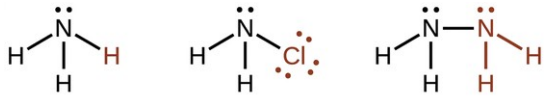


Mynd 18.29 Bygging ammoníaks er sýnd með miðlægri köfnunarefnisfrumeind og þremur vetnisfrumeindum.

Ammoníak er litlaus lofttegund með skarpa, stingandi lykt. Lyktarsölt nýta sér þessa sterku lykt. Ammoníakgas þéttist auðveldlega í litlausan vökva sem sýður við −33 °C. Vegna vetnistengja milli sameinda er uppgufunarvarmi fljótandi ammoníaks hærri en hjá nokkrum öðrum vökva að vatni undanskildu, svo ammoníak nýtist vel sem kælimiðill. Ammoníak er mjög leysanlegt í vatni (658 L við staðalaðstæður leysast í 1 L H_2O).

Efnaeiginleikar ammoníaks eru eftirfarandi:

1. Ammoníak verkar sem Brønsted-basi, eins og fjallað er um í kaflanum um sýru-basaefnafræði. Ammoníumjónin er svipuð að stærð og kalíumjónin; efnasambönd þessara tveggja jóna sýna mörg líkindi í byggingu og leysni.
2. Ammoníak getur einnig sýnt sýrueiginleika, þótt það sé mun veikari sýra en vatn. Líkt og aðrar sýrur hvarfast ammoníak við málma, en það er svo veikt að hár hiti er nauðsynlegur. Við hvörfin myndast vetni og, eftir hlutföllum, amíð (sölt af NH_2^-), imíð (sölt af NH^{2-}) eða nítríð (sölt af N^{3-}).NH_2^-),
3. Köfnunarefnisfrumeindin í ammoníaki er í lægsta mögulega oxunarstigi sínu (3−) og tekur því ekki auðveldlega við frekari afoxun. Hins vegar er hægt að oxa hana. Ammoníak brennur í lofti og myndar NO og vatn. Heitt ammoníak og ammoníumjónin eru virkir afoxarar. Sérstaklega áhugaverð er oxun ammoníumjónar með nítrítjón, NO_2^-, til að mynda frumefnisköfnunarefni, og með nítratjón til að mynda tvínituroxíð, N_2O. NO_2^-,
4. Til er fjöldi efnasambanda sem líta má á sem afleiður ammoníaks þar sem einni eða fleiri vetnisfrumeindum hefur verið skipt út fyrir aðra frumeind eða frumeindahóp. Ólífrænar afleiður eru meðal annars klóramín, NH_2Cl, og hýdrasín, N_2H_4:



ammoníak (a) klóramín (b) hýdrasín (c)

Klóramín, NH_2Cl, myndast við hvarf natríumhýpóklóríts, NaOCl, við ammoníak í basískri lausn. Sé mikið umframmagn ammoníaks til staðar við lágt hitastig hvarfast klóramínið frekar og myndar hýdrasín, N_2H_4:

$$NH_3(aq) + OCl^-(aq) \rightarrow NH_2Cl(aq) + OH^-(aq)$$

$$NH_2Cl(aq) + NH_3(aq) + OH^-(aq) \rightarrow N_2H_4(aq) + Cl^-(aq) + H_2O(l)$$

Vatnsfrítt hýdrasín er tiltölulega stöðugt þrátt fyrir jákvæða myndunarfríorku:

$$N_2(g) + 2H_2(g) \rightarrow N_2H_4(l) \quad \Delta G_f^\circ = 149.2\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Hýdrasín er rjúkandi, litlaus vökvi sem hefur suma eðliseiginleika sem eru furðu líkir eiginleikum H_2O (það bráðnar við 2 °C, sýður við 113,5 °C og hefur eðlismassann 1,00 g/mL við 25 °C). Það brennur hratt og fullkomlega í lofti með mikilli varmalosun:

$$N_2H_4(l) + O_2(g) \rightarrow N_2(g) + 2H_2O(l) \quad \Delta H^\circ = -621.5\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Líkt og ammoníak er hýdrasín bæði Brønsted-basi og Lewis-basi, þótt það sé veikara en ammoníak. Það hvarfast við sterkar sýrur og myndar tvær raðir salta sem innihalda annars vegar $N_2H_5^+$ og hins vegar $N_2H_6^{2+}$ jónir. Sumar eldflaugar nota hýdrasín sem eldsneyti.

$$N_2H_5^+$$

$$N_2H_6^{2+}$$

Efnasambönd fosfórs og vetnis

Mikilvægasta hýdríð fosfórs er fosfín, PH_3, sem er loftkennd hliðstæða ammoníaks bæði að formúlu og byggingu. Ólíkt ammoníaki er ekki hægt að mynda fosfín með beinni sameiningu frumefnanna. Til eru tvær aðferðir til að framleiða fosfín. Önnur er að láta sýru verka á jóníska fosfíð. Hin er ósamhverfuhvarf hvíts fosfórs í heitum, römmum basa þar sem fosfín og vetnisfosfítjón myndast:

$$AlP(s) + 3H_3O^+(aq) \rightarrow PH_3(g) + Al^{3+}(aq) + 3H_2O(l)$$

$$P_4(s) + 4OH^-(aq) + 2H_2O(l) \rightarrow 2HPO_3^{2-}(aq) + 2PH_3(g)$$

Fosfín er litlaus og mjög eitruð lofttegund sem lyktar eins og rotnandi fiskur. Varmi sundrar fosfíni auðveldlega ($4PH_3 \longrightarrow P_4 + 6H_2$) og efnasambandið brennur í lofti. Helstu notkunarsvið fosfíns eru sem reykingarefni til varnar meindýrum í korni og við vinnslu hálfleiðara. Líkt og ammoníak sameinast fosfíngas vetnishalíðgösum og myndar fosfóníumsambönd á borð við PH_4Cl og PH_4I. Fosfín er mun veikari basi en ammoníak. Þess

vegna sundrast þessi efnasambönd í vatni og hið óleysanlega PH_3 sleppur úr lausninni. $\left(4PH_3 \rightarrow P_4 + 6H_2\right)$,

Efnasambönd brennisteins og vetnis

Brennisteinsvetni, H_2S, er litlaus lofttegund sem veldur óþægilegri lykt af rotnum eggjum og mörgum hverum. Brennisteinsvetni er jafn eitrað og blásýra og því þarf að sýna mikla aðgát við meðhöndlun þess. Brennisteinsvetni er sérlega lúmskt vegna þess að það lamar lyktartaugarnar; eftir stutta útsetningu finnur maður ekki lengur lyktina af því.

Framleiðsla brennisteinsvetnis með beinu hvarfi frumefnanna (H_2 + S) er ófullnægjandi vegna þess að heimturnar eru litlar. Mun skilvirkari framleiðsluaðferð er hvarf málmsúlfíðs við þynnta sýru. Til dæmis:

$$FeS\left(s\right) + 2H_3O^+\left(aq\right) \rightarrow Fe^{2+}\left(aq\right) + H_2S\left(g\right) + 2H_2O\left(l\right)$$

Auðvelt er að oxa brennisteininn í málmsúlfíðum og í brennisteinsvetni, sem gerir málmsúlfíð og H_2S að góðum afoxurum. Í súrum lausnum afoxar brennisteinsvetni Fe^{3+} í Fe^{2+}, MnO_4^- í Mn^{2+}, $Cr_2O_7^{2-}$ í Cr^{3+} og HNO_3 í NO_2. Brennisteinninn í H_2S oxast venjulega í frumefnisbrennistein, nema mikið umframmagn oxarans sé til staðar. Þá getur súlfíðið oxast í SO_3^{2-} eða SO_4^{2-} (eða í SO_2 eða SO_3 ef vatn er ekki til staðar):

$$MnO_4^-$$

$$Cr_2O_7^{2-}$$

$$SO_3^{2-}$$

$$SO_4^{2-}$$

$$2H_2S\left(g\right) + O_2\left(g\right) \rightarrow 2S\left(s\right) + 2H_2O\left(l\right)$$

Þetta oxunarferli fjarlægir brennisteinsvetni sem finnst í mörgum uppsprettum jarðgass. Brennisteinsútfellingar á eldfjallasvæðum geta stafað af oxun H_2S í eldfjallagasi.

Brennisteinsvetni er veik tvíróteinda sýra sem leysist í vatni og myndar brennisteinsvetnissýru. Sýran jónast í tveimur þrepum; í fyrra þrepinu myndast vetnissúlfíðjónir, HS^-, og í því síðara súlfíðjónir, S^{2-}. Þar sem brennisteinsvetni er veik sýra eru vatnslausnir leysanlegra súlfíða og vetnissúlfíða basískar:

$$S^{2-}\left(aq\right) + H_2O\left(l\right) \rightleftharpoons HS^-\left(aq\right) + OH^-\left(aq\right)$$

$$HS^-\left(aq\right) + H_2O\left(l\right) \rightleftharpoons H_2S\left(g\right) + OH^-\left(aq\right)$$

Efnasambönd halógena og vetnis

Tvíundarefnasambönd sem innihalda einungis vetni og halógen kallast vetnishalíð. Við stofuhita eru hreinu vetnishalíðin HF, HCl, HBr og HI lofttegundir.

Almennt má framleiða vetnishalíðin með sömu aðferðum og notaðar eru við framleiðslu annarra sýra. Flúor, klór og bróm hvarfast beint við vetni og mynda viðkomandi vetnishalíð. Þetta hvarf er mikilvægt í iðnaði við framleiðslu vetnisklóríðs og vetnisbrómíðs.

Sýru-basa-hvarf milli órokgjarnrar, sterkrar sýru og málmhalíðs myndar vetnishalíð. Brottstreymi vetnishalíðgassins knýr hvarfið til fullnustu. Til dæmis er algengasta aðferðin við framleiðslu vetnisflúoríðs að hita blöndu af kalsíumflúoríði, CaF_2, og þéttri brennisteinssýru:

$$CaF_2(s) + H_2SO_4(aq) \rightarrow CaSO_4(s) + 2HF(g)$$

Vetnisflúoríðgas er einnig aukaafurð við framleiðslu fosfátáburðar þegar flúorapatít, $Ca_5(PO_4)_3F$, hvarfast við brennisteinssýru. Hvarf þéttrar brennisteinssýru við klóríðsalt er notað til að framleiða vetnisklóríð bæði í iðnaði og á rannsóknarstofum.

Oftast er natríumklóríð fyrir valinu þar sem það er ódýrasta klóríðið. Ekki er hægt að framleiða vetnisbrómíð og vetnisjoðíð með brennisteinssýru þar sem hún er oxari sem getur oxað bæði brómíð og joðíð. Hins vegar má framleiða bæði vetnisbrómíð og vetnisjoðíð með sýru á borð við fosfórsýru, því hún er veikari oxari. Til dæmis:

$$H_3PO_4(l) + Br^-(aq) \rightarrow HBr(g) + H_2PO_4^-(aq)$$

Öll vetnishalíð eru mjög leysanleg í vatni og mynda halógenvetnissýrur. Þær eru rammar sýrur, að vetnisflúoríði undanskildu, en það hefur sterkt H–F-tengi. Hvörf halógenvetnissýra við málma, málmhýdroxíð, oxíð eða karbónöt mynda sölt halíðanna. Flest klóríðsölt eru leysanleg í vatni. Helstu undantekningarnar eru AgCl, $PbCl_2$ og Hg_2Cl_2.

Halíðjónirnar ljá efnunum eiginleika $X^-(aq)$. Þyngri halíðjónirnar (Cl^-, Br^- og I^-) geta verkað sem afoxarar og léttari halógenar eða aðrir oxarar oxa þær:

$$Cl_2(aq) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-(aq) \quad E° = 1.36\ V$$

$$Br_2(aq) + 2e^- \rightarrow 2Br^-(aq) \quad E° = 1.09\ V$$

$$I_2(aq) + 2e^- \rightarrow 2I^-(aq) \quad E° = 0.54\ V$$

Til dæmis oxar bróm joð:

$$Br_2(aq) + 2HI(aq) \rightarrow 2HBr(aq) + I_2(aq) \quad E° = 0.55\ V$$

Flúorsýra er einstök hvað varðar hvörf hennar við sand (kísildíoxíð) og gler, sem er blanda silíkata:

$$SiO_2(s) + 4HF(aq) \rightarrow SiF_4(g) + 2H_2O(l)$$

$$CaSiO_3(s) + 6HF(aq) \rightarrow CaF_2(s) + SiF_4(g) + 3H_2O(l)$$

Rokgjarnt kísiltetraflúoríð sleppur úr þessum hvörfum. Vegna þess að vetnisflúoríð ræðst á gler getur það mattað eða ætt gler og er notað til að æta merkingar á hitamæla, búrettur og annan glerbúnað.

Vetnisflúoríð er mest notað við framleiðslu vetnisklórflúorkolefna fyrir kælimiðla, plastefni og drifefni. Næstmest er það notað við framleiðslu krýólíts, Na_3AlF_6, sem er mikilvægt við álframleiðslu. Sýran er einnig mikilvæg við framleiðslu annarra ólífrænna

flúoríða (svo sem BF_3), sem verka sem hvatar við iðnaðarframleiðslu tiltekinna lífrænna efnasambanda.

Saltsýra er tiltölulega ódýr. Hún er mikilvæg og fjölhæf sýra í iðnaði og nýtist við framleiðslu málmklóríða, litarefna, líms, glúkósa og ýmissa annarra efna. Töluvert magn er einnig notað til að virkja olíulindir og sem sýrubað, þ.e. sýra sem notuð er til að fjarlægja oxíðhúð af járni eða stáli áður en það er sinkhúðað, tinhúðað eða glerungshúðað. Til samanburðar er það magn vetnisbrómsýru og vetnisjoðsýru sem notað er í iðnaði óverulegt.

18.6 Útbreiðsla, framleiðsla og eiginleikar karbónata

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- lýst framleiðslu, eiginleikum og notkun nokkurra dæmigerðra málmkarbónata

Efnafræði kolefnis er umfangsmikil, en stærstur hluti hennar á ekki við í þessum kafla. Fjallað verður um aðrar hliðar efnafræði kolefnis í kaflanum um lífræna efnafræði. Í þessum kafla einbeitum við okkur að karbónatjóninni og skyldum efnum. Málmar í flokkum 1 og 2, auk sinks, kadmíums, kvikasilfurs og blýs(II), mynda jónísk karbónöt, þ.e. efnasambönd sem innihalda karbónatjónina, CO_3^{2-}. Málmar í flokki 1, magnesíum, kalsíum, strontíum og baríum mynda einnig vetniskarbónöt, þ.e. efnasambönd sem innihalda vetniskarbónatjónina, HCO_3^-, sem einnig kallast bíkarbónatjón.

$$CO_3^{2-}.$$

$$HCO_3^-,$$

Að magnesíumkarbónati undanskildu er hægt að framleiða karbónöt málma í flokkum 1 og 2 með hvarfi koltvíoxíðs við viðkomandi oxíð eða hýdroxíð. Dæmi um slík hvörf eru:

$$Na_2O(s) + CO_2(g) \rightarrow Na_2CO_3(s)$$

$$Ca(OH)_2(s) + CO_2(g) \rightarrow CaCO_3(s) + H_2O(l)$$

Karbónöt jarðalkalímálma, málma í flokki 12 og blýs(II) eru illleysanleg. Þessi karbónöt falla út þegar lausn af leysanlegu alkalímálmkarbónati er blandað við lausn af leysanlegum söltum þessara málma. Dæmi um nettójónajöfnur fyrir þessi hvörf eru:

$$Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \rightarrow CaCO_3(s)$$

$$Pb^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \rightarrow PbCO_3(s)$$

Perlur og skeljar flestra lindýra eru úr kalsíumkarbónati. Tin(II) og þrí- eða fjórgildar jónir, svo sem Al^{3+} eða Sn^{4+}, hegða sér öðruvísi í þessu hvarfi; þá myndast koltvíoxíð og samsvarandi oxíð í stað karbónatsins.

Vetniskarbónöt alkalímálma, svo sem NaHCO3 og CsHCO3, myndast þegar lausn hýdroxíðanna er mettuð með koltvíoxíði. Nettójónajafnan felur í sér hýdroxíðjón og koltvíoxíð:

$$\mathrm{OH^-}(aq) + \mathrm{CO_2}(aq) \rightarrow \mathrm{HCO_3^-}(aq)$$

Hægt er að einangra föstu efnin með því að láta vatnið gufa upp úr lausninni.

Þótt karbónöt jarðalkalímálma séu óleysanleg í hreinu vatni leysast þau auðveldlega í vatni sem inniheldur koltvíoxíð, vegna þess að vetniskarbónatsölt myndast. Til dæmis myndast hellar og svelgir í kalksteini þegar CaCO3 leysist upp í vatni sem inniheldur uppleyst koltvíoxíð:

$$\mathrm{CaCO_3}(s) + \mathrm{CO_2}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \rightarrow \mathrm{Ca^{2+}}(aq) + 2\mathrm{HCO_3^-}(aq)$$

Vetniskarbónöt jarðalkalímálma eru aðeins stöðug í lausn; við uppgufun lausnarinnar myndast karbónatið. Dropsteinar, svo sem stalaktítar og stalagmítar á mynd 18.30, myndast í hellum þegar vatnsdropar sem innihalda uppleyst kalsíumvetniskarbónat gufa upp og skilja eftir útfellingu af kalsíumkarbónati.



(a) (b)

Mynd 18.30 (a) Stalaktítar og (b) stalagmítar eru hellamyndanir úr kalsíumkarbónati. (mynd a: breytt verk eftir Arvind Govindaraj; mynd b: breytt verk eftir National Park Service.)

Þau tvö karbónöt sem mest eru notuð í iðnaði eru natríumkarbónat og kalsíumkarbónat. Í Bandaríkjunum er natríumkarbónat unnið úr steindinni trónu, Na3(CO3)(HCO3)(H2O)2. Eftir endurkristöllun til að fjarlægja leir og önnur óhreinindi er endurkristölluð tróna hituð og þá myndast Na2CO3:

$$2\mathrm{Na_3(CO_3)(HCO_3)(H_2O)_2}(s) \rightarrow 3\mathrm{Na_2CO_3}(s) + 5\mathrm{H_2O}(l) + \mathrm{CO_2}(g)$$

Karbónöt eru miðlungssterkir basar. Vatnslausnir þeirra eru basískar vegna þess að karbónatjónin tekur við vetnisjón frá vatni í þessu afturkræfa hvarfi:

$$\mathrm{CO_3^{2-}}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{HCO_3^-}(aq) + \mathrm{OH^-}(aq)$$

Karbónöt hvarfast við sýrur og mynda sölt málmsins, koltvíoxíðgas og vatn. Hvarf kalsíumkarbónats, virka efnisins í sýrubindandi lyfinu Tums, við saltsýru (magasýru), eins og sýnt er á mynd 18.31, sýnir þetta hvarf:

$$CaCO_3(s) + 2HCl(aq) \rightarrow CaCl_2(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$$



Mynd 18.31 Sýnt er efnahvarf kalsíumkarbónats við saltsýru. (mynd: Mark Ott)

Önnur notkun karbónata er meðal annars í glergerð, þar sem karbónatjónir eru uppspretta oxíðjóna, og við framleiðslu oxíða.

Vetniskarbónatjónir eru tvíhegða vegna þess að þær geta verkað bæði sem veikar sýrur og veikir basar. Þær verka sem sýrur og hvarfast við lausnir leysanlegra hýdroxíða þannig að karbónat og vatn myndast:

$$KHCO_3(aq) + KOH(aq) \rightarrow K_2CO_3(aq) + H_2O(l)$$

Með sýrum mynda vetniskarbónöt salt, koltvíoxíð og vatn. Matarsódi er natríumvetniskarbónat (einnig kallað natríumbíkarbónat). Lyftiduft inniheldur matarsóda og fasta sýru á borð við kalíumvetnistartrat (vínsteinsduft), $KHC_4H_4O_6$. Svo lengi sem duftið er þurrt á sér ekkert hvarf stað; strax þegar vatni er bætt við hvarfast sýran við vetniskarbónatjónirnar og myndar koltvíoxíð:

$$HC_4H_4O_6^-(aq) + HCO_3^-(aq) \rightarrow C_4H_4O_6^{2-}(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

Deigið heldur koltvíoxíðinu inni, sem veldur því að það þenst út við bakstur og gefur bakaðri vöru dæmigerða áferð.

18.7 Útbreiðsla, framleiðsla og eiginleikar köfnunarefnis

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- lýsa eiginleikum, framleiðslu og notkun köfnunarefnis

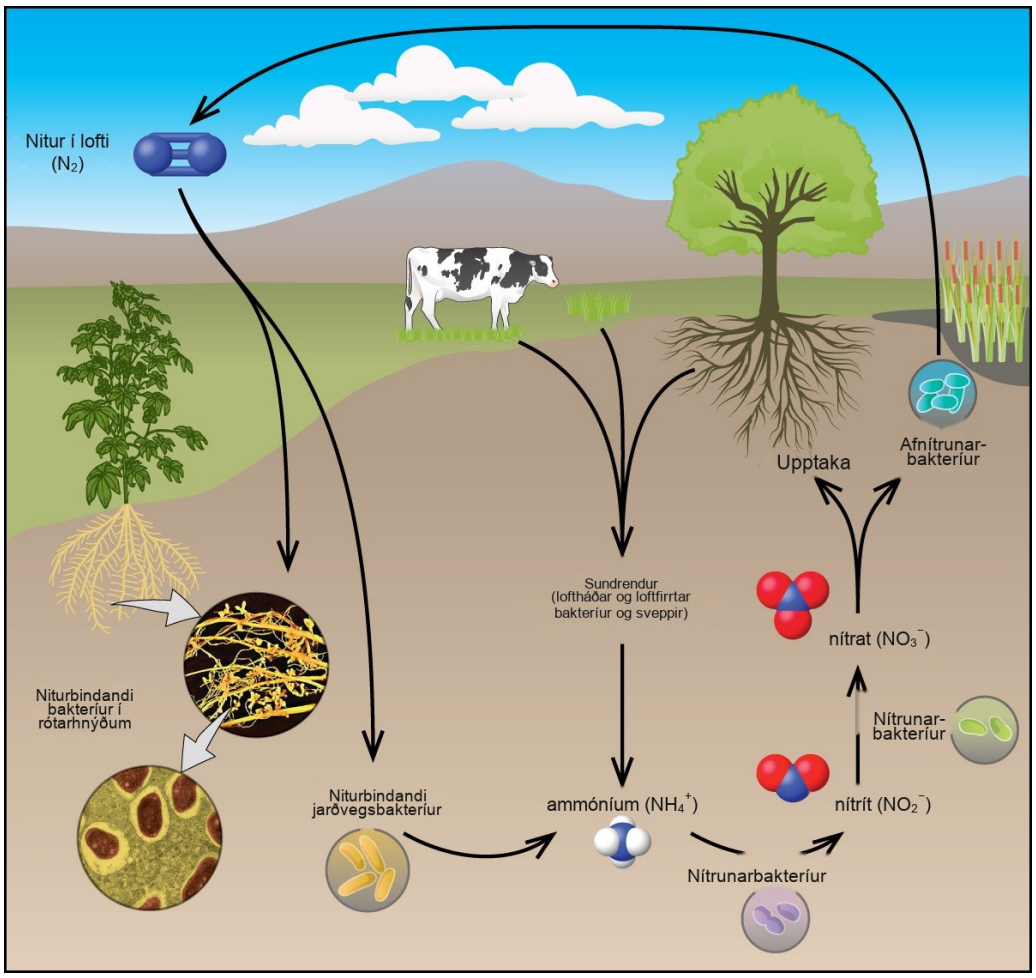
Hreint köfnunarefni er að mestu unnið með hlutaeimingu fljótandi lofts. Andrúmsloftið inniheldur 78% köfnunarefni miðað við rúmmál. Það þýðir að yfir hverri fermílu af yfirborði jarðar eru meira en 20 milljón tonn af köfnunarefni. Köfnunarefni er hluti af prótínum og erfðaefni (DNA/RNA) allra plantna og dýra.

Við venjulegar aðstæður er köfnunarefni litlaus, lyktarlaus og bragðlaus lofttegund. Það sýður við 77 K og frýs við 63 K. Fljótandi köfnunarefni er gagnlegur kælivökvi vegna þess að það er ódýrt og hefur lágt suðumark. Köfnunarefni er mjög tregvirkt vegna mjög sterks þrítengis milli köfnunarefnisfrumeindanna. Einu algengu efnahvörfin við stofuhita eru við litíum, þar sem Li_3N myndast, við tiltekin hliðarmálmfléttuefni og við vetni eða súrefni í köfnunarefnisbindandi bakteríum. Almennt hvarfleysi köfnunarefnis gerir þann eiginleika sumra baktería að geta myndað köfnunarefnissambönd úr köfnunarefnisgasi andrúmsloftsins að einum merkilegasta efnafræðilega atburði jarðar. Þetta ferli er ein tegund köfnunarefnisbindingar. Hér merkir köfnunarefnisbinding ferli þar sem lífverur breyta köfnunarefni andrúmsloftsins í líffræðilega nýtanleg efni. Köfnunarefnisbinding á sér einnig stað þegar eldingar fara í gegnum loft; þá myndast köfnunarefnisoxíð sem verða að lokum hluti af köfnunarefnishringrásinni.

EFNAFRÆÐI Í DAGLEGU LÍFI

Köfnunarefnisbinding

Allar lifandi lífverur þurfa köfnunarefnissambönd til að lifa. Flestar þeirra geta þó ekki nýtt köfnunarefni úr ríkulegustu uppsprettu þess, andrúmsloftinu. Köfnunarefni andrúmsloftsins er á formi N_2 sameinda, sem eru mjög tregvirkar vegna sterks þrítengis milli köfnunarefnisfrumeindanna. Nokkrar lífverur geta þó leyst þetta vandamál með ferli sem kallast köfnunarefnisbinding, eins og sýnt er á mynd 18.32.



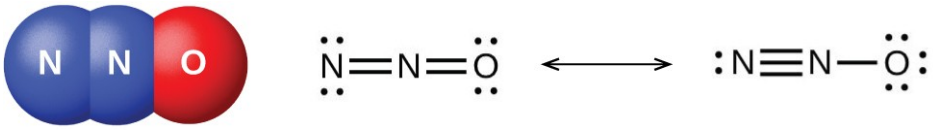
Mynd 18.32 Allar lifandi lífverur þurfa köfnunarefni. Nokkrar örverur geta unnið köfnunarefni úr andrúmsloftinu með köfnunarefnisbindingu. (mynd af rótum: breytt verk frá landbúnaðarráðuneyti Bandaríkjanna; mynd af rótarhnýðum: breytt verk eftir Louisu Howard)

Köfnunarefnisbinding er ferlið þar sem lífverur breyta köfnunarefni andrúmsloftsins í líffræðilega nýtanleg efni. Enn sem komið er eru örverur einu þekktu lífverurnar sem geta bundið köfnunarefni. Þær nota ensím sem kallast nítrógenasar og innihalda járn og mólýbden.

Mikið magn af köfnunarefni úr andrúmsloftinu þarf til að framleiða ammoníak, helsta upphafsefnið við framleiðslu á miklu magni annarra köfnunarefnissambanda. Flest önnur not fyrir hreint köfnunarefni byggjast á hvarfleysi þess. Það er gagnlegt þegar efnaferli krefst óhvarfgjarns andrúmslofts. Niðursoðinn matur og álegg oxast ekki í hreinu köfnunarefnisandrúmslofti og halda því betur bragði og lit og skemmast hægar þegar þau eru innsigluð í köfnunarefni í stað lofts. Þessi tækni gerir ferskvörur fáanlegar allt árið, óháð uppskerutíma.

Til eru efnasambönd þar sem köfnunarefni er á öllum oxunarstigum frá 3– til 5+. Stór hluti efnafræði köfnunarefnis felur í sér oxunar-afoxunarhvörf. Sumir hvarfgjarnir málmar, svo sem alkalímálmar og jarðalkalímálmar, geta afoxað köfnunarefni og myndað málmnítríð. Í því sem eftir er af þessum kafla skoðum við efnafræði köfnunarefnis og súrefnis.

Vel þekkt köfnunarefnisoxíð eru til þar sem köfnunarefni hefur hverja jákvæða oxunartölu sína frá 1+ til 5+. Þegar ammóníumnítrat er hitað varlega myndast glaðloft (díniturоxíð) og vatnsgufa. Við meiri hitun myndast köfnunarefnisgas, súrefnisgas og vatnsgufa. Enginn ætti nokkurn tíma að reyna þetta hvarf; það getur verið mjög sprengifimt. Árið 1947 varð mikil ammóníumnítratsprenging í Texas City í Texas og árið 2013 varð önnur stór sprenging í West í Texas. Á síðustu 100 árum hafa orðið nærri 30 svipaðar hamfarir víða um heim og þær hafa kostað fjölda mannslífa. Í þessu oxunar-afoxunarhvarfi oxar köfnunarefnið í nítratjóninni köfnunarefnið í ammóníumjóninni. Glaðloft, sem sýnt er á mynd 18.33, er litlaus lofttegund með mildri, þægilegri lykt og sætu bragði. Það er notað sem svæfilyf við minni háttar aðgerðir, einkum í tannlækningum, undir heitinu „hláturgas“.



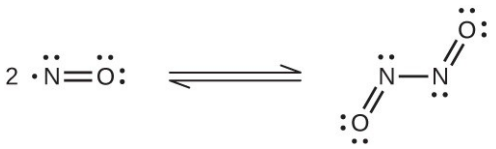
Glaðloft, N_2O, er svæfilyf sem hefur þessa sameindabyggingu (til vinstri) og hermibyggingar (til hægri).

Lítil heimta af köfnunarefnismónoxíði, NO, fæst þegar köfnunarefni og súrefni eru hituð saman. NO myndast einnig þegar eldingar fara í gegnum loft í þrumuveðri. Bruni ammoníaks er iðnaðaraðferð til framleiðslu á köfnunarefnismónoxíði. Á rannsóknarstofu er afoxun saltpéturssýru besta aðferðin til að framleiða köfnunarefnismónoxíð. Þegar kopar hvarfast við þynnta saltpéturssýru er köfnunarefnismónoxíð helsta afoxunarafurðin:

$$3\mathrm{Cu}(s) + 8\mathrm{HNO_3}(aq) \rightarrow 2\mathrm{NO}(g) + 3\mathrm{Cu(NO_3)_2}(aq) + 4\mathrm{H_2O}(l)$$

Köfnunarefnismónoxíð á gasformi er varmastöðugast köfnunarefnisoxíðanna og einfaldasta þekkta varmastöðuga sameindin með óparaða rafeind. Það er einn þeirra loftmengunarvalda sem myndast í brunahreyflum, þar sem köfnunarefni og súrefni úr andrúmsloftinu hvarfast í brunaferlinu.

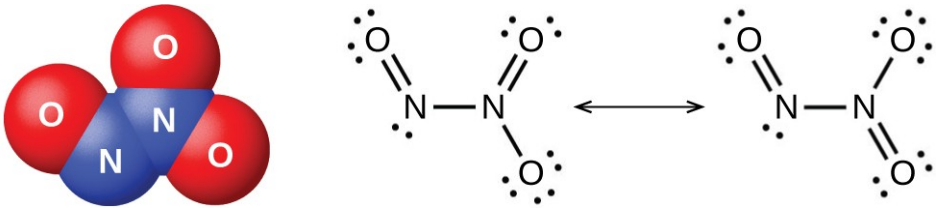
Við stofuhita er köfnunarefnismónoxíð litlaus lofttegund úr tvíatóma sameindum. Eins og oft gerist hjá sameindum með óparaða rafeind sameinast tvær sameindir í tvennd með því að para ópöruðu rafeindirnar og mynda tengi. Bæði fljótandi og fast NO innihalda N_2O_2 tvenndir, líkt og sýnt er á mynd 18.34. Flest efni með óparaðar rafeindir sýna lit með því að gleypa sýnilegt ljós; NO er þó litlaust vegna þess að ljósgleypnin er ekki á sýnilega hluta litrófsins.



Mynd 18.34 Þetta sýnir jafnvægið milli NO og N_2O_2. Sameindin N_2O_2 gleypir ljós.

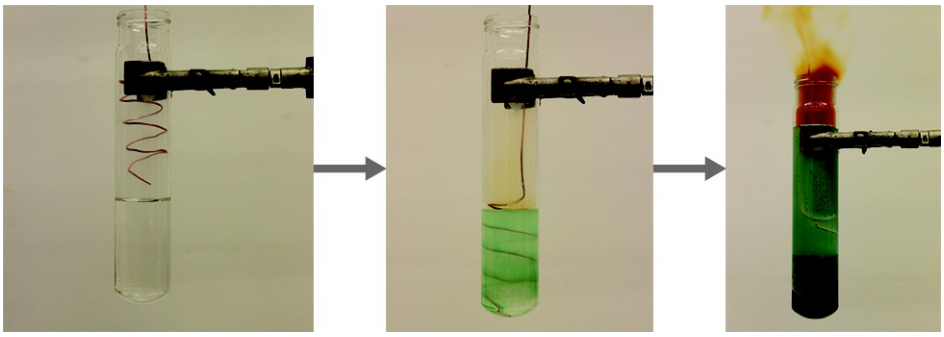
Þegar blanda af jöfnum hlutum köfnunarefnismónoxíðs og köfnunarefnisdíoxíðs er kæld niður í −21 °C myndast díköfnunarefnistríoxíð, blár vökvi úr N_2O_3 sameindum, eins og sýnt

er á mynd 18.35. Díköfnunarefnistríoxíð er aðeins til á vökva- og föstu formi. Við hitun breytist það aftur í blöndu af NO og NO_2.



Díköfnunarefnistríoxíð, N_2O_3, er aðeins til sem vökvi eða fast efni og hefur þessa sameindabyggingu (til vinstri) og hermibyggingu (til hægri).

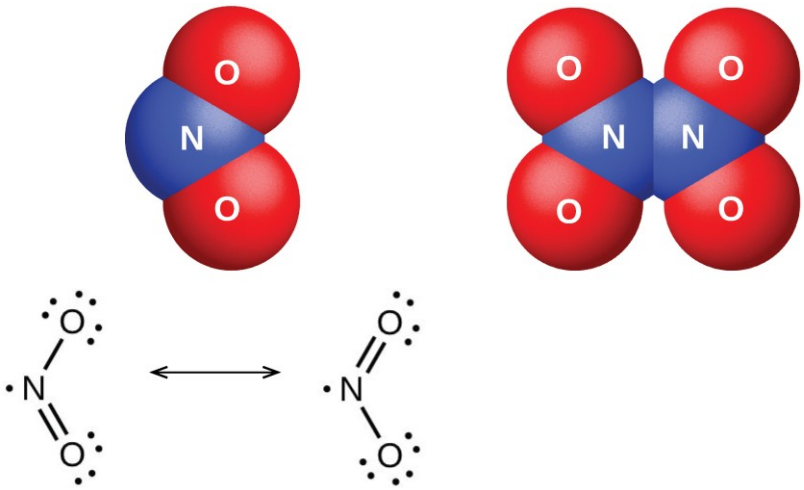
Hægt er að framleiða köfnunarefnisdíoxíð á rannsóknarstofu með því að hita nítrat þungmálms eða með afoxun óblandaðrar saltpéturssýru með koparmálmi, eins og sýnt er á mynd 18.36. Í iðnaði er hægt að framleiða köfnunarefnisdíoxíð með því að oxa köfnunarefnismónoxíð með lofti.



Hvarf koparmálms við óblandaða HNO_3 myndar lausn af $Cu(NO_3)_2$ og brúnar gufur af NO_2. (framlag: breytt verk eftir Mark Ott)

Köfnunarefnisdíoxíðsameindin, sem sýnd er á mynd 18.37, inniheldur óparaða rafeind sem veldur lit hennar og segulsvörun. Sama rafeind veldur einnig tvenndarmyndun NO_2. Við lágan þrýsting eða hátt hitastig hefur köfnunarefnisdíoxíð djúpbrúnan lit vegna NO_2 sameindanna. Við lágt hitastig hverfur liturinn nánast alveg þegar díköfnunarefnistetraoxíð, N_2O_4, myndast. Við stofuhita ríkir jafnvægi:

$$2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g) \quad K_P = 6.86$$

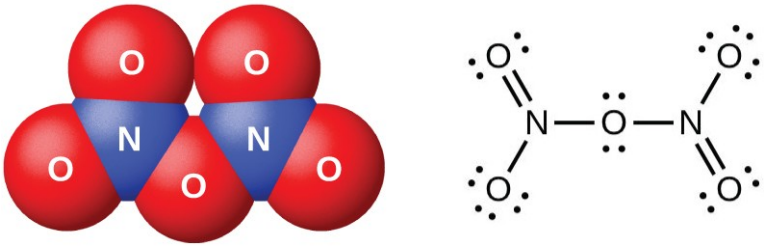


Mynd 18.37 Sameindabyggingar og hermibyggingar köfnunarefnisdíoxíðs (NO2, til vinstri) og díniturtetraoxíðs (N2O4, til hægri) eru sýndar.

Díköfnunarefnispentoxíð, N_2O_5, sem sýnt er á mynd 18.38, er hvítt fast efni sem myndast þegar saltpéturssýra er afvötnuð með fosfór(V)oxíði (tetrafosfórdekaoxíði):

$$P_4O_{10}(s) + 4HNO_3(l) \rightarrow 4HPO_3(s) + 2N_2O_5(s)$$

Það er óstöðugt ofan við stofuhita og brotnar niður í N_2O_4 og O_2.



Þessi mynd sýnir sameindabyggingu og eina hermibyggingu sameindar díköfnunarefnispentoxíðs, N_2O_5.

Oxíð köfnunarefnis(III), köfnunarefnis(IV) og köfnunarefnis(V) hvarfast við vatn og mynda súrefnissýrur sem innihalda köfnunarefni. Köfnunarefnis(III)oxíð, N_2O_3, er anhýdríð saltpéturssýrlings; HNO_2 myndast þegar N_2O_3 hvarfast við vatn. Engar stöðugar súrefnissýrur eru til þar sem köfnunarefni hefur oxunarstigið 4+; þess vegna gengur köfnunarefnis(IV)oxíð, NO_2, í gegnum ósamhverfuhvarf á annan tveggja vegu þegar það hvarfast við vatn. Í köldu vatni myndast blanda af HNO_2 og HNO_3. Við hærra hitastig myndast HNO_3 og NO. Köfnunarefnis(V)oxíð, N_2O_5, er anhýdríð saltpéturssýru; HNO_3 myndast þegar N_2O_5 hvarfast við vatn:

$$N_2O_5(s) + H_2O(l) \rightarrow 2HNO_3(aq)$$

Köfnunarefnisoxíð sýna víðtæka oxunar- og afoxunarhegðun. Glaðloft líkist súrefni að hegðun þegar það er hitað með brennanlegum efnum. N2O er sterkur oxari sem sundrast við hitun og myndar köfnunarefni og súrefni. Þar sem einn þriðji hluti gassins sem losnar er

súrefni styður glaðloft bruna betur en loft, sem er einn fimmti hluti súrefni. Glóandi viðarflís fuðrar upp þegar henni er stungið ofan í flösku með þessu gasi. Köfnunarefnismónoxíð verkar bæði sem oxari og afoxari. Til dæmis:

$$\text{oxidizing agent: } \mathrm{P_4}(s) + 6\mathrm{NO}(g) \rightarrow \mathrm{P_4O_6}(s) + 3\mathrm{N_2}(g)$$

$$\text{reducing agent: } \mathrm{Cl_2}(g) + 2\mathrm{NO}(g) \rightarrow 2\mathrm{ClNO}(g)$$

Köfnunarefnisdíoxíð (eða díköfnunarefnistetraoxíð) er góður oxari. Til dæmis:

$$\mathrm{NO_2}(g) + \mathrm{CO}(g) \rightarrow \mathrm{NO}(g) + \mathrm{CO_2}(g)$$

$$\mathrm{NO_2}(g) + 2\mathrm{HCl}(aq) \rightarrow \mathrm{NO}(g) + \mathrm{Cl_2}(g) + \mathrm{H_2O}(l)$$

18.8 Útbreiðsla, framleiðsla og eiginleikar fosfórs

NÁMSMARKMIÐ

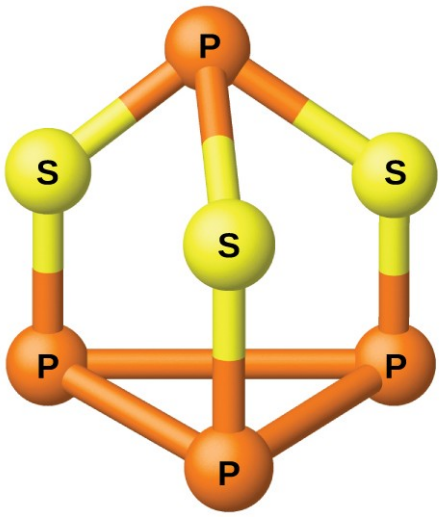
Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- lýsa eiginleikum, framleiðslu og notkun fosfórs

Fosfór er framleiddur í iðnaði með því að hita kalsíumfosfat, sem unnið er úr fosfatbergi, með sandi og kóki:

$$2\mathrm{Ca_3(PO_4)_2}(s) + 6\mathrm{SiO_2}(s) + 10\mathrm{C}(s) \xrightarrow{\Delta} 6\mathrm{CaSiO_3}(l) + 10\mathrm{CO}(g) + \mathrm{P_4}(g)$$

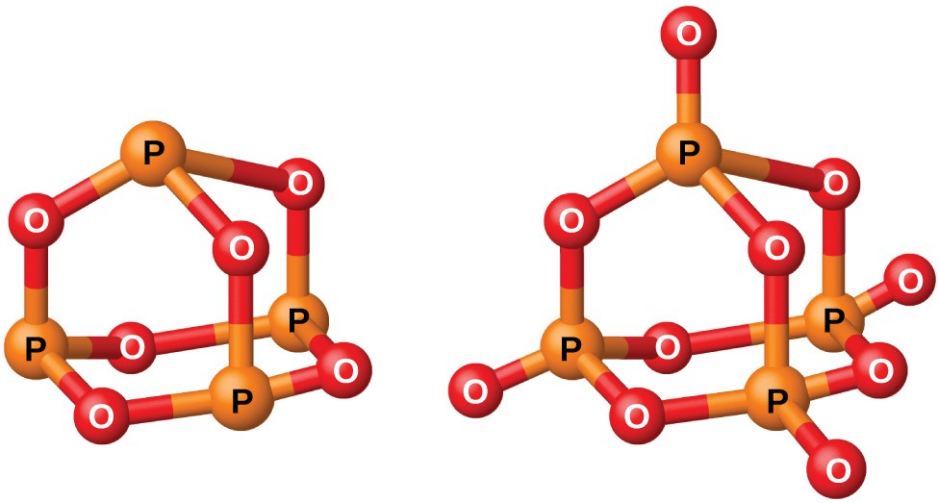
Fosfórinn gufar upp úr ofninum og er þéttur í fast efni eða brenndur og myndar P_4O_{10}. Framleiðsla margra annarra fosfórsambanda hefst á P_4O_{10}. Sýrurnar og fosfötin nýtast vel sem áburður og í efnaiðnaði. Önnur not eru við framleiðslu sérstakra málmblanda, svo sem járnfosfórs og fosfórbrons. Fosfór er mikilvægur við gerð skordýraeiturs, eldspýtna og sumra plastefna. Fosfór er hvarfgjarn málmleysingi. Í efnasamböndum hefur fosfór yfirleitt oxunarstigin 3−, 3+ og 5+. Fosfór sýnir oxunartölur sem eru óvenjulegar fyrir frumefni í flokki 15 í efnasamböndum sem innihalda fosfór-fosfórtengi; dæmi eru dífosfórtetrahýdríð, $H_2P\text{-}PH_2$, og fosfórtrísúlfíð, P_4S_3, sem sýnd eru á mynd 18.39.



Mynd 18.39 P4S3 er efnisþáttur í hausum eldspýtna sem má kveikja á með núningi.

Súrefnissambönd fosfórs

Fosfór myndar tvö algeng oxíð, fosfór(III)oxíð (eða tetrafosfórhexaoxíð), P_4O_6, og fosfór(V)oxíð (eða tetrafosfórdekaoxíð), P_4O_{10}, sem bæði eru sýnd á mynd 18.40. Fosfór(III)oxíð er hvítt, kristallað fast efni með hvítlaukslykt. Gufa þess er mjög eitruð. Það oxast hægt í lofti og kviknar þegar það er hitað í 70 °C; þá myndast P_4O_{10}. Fosfór(III)oxíð leysist hægt upp í köldu vatni og myndar fosfórsýrling, H_3PO_3.



Mynd 18.40 Myndin sýnir sameindabyggingar P4O6 (til vinstri) og P4O10 (til hægri).

Fosfór(V)oxíð, P_4O_{10}, er hvítt duft sem er framleitt með því að brenna fosfór í umframmagni af súrefni. Myndunarvarmi þess er mjög hár (−2984 kJ), það er nokkuð stöðugt og mjög lélegt oxunarefni. Þegar P_4O_{10} er látið falla í vatn heyrist hvæs, hiti myndast og ortófosfórsýra verður til:

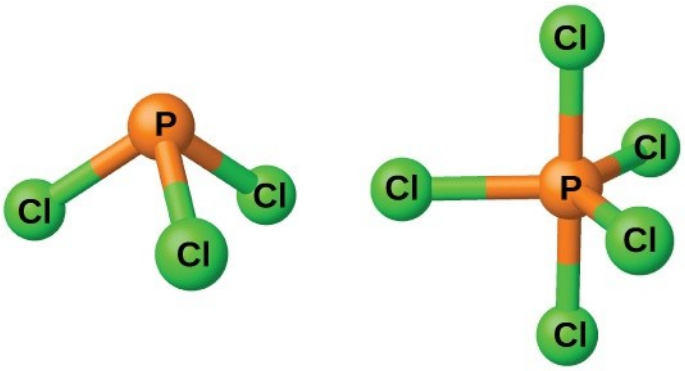
$$P_4O_{10}(s) + 6H_2O(l) \rightarrow 4H_3PO_4(aq)$$

Vegna mikillar vatnssækni er fosfór(V)oxíð afbragðs þurrkefni fyrir lofttegundir og leysiefni og til að fjarlægja vatn úr mörgum efnasamböndum.

Halógenefnasambönd fosfórs

Fosfór hvarfast beint við halógena og myndar þríhalíð, PX_3, og fimmhalíð, PX_5. Þríhalíðin eru mun stöðugri en samsvarandi þríhalíð köfnunarefnis. Fimmhalíð köfnunarefnis myndast ekki vegna þess að köfnunarefni getur ekki myndað fleiri en fjögur tengi.

Klóríðin PCl_3 og PCl_5, sem bæði eru sýnd á mynd 18.41, eru mikilvægustu halíð fosfórs. Fosfórtríklóríð er litlaus vökvi sem er framleiddur með því að leiða klór yfir bráðinn fosfór. Fosfórpentaklóríð er beinhvítt fast efni sem er framleitt með því að oxa tríklóríðið með umframmagni af klór. Pentaklóríðið þurrgufar við hitun og myndar jafnvægi við tríklóríðið og klór.



Þessi mynd sýnir sameindabyggingu PCl_3 (til vinstri) og PCl_5 (til hægri) í gasfasa.

Líkt og flest önnur halíð málmleysingja hvarfast bæði fosfórklóríðin við umframmagn af vatni og mynda vetnisklóríð og súrefnissýru: PCl_3 myndar fosfórsýrling, H_3PO_3, og PCl_5 myndar fosfórsýru, H_3PO_4.

Fimmhalíð fosfórs eru Lewis-sýrur vegna tómra d-gildissvigrúma fosfórs. Þessi efnasambönd hvarfast auðveldlega við halíðjónir (Lewis-basa) og mynda anjónina PX_6^-. Þótt fosfórpentaflúoríð sé sameindaefni í öllum fösum sýna röntgenrannsóknir að fast fosfórpentaklóríð er jónaefni, $[PCl_4^+][PCl_6^-]$, líkt og fosfórpentabrómíð, $[PBr_4^+][Br^-]$, og fosfórpentajoðíð, $[PI_4^+][I^-]$.

$$PX_6^-.$$

$$[PCl_4^+][PCl_6^-],$$

$$[PBr_4^+]$$

$$[PI_4^+]$$

18.9 Útbreiðsla, framleiðsla og efnasambönd súrefnis

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- lýsa eiginleikum, framleiðslu og efnasamböndum súrefnis
- lýsa framleiðslu, eiginleikum og notkun nokkurra dæmigerðra málmoxíða, peroxíða og hýdroxíða

Súrefni er algengasta frumefnið í jarðskorpunni. Yfirborð jarðar samanstendur af jarðskorpu, lofthjúpi og vatnshvolfi. Um það bil 50% af massa jarðskorpunnar er súrefni (bundið öðrum frumefnum, einkum kísil). Súrefni finnst sem O_2 sameindir og, að litlu leyti, sem O_3 (óson) sameindir í lofti. Það myndar um 20% af massa loftsins. Um 89% af massa vatns er bundið súrefni. Í sameiningu við kolefni, vetni og köfnunarefni er súrefni stór hluti plantna og dýra.

Súrefni er litlaus, lyktarlaus og bragðlaus lofttegund við venjulegt hitastig. Það hefur aðeins meiri eðlismassa en loft. Þótt það leysist aðeins upp í vatni að litlu leyti (49 mL af gasi leysast upp í 1 L við staðalaðstæður) er leysni súrefnis mjög mikilvæg fyrir lífríki í vatni.

Mestallt súrefni sem einangrað er til iðnaðarnota kemur úr lofti og afgangurinn úr rafgreiningu vatns. Aðskilnaður súrefnis frá lofti hefst á því að kæla og þjappa loftinu þar til það verður að vökva. Þegar fljótandi loft hitnar skilur súrefni, sem hefur hærra suðumark (90 K), sig frá köfnunarefni, sem hefur lægra suðumark (77 K). Hægt er að aðskilja aðra þætti loftsins um leið á grundvelli mismunandi suðumarks þeirra.

Súrefni er nauðsynlegt í brunaferlum eins og við bruna eldsneytis. Plöntur og dýr nota súrefni úr loftinu við öndun. Gjöf súrefnisbætts lofts er mikilvæg læknismeðferð þegar sjúklingur fær ófullnægjandi súrefni vegna losts, lungnabólgu eða annarra veikinda.

Efnaiðnaðurinn notar súrefni til að oxa mörg efni. Verulegt magn af súrefni sem framleitt er til iðnaðarnota er mikilvægt við að fjarlægja kolefni úr járni við stálframleiðslu. Mikið magn af hreinu súrefni er einnig nauðsynlegt við málmsmíði og við skurð og suðu á málmum með vetnis- og asetýlenlogsuðutækjum.

Fljótandi súrefni er mikilvægt fyrir geimiðnaðinn. Það er oxunarefni í eldflaugahreyflum. Það er einnig uppspretta súrefnis á gasformi fyrir lífsviðhald í geimnum.

Eins og við vitum er súrefni mjög mikilvægt fyrir líf. Orkan sem þarf til að viðhalda eðlilegri líkamsstarfsemi í mönnum og öðrum lífverum kemur frá hægri oxun efnasambanda. Súrefni er lokahlekkurinn sem oxunarefni í þessum efnahvörfum. Í mönnum fer súrefni frá lungum út í blóðið, þar sem það sameinast blóðrauða (hemóglóbíni) og myndar súrefnisblóðrauða (oxýhemóglóbín). Í þessu formi flytur blóðið súrefnið til vefja, þar sem það flyst yfir í frumur og nýtist sem efnafræðilegur oxari. Lokaafurðir þessa ferlis eru koltvíoxíð og vatn. Blóðið flytur koltvíoxíðið um bláæðarnar til lungnanna, þar sem það losar sig við koltvíoxíðið og tekur upp nýjan skammt af súrefni. Meltun og upptaka fæðu endurnýja þau efni sem eyðast við oxun í líkamanum. Orkan sem losnar er sú sama og ef fæðan hefði brunnið utan líkamans.

Grænar plöntur endurnýja stöðugt súrefnið í andrúmsloftinu með ferli sem kallast ljóstillífun. Afurðir ljóstillífunar geta verið breytilegar, en almennt breytir ferlið koltvíoxíði og vatni í glúkósa (sykur) og súrefni með hjálp ljósorku:

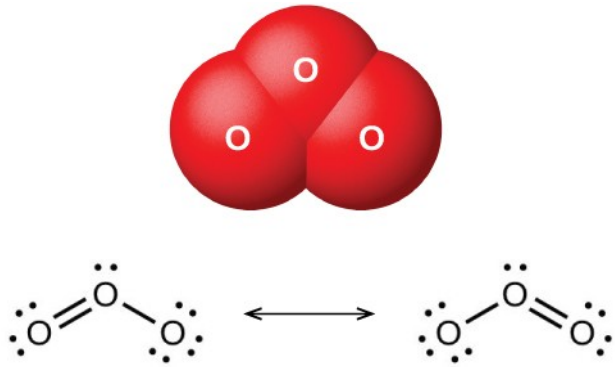
$$\underset{\text{carbon dioxide}}{6CO_2(g)} + \underset{\text{water}}{6H_2O(l)} \xrightarrow[\text{light}]{\text{chlorophyll}} \underset{\text{glucose}}{C_6H_{12}O_6(aq)} + \underset{\text{oxygen}}{6O_2(g)}$$

Þannig skilar súrefnið, sem varð að koltvíoxíði og vatni við efnaskipti í plöntum og dýrum, sér aftur út í andrúmsloftið með ljóstillífun.

Þegar þurru súrefni er hleypt á milli tveggja rafstraumshlaðinna platna myndast óson (O_3, sýnt á mynd 18.42). Óson er fjölgervingur súrefnis og hefur einkennandi lykt. Myndun ósons úr súrefni er innvermið efnahvarf þar sem orkan kemur frá rafneista, varma eða útfjólubláu ljósi:

$$3O_2(g) \xrightarrow{\text{electric discharge}} 2O_3(g) \quad \Delta H° = 287 \text{ kJ}$$

Sú sterka lykt sem fylgir neistamyndun í rafbúnaði stafar að hluta til af ósoni.



Myndin sýnir hornbeygða ósónsameind (O_3) og þær hermibyggingar sem þarf til að lýsa tengjum hennar.

Ósón myndast á náttúrulegan hátt í efri lögum lofthjúpsins þegar útfjólublátt ljós frá sólinni verkar á súrefnið þar. Mest af ósóni lofthjúpsins er í heiðhvolfinu, lagi lofthjúpsins sem nær frá um 10 til 50 kílómetra hæð yfir yfirborði jarðar. Þetta ósón virkar sem skjöldur gegn skaðlegu útfjólubláu ljósi frá sólinni með því að gleypa það í gegnum efnafræðilegt niðurbrotshvarf:

$$O_3(g) \xrightarrow{\text{ultraviolet light}} O(g) + O_2(g)$$

Hvarfgjörnu súrefnisfrumeindirnar sameinast aftur súrefnissameindum til að fullkomna ósónhringrásina. Tilvist ósóns í heiðhvolfinu dregur úr tíðni húðkrabbameins og öðrum skaðlegum áhrifum útfjólublárrar geislunar. Sýnt hefur verið fram á með óyggjandi hætti að klórflúorkolefni, CFCs (þekkt undir vöruheitinu Freon), sem notuð voru sem drifefni í úðabrúsum og sem kælimiðlar, ollu eyðingu ósóns í heiðhvolfinu. Þetta gerðist vegna þess að útfjólublátt ljós veldur einnig niðurbroti á CFCs, sem myndar klórfrumeindir.

Klórfrumeindirnar hvarfast við ósónsameindir, sem leiðir til nettóeyðingar á O_3 sameindum úr heiðhvolfinu. Þetta ferli er skoðað nánar í umfjöllun okkar um efnahraðafræði. Alþjóðlegt átak er í gangi til að draga úr magni CFCs í atvinnuskyni, og ósóngatið er þegar farið að minnka eftir því sem styrkur klórfrumeinda í andrúmsloftinu minnkar. Þótt ósón í heiðhvolfinu hjálpi til við að vernda okkur, er ósón í veðrahvolfinu vandamál. Þetta ósón er eitraður hluti af ljósefnafræðilegri reykjarmóðu.

Notkun ósóns byggist á hvarfgirni þess við önnur efni. Það er hægt að nota sem bleikiefni fyrir olíur, vax, efni og sterkju: Það oxar lituð efnasambönd í þessum efnum yfir í litlaus efnasambönd. Það er valkostur við klór sem sótthreinsiefni fyrir vatn.

Efnahvörf

Súrefni á frumefnisformi er sterkt oxunarefni. Það hvarfast við flest önnur frumefni og mörg efnasambönd.

Efnahvörf við frumefni

Súrefni hvarfast beint við stofuhita eða við hærra hitastig við öll önnur frumefni að undanskildum eðalgösum, halógenum og nokkrum hliðarmálmum í annarri og þriðju lotu sem hafa litla hvarfgirni (þeim sem hafa hærra afoxunarmætti en kopar). Ryð er dæmi um efnahvarf súrefnis við járn. Virkari málmar mynda peroxíð eða ofuroxíð. Minna virkir málmar og málmleysingjar mynda oxíð. Hér eru tvö dæmi um slík efnahvörf:

$$2\mathrm{Mg}(s)+\mathrm{O_2}(g)\rightarrow 2\mathrm{MgO}(s)$$

$$\mathrm{P_4}(s)+5\,\mathrm{O_2}(g)\rightarrow \mathrm{P_4O_{10}}(s)$$

Oxíð halógena, að minnsta kosti eins eðalgass, og málma með hærra afoxunarmætti en kopar myndast ekki við beint efnahvarf frumefnanna við súrefni.

Efnahvörf við efnasambönd

Súrefni á frumefnisformi hvarfast einnig við sum efnasambönd. Ef hægt er að oxa eitthvert frumefnanna í tilteknu efnasambandi getur frekari oxun með súrefni átt sér stað. Til dæmis inniheldur brennisteinsvetni, H_2S, brennistein með oxunarstigið $2-$. Þar sem brennisteinninn hefur ekki náð hámarksoxunarstigi sínu mætti búast við því að H_2S hvarfist við súrefni. Það gerir það og myndar vatn og brennisteinsdíoxíð. Efnahvarfið er:

$$2\,\mathrm{H_2S}(g)+3\,\mathrm{O_2}(g)\rightarrow 2\,\mathrm{H_2O}(l)+2\,\mathrm{SO_2}(g)$$

Einnig er hægt að oxa oxíð eins og CO og P_4O_6 sem innihalda frumefni á lægra oxunarstigi. Sú auðveldni sem súrefni á frumefnisformi tekur til sín rafeindir endurspeglast í því hversu erfitt er að fjarlægja rafeindir frá súrefni í flestum oxíðum. Af frumefnunum er það aðeins hið mjög hvarfgjarna flúor sem getur oxað oxíð til að mynda súrefnisgas.

Oxíð, peroxíð og hýdroxíð

Efnasambönd dæmigerðra málma við súrefni skiptast í þrjá flokka: (1) oxíð, sem innihalda oxíðjónir, O^{2-}; (2) peroxíð, sem innihalda peroxíðjónir, O_2^{2-}, með samgildum eintengjum

milli súrefnisatóma, og mjög takmarkaðan fjölda ofuroxíða, sem innihalda ofuroxíðjónir, O_2^-, með samgildum tengjum milli súrefnisatóma sem hafa tengistigið 1 1/2, Að auki eru til (3) hýdroxíð, sem innihalda hýdroxíðjónir, OH^-. Allir dæmigerðir málmar mynda oxíð. Sumir málmar í flokki 2 mynda einnig peroxíð, MO_2, og málmar í flokki 1 mynda einnig peroxíð, M 2 O_2, og ofuroxíð, MO_2.

$$O_2^{2-},$$

$$O_2^{-},$$

$$1\frac{1}{2},$$

Oxíð

Hægt er að framleiða oxíð flestra dæmigerðra málma með því að hita samsvarandi hýdroxíð (sem myndar oxíðið og vatnsgufu) eða karbónöt (sem myndar oxíðið og CO_2 á gasformi). Jöfnur fyrir dæmigerð efnahvörf eru:

$$2Al(OH)_3(s) \xrightarrow{\Delta} Al_2O_3(s) + 3H_2O(g)$$

$$CaCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} CaO(s) + CO_2(g)$$

Sölt alkalímálma eru þó almennt mjög stöðug og brotna ekki auðveldlega niður við hitun. Oxíð alkalímálma myndast við oxunar-afoxunarhvörf sem verða til við að hita nítröt eða hýdroxíð með málmunum. Jöfnur fyrir dæmigerð efnahvörf eru:

$$2KNO_3(s) + 10K(s) \xrightarrow{\Delta} 6K_2O(s) + N_2(g)$$

$$2LiOH(s) + 2Li(s) \xrightarrow{\Delta} 2Li_2O(s) + H_2(g)$$

Að kvikasilfur(II)oxíði undanskildu er hægt að framleiða oxíð málma í flokkum 2–15 með því að brenna viðkomandi málm í lofti. Þyngsta frumefni hvers flokks, þar sem áhrif tregra rafeindapara eru mest áberandi, myndar oxíð þar sem oxunarstig málmjónarinnar er tveimur lægra en oxunarstig flokksins (áhrif tregra rafeindapara). Þannig myndast Tl_2O, PbO og Bi 2 O_3 þegar þallíum, blý og bismút eru brennd. Oxíð léttari frumefna hvers flokks sýna oxunarstig flokksins. Til dæmis myndast SnO_2 við bruna á tini. Kvikasilfur(II)oxíð, HgO, myndast hægt þegar kvikasilfur er hitað niður fyrir 500 °C, en það brotnar niður við hærra hitastig.

Að brenna frumefni í flokkum 1 og 2 í lofti er ekki hentug leið til að mynda oxíð þessara efna. Þessir málmar eru nægilega hvarfgjarnir til að sameinast köfnunarefni í loftinu og mynda því blöndur af oxíðum og jóníska nítríðum. Nokkrir þeirra mynda einnig peroxíð eða ofuroxíð þegar þeir eru hitaðir í lofti.

Öll jónísk oxíð innihalda oxíðjónina, sem er mjög öflugur vetnisjónaþegi. Að undanskildum hinu mjög torleysanlega áloxíði, Al_2O_3, tin(IV)oxíði, SnO_2, og blý(IV)oxíði,

PbO_2, hvarfast oxíð dæmigerðra málma við sýrur og mynda sölt. Nokkrar jöfnur fyrir þessi efnahvörf eru:

$$Na_2O + 2\,HNO_3(aq) \rightarrow 2\,NaNO_3(aq) + H_2O(l)$$

$$CaO(s) + 2HCL(aq) \rightarrow CaCl_2(aq) + H_2O(l)$$

$$SnO(s) + 2\,HClO_4(aq) \rightarrow Sn(ClO_4)_2(aq) + H_2O(l)$$

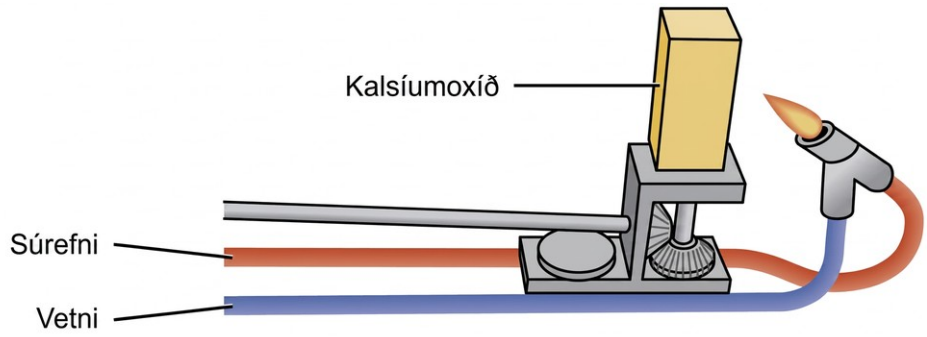
Oxíð málma í flokkum 1 og 2 og þallíum(I)oxíð hvarfast við vatn og mynda hýdroxíð. Dæmi um slík efnahvörf eru:

$$Na_2O(s) + H_2O(l) \rightarrow NaOH(aq)$$

$$CaO(s) + H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(aq)$$

$$Tl_2O(s) + H_2O(aq) \rightarrow 2TlOH(aq)$$

Oxíð alkalímálma hafa lítið iðnaðargildi, ólíkt magnesíumoxíði, kalsíumoxíði og áloxíði. Magnesíumoxíð er mikilvægt við gerð eldfastra múrsteina, deigla, ofnfóðringa og varmaeinangrunar — notkunarsvið sem krefjast efnafræðilegs og varmafræðilegs stöðugleika. Kalsíumoxíð, stundum kallað óslökkt kalk eða kalk á iðnaðarmarkaði, er mjög hvarfgjarnt og helstu notkunarmöguleikar þess endurspegla þá hvarfgirni. Hreint kalsíumoxíð gefur frá sér skært hvítt ljós þegar það er hitað upp í hátt hitastig (eins og sýnt er á mynd 18.43). Kalsíumoxíðkubbar hitaðir með gaslogum voru notaðir sem sviðsljós í leikhúsum áður en rafmagn kom til sögunnar. Þaðan er enska orðatiltækið „in the limelight“ (í sviðsljósinu) komið.



Mynd 18.43 Kalsíumoxíð hefur mörg notkunarsvið í iðnaði. Þegar það er hitað við hátt hitastig gefur það frá sér skært hvítt ljós.

Kalsíumoxíð og kalsíumhýdroxíð eru ódýrir basar sem eru mikið notaðir í efnavinnslu, þótt flestar gagnlegar afurðir sem unnar eru úr þeim innihaldi ekki kalsíum. Kalsíumoxíð, CaO, er framleitt með því að hita kalsíumkarbónat, $CaCO_3$, sem er víða fáanlegt og ódýrt í formi kalksteins eða ostruskelja:

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

Þótt þetta niðurbrotshvarf sé umhverft er hægt að fá 100% nýtni af CaO með því að leyfa CO_2 að sleppa út. Hægt er að framleiða kalsíumhýdroxíð með hinu þekkta sýru-basa hvarfi leysanlegs málmoxíðs við vatn:

$$CaO(s) + H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(s)$$

Bæði CaO og Ca(OH) 2 eru gagnleg sem basar; þau taka við róteindum og hlutleysa sýrur.

Áloxíð (Al_2O_3) finnst í náttúrunni sem steindin kórúnd, sem er mjög hart efni notað sem svarfefni til slípunar og fægingar. Kórúnd er mikilvægt í skartgripagerð sem rúbínn og safír. Litur rúbíns stafar af tilvist lítils magns af króm; önnur óhreinindi kalla fram þann fjölbreytta litaskala sem safírar geta haft. Gervirúbínar og gervisafírar eru nú framleiddir með því að bræða áloxíð (bræðslumark = 2050 °C) ásamt litlu magni af oxíðum til að fá fram æskilega liti, og kæla bráðina þannig að stórir kristallar myndist. Rúbínleysar nota tilbúna rúbínkristalla.

Sinkoxíð, ZnO, var gagnlegt hvítt litarefni í málningu, en mengunarefni eiga þó til að upplita efnasambandið. Efnasambandið er einnig mikilvægt við framleiðslu á bíldekkjum og öðrum gúmmívörum, sem og við gerð lækningasmyrsla. Til dæmis hjálpa sólarvarnir sem byggjast á sinkoxíði, eins og sýnt er á mynd 18.44, til við að koma í veg fyrir sólbruna. Sinkoxíðið í þessum sólarvörnum er í formi mjög smárra korna sem kallast nanóagnir. Blýdíoxíð er hluti af hlöðnum blýrafgeymum. Blý(IV) hefur tilhneigingu til að hverfa aftur í hina stöðugri blý(II)jón með því að taka til sín tvær rafeindir, þannig að blýdíoxíð er öflugur oxari.



Mynd 18.44 Sinkoxíð verndar bera húð gegn sólbruna. (mynd: breytt verk eftir „osseous“/Flickr)

Peroxíð og ofuroxíð

Peroxíð og ofuroxíð eru sterk oxunarefni og gegna mikilvægu hlutverki í efnafræðilegum ferlum. Vetnisperoxíð, H_2O_2, sem framleitt er úr málmperoxíðum, er mikilvægt bleiki- og sótthreinsiefni. Peroxíð og ofuroxíð myndast þegar málmar eða málmoxíð í flokkum 1 og 2 hvarfast við hreint súrefni við háan hita. Natríumperoxíð og peroxíð kalsíums, strontíums og baríums myndast við hitun viðkomandi málms eða málmoxíðs í hreinu súrefni:

$$2Na(s) + O_2(g) \xrightarrow{\Delta} Na_2O_2(s)$$

$$2Na_2O(s) + O_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2Na_2O_2(s)$$

$$2\mathrm{SrO}(s)+\mathrm{O_2}(g)\xrightarrow{\Delta}2\,\mathrm{SrO_2}(s)$$

Hægt er að framleiða peroxíð kalíums, rúbidíums og sesíums með því að hita málminn eða oxíð hans í nákvæmlega stýrðu magni af súrefni:

$$2\mathrm{K}(s)+\mathrm{O_2}(g)\rightarrow \mathrm{K_2O_2}(s)\left(2\,\text{mol K per mol}\,\mathrm{O_2}\right)$$

Sé súrefni í umframmagni myndast ofuroxíðin KO_2, RbO_2 og CsO_2. Til dæmis:

$$\mathrm{K}(s)+\mathrm{O_2}(g)\rightarrow \mathrm{KO_2}(s)\left(1\,\text{mol K per mol}\,\mathrm{O_2}\right)$$

Stöðugleiki peroxíða og ofuroxíða alkalímálma eykst eftir því sem stærð katjónarinnar vex.

Hýdroxíð

Hýdroxíð eru efnasambönd sem innihalda OH^- jónina. Hægt er að framleiða þessi efnasambönd með tveimur megingerðum efnahvarfa. Leysanleg málmhýdroxíð má framleiða með hvarfi málms eða málmoxíðs við vatn. Óleysanleg málmhýdroxíð myndast þegar lausn af leysanlegu salti málmsins sameinast lausn sem inniheldur hýdroxíðjónir.

Að beryllíumi og magnesíumi undanskildum hvarfast málmar í flokkum 1 og 2 við vatn og mynda hýdroxíð og vetnisgas. Dæmi um slík efnahvörf eru:

$$2\mathrm{Li}(s)+2\,\mathrm{H_2O}(l)\rightarrow 2\mathrm{LiOH}(aq)+\mathrm{H_2}(g)$$

$$\mathrm{Ca}(s)+2\,\mathrm{H_2O}(l)\rightarrow \mathrm{Ca(OH)_2}(aq)+\mathrm{H_2}(g)$$

Þessi efnahvörf geta þó verið ofsafengin og hættuleg. Því er æskilegra að framleiða leysanleg málmhýdroxíð með hvarfi viðkomandi oxíðs við vatn:

$$\mathrm{Li_2O}(s)+\mathrm{H_2O}(l)\rightarrow 2\mathrm{LiOH}(aq)$$

$$\mathrm{CaO}(s)+\mathrm{H_2O}(l)\rightarrow \mathrm{Ca(OH)_2}(aq)$$

Flest málmoxíð eru basísk anhýdríð. Þetta er augljóst í tilfelli leysanlegra oxíða þar sem þau mynda málmhýdroxíð. Flest önnur málmoxíð eru óleysanleg og mynda ekki hýdroxíð í vatni. Þau teljast þó enn til basískra anhýdríða þar sem þau hvarfast við sýrur.

Hægt er að útbúa óleysanleg hýdroxíð beryllíums, magnesíums og annarra dæmigerðra málma með því að bæta natríumhýdroxíði út í lausn af salti viðkomandi málms. Nettójónajöfnur fyrir efnahvörfin sem fela í sér magnesíumsalt, álsalt og sinksalt eru:

$$\mathrm{Mg^{2+}}(aq)+2\,\mathrm{OH^-}(aq)\rightarrow \mathrm{Mg(OH)_2}(s)$$

$$\mathrm{Al^{3+}}(aq)+3\,\mathrm{OH^-}(aq)\rightarrow \mathrm{Al(OH)_3}(s)$$

$$\mathrm{Zn^{2+}}(aq)+2\,\mathrm{OH^-}(aq)\rightarrow \mathrm{Zn(OH)_2}(s)$$

Forðast verður umframmagn af hýdroxíði þegar hýdroxíð áls, gallíums, sinks og tins(II) eru útbúin, annars leysast hýdroxíðin upp og mynda samsvarandi flókjónir: $Al(OH)_4^-$, $Ga(OH)_4^-$, $Zn(OH)_4^{2-}$, og Sn(OH) 3 – (sjá mynd 18.45). Mikilvægasti þáttur flókjóna í

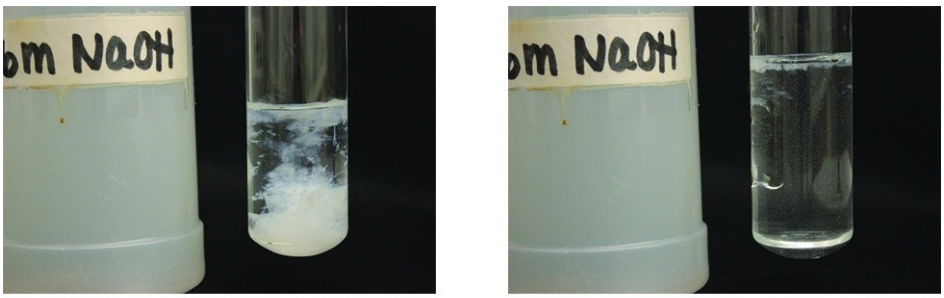
þessum kafla er að þær myndast við Lewis-sýru-basa efnahvarf þar sem málmurinn er Lewis-sýran.

$$Al(OH)_4^-,$$

$$Ga(OH)_4^-,$$

$$Zn(OH)_4^{2-},$$

$$Sn(OH)_3^-$$



(a) (b)

(a) Blöndun lausna af NaOH og $Zn(NO_3)_2$ myndar hvítt botnfall af Zn(OH) 2. (b) Viðbót á umframmagni af NaOH leiðir til þess að botnfallið leysist upp. (framlag: breytt verk eftir Mark Ott)

Iðnaðurinn notar mikið magn af natríumhýdroxíði sem ódýran, sterkan basa. Natríumklóríð er upphafsefnið við framleiðslu á NaOH vegna þess að NaCl er ódýrara upphafsefni en oxíðið. Natríumhýdroxíð er meðal efstu 10 efna sem framleidd eru í Bandaríkjunum, og þessi framleiðsla fór næstum eingöngu fram með rafgreiningu á lausnum af natríumklóríði. Þetta ferli kallast klór-alkalíferlið og er helsta aðferðin við framleiðslu á klóri.

Natríumhýdroxíð er jónaefni og bráðnar án þess að sundrast. Það er mjög leysanlegt í vatni, gefur frá sér mikinn hita og myndar mjög basískar lausnir: 40 grömm af natríumhýdroxíði leysast upp í aðeins 60 grömmum af vatni við 25 °C. Natríumhýdroxíð er notað við framleiðslu á öðrum natríumsamböndum og er notað til að hlutleysa súrar lausnir við framleiðslu á öðrum efnum eins og jarðolíuefnum og fjölliðum.

Hýdroxíð eru notuð til hlutleysingar sýra (eins og sýrubindandi lyfið sem sýnt er á mynd 18.46) og til að útbúa oxíð með varmafræðilegu niðurbroti. Sviflausn af magnesíumhýdroxíði í vatni er sýrubindandi lyfið magnesíumkalk. Vegna þess hve auðvelt er að nálgast það (úr hvarfi vatns við kalsíumoxíð sem búið er til með niðurbroti kalksteins, $CaCO_3$), lágs kostnaðar og virkni, er kalsíumhýdroxíð mikið notað í atvinnuskyni þar sem þörf er á ódýrum, sterkum basa. Efnahvarf hýdroxíða við viðeigandi sýrur er einnig notað til að útbúa sölt.



Kalsíumkarbónat, $CaCO_3$, er hægt að neyta í formi sýrubindandi lyfs til að hlutleysa áhrif sýru í maganum. (framlag: „Midnightcomm“/Wikimedia Commons)

EFNAFRÆÐI Í DAGLEGU LÍFI

Klór-alkalíferlið

Þótt þau séu mjög ólík efnafræðilega er tenging á milli klórs og natríumhýdroxíðs vegna þess að til er mikilvægt rafefnafræðilegt ferli sem framleiðir bæði efnin samtímis. Ferlið, sem þekkt er sem klór-alkalíferlið, nýtir natríumklóríð sem finnst í stórum útfellingum víða um heim. Þetta er rafefnafræðilegt ferli til að oxa klóríðjón í klór og mynda natríumhýdroxíð.

Þegar jafnstraumi er hleypt í gegnum lausn af NaCl færast klóríðjónirnar að jákvæða rafskautinu þar sem oxun í klórgas á sér stað þegar jónin gefur frá sér rafeind til rafskautsins:

$$2\,Cl^-(aq) \rightarrow Cl_2(g) + 2\,e^- \text{ (at the positive electrode)}$$

Rafeindirnar sem myndast ferðast í gegnum ytri rafrásina að neikvæða rafskautinu. Þótt jákvæðu natríumjónirnar færist að þessu neikvæða rafskauti myndast ekki málmkennt natríum vegna þess að of erfitt er að afoxa natríumjónir við þessar aðstæður. (Munið að málmkennt natríum er nógu hvarfgjarnt til að hvarfast við vatn og því myndi það, jafnvel þótt það myndaðist, hvarfast strax við vatn og mynda natríumjónir aftur.) Þess í stað taka vatnssameindir upp rafeindir frá rafskautinu og afoxast þannig að vetnisgas og hýdroxíðjónir myndast:

$$2\,H_2O(l) + 2\,e^- \text{ (from the negative electrode)} \rightarrow H_2(g) + 2\,OH^-(aq)$$

Heildarniðurstaðan er umbreyting vatnslausnar af NaCl í vatnslausn af NaOH, gastegundinni Cl_2 og gastegundinni H_2:

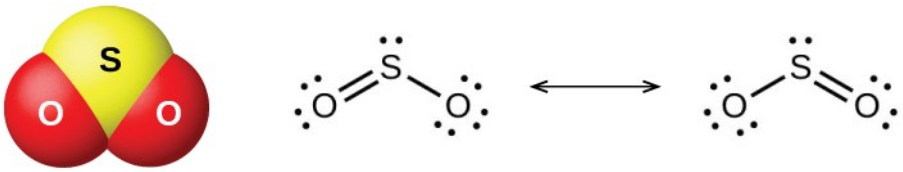
$$2\,Na^{+}(aq) + 2\,Cl^{-}(aq) + 2\,H_2O(l) \xrightarrow{\text{electrolysis}} 2\,Na^{+}(aq) + 2\,OH^{-}(aq) + Cl_2(g) + H_2(g)$$

Súrefnissambönd málmleysingja

Flestir málmleysingjar hvarfast við súrefni og mynda oxíð málmleysingja. Mismunandi oxíð geta myndast eftir því hvaða oxunarstig eru í boði fyrir frumefnið. Flúor sameinast súrefni og myndar flúoríð eins og OF_2, þar sem súrefnið hefur oxunarstigið 2+.

Súrefnissambönd brennisteins

Algengustu oxíð brennisteins eru brennisteinsdíoxíð, SO_2, og brennisteinsþríoxíð, SO_3. Lyktin af brennandi brennisteini kemur frá brennisteinsdíoxíði. Brennisteinsdíoxíð, sem sýnt er á mynd 18.47, finnst í eldfjallagösum og í andrúmsloftinu nálægt iðjuverum sem brenna eldsneyti sem inniheldur brennisteinssambönd.



Mynd 18.47 Þessi mynd sýnir sameindabyggingu (til vinstri) og hermibygging (til hægri) brennisteinsdíoxíðs.

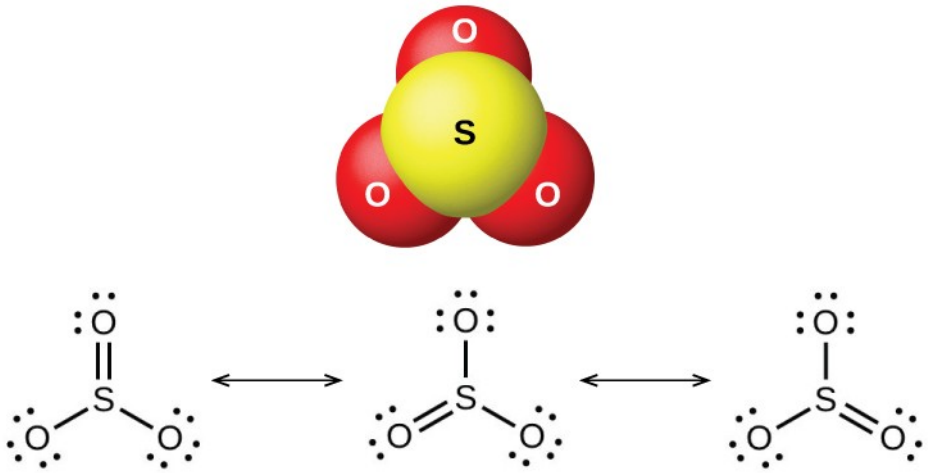
Brennisteinsdíoxíð er framleitt í iðnaði annaðhvort með því að brenna brennistein eða rista súlfíðgrýti eins og ZnS, FeS_2 og Cu_2S í lofti. (Ristun, sem myndar málmoxíðið, er fyrsta skrefið í aðskilnaði margra málma frá grýti þeirra.) Þægileg aðferð til að útbúa brennisteinsdíoxíð á rannsóknarstofu er með því að láta sterka sýru verka á annaðhvort súlfítsölt sem innihalda SO_3^{2-} jónina eða vetnissúlfítsölt sem innihalda HSO_3^{-}. Brennisteinssýrlingur, H_2SO_3, myndast fyrst en brotnar fljótt niður í brennisteinsdíoxíð og vatn. Brennisteinsdíoxíð myndast einnig þegar margir afoxarar hvarfast við heita, óblandaða brennisteinssýru. Brennisteinsþríoxíð myndast hægt þegar brennisteinsdíoxíð og súrefni eru hituð saman og hvarfið er útvermið:

$$SO_3^{2-}$$

$$HSO_3^{-}.$$

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,SO_3(g)\,\Delta H^\circ = -197.8\,\text{kJ}$$

Brennisteinsdíoxíð er gas við stofuhita og SO_2 sameindin er bogin. Brennisteinsþríoxíð bráðnar við 17 °C og sýður við 43 °C. Í gasfasa eru sameindir þess stakar SO_3 einingar (sýndar á mynd 18.48), en í föstu formi er SO_3 til í nokkrum fjölliðaformum.



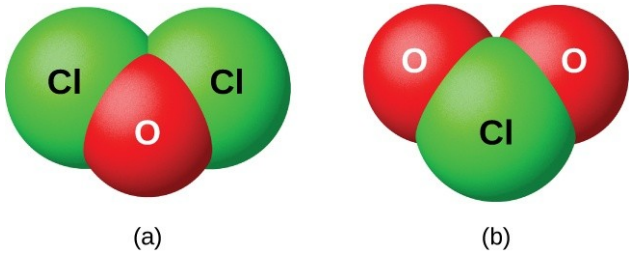
Mynd 18.48 Þessi mynd sýnir byggingu (efst) brennisteinsþríoxíðs í gasfasa og hermibygging þess (neðst).

Brennisteinsoxíðin hvarfast sem Lewis-sýrur við mörg oxíð og hýdroxíð í Lewis-sýru-basahvörfum, þar sem súlfít eða vetnissúlfít, og súlföt eða vetnissúlföt, myndast í sömu röð.

Efnasambönd halógena og súrefnis

Halógenar hvarfast ekki beint við súrefni, en hægt er að framleiða tvíundarefnasambönd súrefnis og halógena með hvörfum halógena við súrefnisinnihaldandi efnasambönd. Súrefnissambönd með klór, bróm og joð eru oxíð vegna þess að súrefni er rafneikvæðara frumefnið í þessum efnasamböndum. Aftur á móti eru flúorsambönd með súrefni flúoríð vegna þess að flúor er rafneikvæðara frumefnið.

Sem flokkur eru oxíðin afar hvarfgjörn og óstöðug, og efnafræði þeirra hefur litla hagnýta þýðingu. Díklóroxíð, formlega kallað díklórmónoxíð, og klórdíoxíð, sem bæði eru sýnd á mynd 18.49, eru einu efnasamböndin sem hafa viðskiptalega þýðingu. Þau eru mikilvæg sem bleikiefni (til notkunar með kvoðu og hveiti) og til vatnshreinsunar.



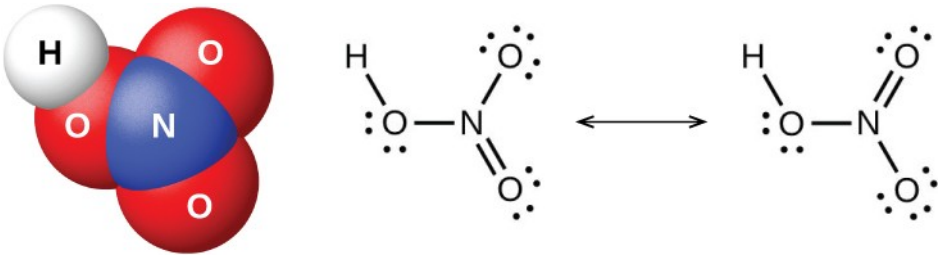
Mynd 18.49 Þessi mynd sýnir byggingar (a) Cl_2O og (b) ClO_2 sameindanna.

Súrefnissýrur málmleysingja og sölt þeirra

Oxíð málmleysingja mynda sýrur þegar þau hvarfast við vatn; þetta eru sýruanhýdríð. Súrefnisanjónirnar sem myndast geta myndað sölt með ýmsum málmjónum.

Súrefnissýrur köfnunarefnis og sölt

Köfnunarefnispentoxíð, N_2O_5, og NO_2 hvarfast við vatn og mynda saltpéturssýru, HNO_3. Gullgerðarmenn þekktu saltpéturssýru (sýnd á mynd 18.50) strax á áttundu öld sem aqua fortis (sem þýðir „sterkt vatn“). Sýran var gagnleg við að skilja gull frá silfri vegna þess að hún leysir upp silfur en ekki gull. Snefilmagn af saltpéturssýru finnst í andrúmsloftinu eftir þrumuveður og sölt hennar eru víða í náttúrunni. Gífurlegar útfellingar af chilesaltpétri, $NaNO_3$, eru í eyðimerkurhéraðinu nálægt landamærum Síle og Perú. Bengalsaltpétur, KNO_3, finnst á Indlandi og í öðrum löndum Austurlanda fjær.



Þessi mynd sýnir sameindabyggingu saltpéturssýru (vinstri), HNO_3, og hermibygging hennar (hægri).

Á rannsóknarstofu er hægt að framleiða saltpéturssýru með því að hita nítratsalt (eins og natríum- eða kalíumnítrat) með óblandaðri brennisteinssýru:

$$NaNO_3(s) + H_2SO_4(l) \xrightarrow{\Delta} NaHSO_4(s) + HNO_3(g)$$

Ostwald-ferlið er iðnaðaraðferðin til að framleiða saltpéturssýru. Þetta ferli felur í sér oxun ammoníaks í köfnunarefnismónoxíð, NO; oxun köfnunarefnismónoxíðs í köfnunarefnisdíoxíð, NO_2; og frekari oxun og vötnun köfnunarefnisdíoxíðs til að mynda saltpéturssýru:

$$4\,NH_3(g) + 5\,O_2(g) \rightarrow 4NO(g) + 6\,H_2O(g)$$

$$2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,NO_2(g)$$

$$3\,NO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow 2\,HNO_3(aq) + NO(g)$$

Or

$$4\,NO_2(g) + O_2(g) + 2\,H_2O(g) \rightarrow 4\,HNO_3(l)$$

Hrein saltpéturssýra er litlaus vökvi. Hún er þó oft gul eða brún á litinn vegna þess að NO_2 myndast þegar sýran brotnar niður. Saltpéturssýra er stöðug í vatnslausn. Lausnir sem innihalda 68% af sýrunni eru fáanlegar á markaði sem óblönduð saltpéturssýra. Hún er bæði sterkur oxari og sterk sýra.

Verkun saltpéturssýru á málm framleiðir sjaldan H_2 (með afoxun H^+) í meira en litlu magni. Þess í stað á sér stað afoxun köfnunarefnis. Myndefnin sem verða til ráðast af styrk sýrunnar, hvarfgirni málmsins og hitastigi. Venjulega myndast blanda af nítrötum, köfnunarefnisoxíðum og ýmsum afoxunarafurðum. Óhvarfgjarnari málmar eins og kopar, silfur og blý afoxa óblandaða saltpéturssýru fyrst og fremst í köfnunarefnisdíoxíð. Hvarf

þynntrar saltpéturssýru við kopar framleiðir NO. Í hverju tilviki kristallast nítratsölt málmanna við uppgufun lausnanna sem myndast.

Málmleysingjar, eins og brennisteinn, kolefni, joð og fosfór, oxast af óblandaðri saltpéturssýru í oxíð sín eða súrefnissýrur, með myndun NO_2:

$$S(s) + 6\,HNO_3(aq) \rightarrow H_2SO_4(aq) + 6\,NO_2(g) + 2\,H_2O(l)$$

$$C(s) + 4\,HNO_3(aq) \rightarrow CO_2(g) + 4\,NO_2(g) + 2\,H_2O(l)$$

Saltpéturssýra oxar mörg efnasambönd. Til dæmis oxar óblönduð saltpéturssýra saltsýru auðveldlega í klór og klórdíoxíð. Blanda af einum hluta óblandaðrar saltpéturssýru og þremur hlutum óblandaðrar saltsýru (kölluð kóngavatn, aqua regia) hvarfast kröftuglega við málma. Þessi blanda er sérstaklega gagnleg til að leysa upp gull, platínu og aðra málma sem er erfiðara að oxa en vetni. Einfölduð jafna sem sýnir verkun kóngavatns á gull er:

$$Au(s) + 4HCl(aq) + 3\,HNO_3(aq) \rightarrow HAuCl_4(aq) + 3\,NO_2(g) + 3\,H_2O(l)$$

TENGILL Á NÁMSEFNI

Þótt gull sé almennt óhvarfgjarnt getur þú horft á myndband af því hvernig flókin blanda efnasambanda í kóngavatni leysir það upp í lausn.

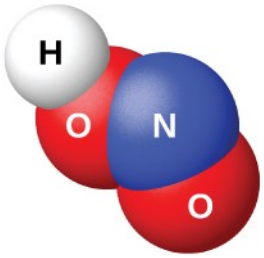
Nítröt, sölt saltpéturssýru, myndast þegar málmar, oxíð, hýdroxíð eða karbónöt hvarfast við saltpéturssýru. Flest nítröt eru leysanleg í vatni. Reyndar er ein helsta notkun saltpéturssýru að útbúa leysanleg málmnítröt.

Saltpéturssýra er mikið notuð á rannsóknastofum og í efnaiðnaði sem sterk sýra og sterkur oxari. Hún er mikilvæg við framleiðslu á sprengiefnum, litarefnum, plasti og lyfjum. Sölt saltpéturssýru (nítröt) eru verðmæt sem áburður. Byssupúður er blanda af kalíumnítrati, brennisteini og viðarkolum.

Hvarf N_2O_3 við vatn gefur ljósblása lausn af saltpéturssýrlingi, HNO_2. Hins vegar er auðveldara að framleiða HNO_2 (sýnt á mynd 18.51) með því að bæta sýru út í lausn af nítríti. Saltpéturssýrlingur er veik sýra og því er nítrítjónin basísk í vatnslausn:

$$NO_2^-(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow HNO_2(aq) + H_2O(l)$$

Saltpéturssýrlingur er mjög óstöðugur og er aðeins til í lausn. Hann sundrast ósamhverft hægt við stofuhita (en hratt við hitun) í saltpéturssýru og köfnunarefnismónoxíð. Saltpéturssýrlingur er virkur oxari gagnvart sterkum afoxurum, en sterkir oxarar oxa hann í saltpéturssýru.



Mynd 18.51 Þessi mynd sýnir sameindabyggingu saltpéturssýrlingssameindar, HNO_2.

Natríumnítrít, $NaNO_2$, er aukaefni í kjötvörum eins og pylsum og áleggi. Nítrítjónin hefur tvö hlutverk. Hún takmarkar vöxt baktería sem geta valdið matareitrun og hún lengir þann tíma sem kjötið heldur rauða litnum sínum. Viðbót natríumnítríts í kjötvörur er umdeild vegna þess að saltpéturssýrlingur hvarfast við ákveðin lífræn efnasambönd og myndar flokk efnasambanda sem kallast nítrósamín. Nítrósamín valda krabbameini í tilraunadýrum. Þetta hefur orðið til þess að Matvæla- og lyfjaeftirlit Bandaríkjanna (FDA) hefur takmarkað magn $NaNO_2$ í matvælum.

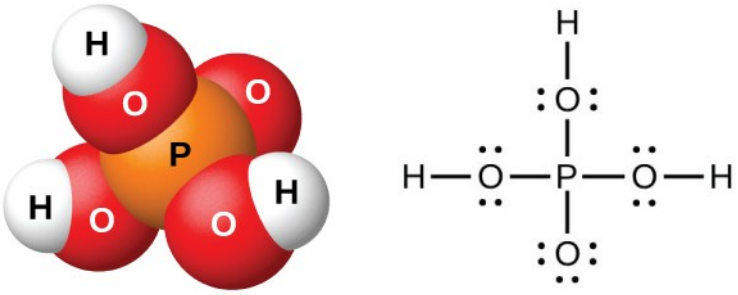
Nítrít eru mun stöðugri en sýran, en nítrít geta, rétt eins og nítröt, sprungið. Nítrít eru einnig, líkt og nítröt, leysanleg í vatni ($AgNO_2$ er aðeins torleyst).

Súrefnissýrur og sölt fosfórs

Hrein ortófosfórsýra, H_3PO_4 (sýnd á mynd 18.52), myndar litlausa, raksækna kristalla sem bráðna við 42 °C. Almennt heiti þessa efnasambands er fosfórsýra og hún er fáanleg á markaði sem seigfljótandi 82% lausn sem kallast sírópskennd fosfórsýra. Ein notkun fosfórsýru er sem aukaefni í mörgum gosdrykkjum.

Ein iðnaðaraðferð til að framleiða ortófosfórsýru er að láta kalsíumfosfatberg hvarfast við óblandaða brennisteinssýru:

$$Ca_3(PO_4)_2(s) + 3\,H_2SO_4(aq) \rightarrow 2\,H_3PO_4(aq) + 3\,CaSO_4(s)$$



Ortófosfórsýra, H_3PO_4, er litlaus þegar hún er hrein og hefur þessa sameindabyggingu (til vinstri) og Lewis-byggingu (til hægri).

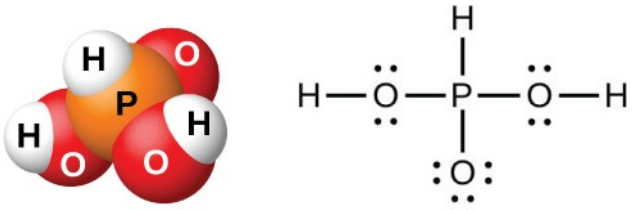
Þynning afurðanna með vatni, ásamt síun til að fjarlægja kalsíumsúlfat, gefur þunna sýrulausn sem er menguð af kalsíumtvívetnisfosfati, $Ca(H_2PO_4)_2$, og öðrum efnasamböndum sem tengjast kalsíumfosfatbergi. Hægt er að framleiða hreina ortófosfórsýru með því að leysa P_4O_{10} upp í vatni.

Verkun vatns á P_4O_6, PCl_3, PBr_3 eða PI_3 myndar fosfórsýrling, H_3PO_3 (sýnt á mynd 18.53). Besta aðferðin til að framleiða hreinan fosfórsýrling er með vatnsrofi á fosfórþríklóríði:

$$PCl_3(l) + 3\,H_2O(l) \rightarrow H_3PO_3(aq) + 3HCl(g)$$

Við hitun lausnarinnar sem myndast losnar vetnisklóríð og vatn gufar upp. Þegar nægilegt vatn hefur gufað upp birtast hvítir kristallar af fosfórsýrlingi við kælingu. Kristallarnir eru raksæknir, mjög leysanlegir í vatni og lykta líkt og hvítlaukur. Fasta efnið bráðnar við 70.1 °C og brotnar niður við um það bil 200 °C með ósamhverfuhvörfum í fosfín og ortófosfórsýru:

$$4\,H_3PO_3(l) \rightarrow PH_3(g) + 3\,H_3PO_4(l)$$



Í sameind fosfórsýrlings, H_3PO_3, eru aðeins þær tvær vetnisfrumeindir sem tengjast súrefnisfrumeind eru súrar.

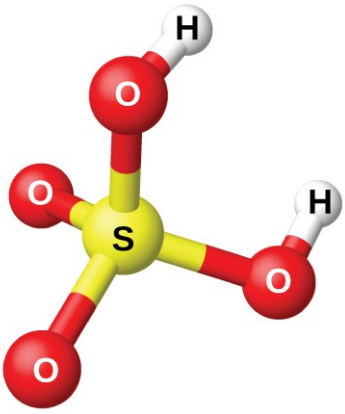
Fosfórsýrlingur myndar aðeins tvær raðir salta, sem innihalda tvívetnisfosfítjónina, $H_2PO_3^-$, eða vetnisfosfítjónina, HPO_3^{2-}. Ekki er hægt að skipta út þriðju vetnisfrumeindinni þar sem hún er ekki mjög súr, enda er ekki auðvelt að jóna P-H tengið.

$$H_2PO_3^-,$$

$$HPO_3^{2-},$$

Súrefnissýrur og sölt brennisteins

Framleiðsla brennisteinssýru, H_2SO_4 (sýnd á mynd 18.54), hefst með oxun brennisteins í brennisteinsþríoxíð og síðan er þríoxíðinu breytt í brennisteinssýru. Hrein brennisteinssýra er litlaus, olíukenndur vökvi sem frýs við 10,5 °C. Hún rýkur við hitun vegna þess að sýran brotnar niður í vatn og brennisteinsþríoxíð. Hitunarferlið veldur meira tapi á brennisteinsþríoxíði en vatni, þar til styrk upp á 98,33% sýru er náð. Sýra með þessum styrk sýður við 338 °C án frekari breytinga á styrk (lausn með fast suðumark) og er seld sem þétt H_2SO_4. Magn brennisteinssýru sem notað er í iðnaði er meira en nokkurs annars framleidds efnasambands.



Mynd 18.54 Brennisteinssýra hefur fjórflötungslaga sameindabyggingu.

Hin mikla sækni óþynntrar brennisteinssýru í vatn gerir hana að góðu þurrkefni. Hægt er að þurrka gös og ósamblandanlega vökva sem hvarfast ekki við sýruna með því að láta þau fara í gegnum hana.

Brennisteinssýra er sterk tvíróta sýra sem jónast í tveimur þrepum. Í vatnslausn er fyrsta þrepið nánast fullkomið. Seinni jónunin er ekki nærri því jafn fullkomin og HSO_4^- er miðlungi sterk sýra (um 25% jónuð í lausn af HSO_4^- salti: $K_a = 1{,}2 \times 10^{-2}$).

$$HSO_4^-$$

$$HSO_4^-$$

$$\times$$

Þar sem brennisteinssýra er tvíróta sýra myndar hún bæði súlföt, eins og Na_2SO_4, og vetnissúlföt, eins og $NaHSO_4$. Flest súlföt eru leysanleg í vatni; þó eru súlföt baríums, strontíums, kalsíums og blýs aðeins torleysanleg í vatni.

Meðal mikilvægra súlfata eru $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ og beiskt salt, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Þar sem HSO_4^- jónin er sýra sýna vetnissúlföt, svo sem $NaHSO_4$, súra hegðun, og þetta efnasamband er aðalinnihaldsefni í sumum heimilishreinsiefnum.HSO_4^-

Heit, þétt brennisteinssýra er oxari. Eftir styrk hennar, hitastigi og styrk afoxarans oxar brennisteinssýra mörg efnasambönd og afoxast sjálf í ferlinu í SO_2, HSO_3^-, SO_3^{2-}, S, H_2S, eða S^{2-}.

$$HSO_3^-,$$

$$SO_3^{2-},$$

Brennisteinsdíoxíð leysist upp í vatni og myndar lausn af brennisteinssýrlingi, eins og við er að búast af oxíði málmleysingja. Brennisteinssýrlingur er óstöðugur og ekki er hægt að einangra vatnsfrítt H_2SO_3. Ef lausn af brennisteinssýrlingi er hituð losnar brennisteinsdíoxíðið. Líkt og aðrar tvíróteindasýrur jónast brennisteinssýrlingur í tveimur skrefum: Vetnissúlfítjónin, HSO_3^-, og súlfítjónin, SO_3^{2-}, myndast. Brennisteinssýrlingur er

miðlungi sterk sýra. Jónun er um 25% á fyrsta stigi, en hún er mun minni á því síðara (K_{a1} = $1{,}2 \times 10^{-2}$ og $K_{a2} = 6{,}2 \times 10^{-8}$).

$$HSO_3^-,$$

$$SO_3^{2-},$$

$$\times$$

$$\times$$

Til að útbúa föst súlfít- og vetnissúlfítsölt þarf að bæta hlutfallslegu magni af basa við lausn af brennisteinssýrlingi og láta síðan vatnið gufa upp. Þessi sölt myndast einnig við hvarf SO_2 við oxíð og hýdroxíð. Við hitun á föstu natríumvetnissúlfíti myndast natríumsúlfít, brennisteinsdíoxíð og vatn:

$$2\,NaHSO_3(s) \xrightarrow{\Delta} Na_2SO_3(s) + SO_2(g) + H_2O(l)$$

Sterkir oxarar geta oxað brennisteinssýrling. Súrefni í andrúmsloftinu oxar hann hægt í hina stöðugri brennisteinssýru:

$$2\,H_2SO_3(aq) + O_2(g) + 2\,H_2O(l) \xrightarrow{\Delta} 2\,H_3O^+(aq) + 2\,HSO_4^-(aq)$$

Súlfítlausnir eru einnig mjög viðkvæmar fyrir oxun í andrúmslofti og mynda þá súlföt. Því innihalda súlfítlausnir alltaf súlföt eftir að hafa komist í snertingu við loft.

Súrefnissýrur halógena og sölt þeirra

Efnasamböndin HXO, HXO_2, HXO_3 og HXO 4, þar sem X stendur fyrir Cl, Br eða I, eru undirhalógen-, halógen-, halógenat- og perhalógensýrur, í þessari röð. Styrkur þessara sýra eykst frá undirhalógensýrum, sem eru mjög veikar sýrur, til perhalógensýra, sem eru mjög sterkar. Tafla 18.2 sýnir þekktar sýrur og, þar sem þau eru þekkt, eru pK_a gildi þeirra gefin í svigum.

Súrefnissýrur halógena

Tafla 18.2

Heiti	Flúor	Klór	Bróm	Joð
undirhalógensýra	HOF	HOCl (7.5)	HOBr (8.7)	HOI (11)
halógensýrlingur		$HClO_2$ (2.0)		
halógensýra		$HClO_3$	$HBrO_3$	HIO_3 (0.8)
perhalógensýra		$HClO_4$	$HBrO_4$	HIO_4 (1.6)
paraperhalógensýra				H_5IO_6 (1.6)

Eina þekkta súrefnissýra flúors er hin mjög óstöðuga undirflúorsýra, HOF, sem framleidd er með hvarfi flúorgass við ís:

$$F_2(g) + H_2O(s) \rightarrow HOF(g) + HF(g)$$

Efnasambandið er mjög óstöðugt og brotnar niður ofan við −40 °C. Þetta efnasamband jónast ekki í vatni og engin þekkt sölt eru til. Það er óvíst hvort nafnið undirflúorsýra sé yfirleitt viðeigandi fyrir HOF; viðeigandi nafn gæti verið vetnisundirflúorít.

Hvörf klórs og bróms við vatn eru hliðstæð hvarfi flúors við ís, en þessi hvörf ganga ekki til fulls og afleiðingin er blanda af halógeninu og viðkomandi undirhalógensýrum og vetnishalíðsýrum. Að HOF undanskildu eru undirhalógensýrurnar aðeins til í lausn. Undirhalógensýrurnar eru allar mjög veikar sýrur; þó er HClO sterkari sýra en HOBr, sem aftur á móti er sterkari en HOI.

Viðbót basa við lausnir undirhalógensýra myndar lausnir af söltum sem innihalda basísku undirhalítjónirnar, OX^-. Hægt er að einangra þessi sölt sem föst efni. Öll undirhalít eru óstöðug gagnvart afhverfingu í lausn, en hvarfið er hægt fyrir undirklórít. Undirbrómít og undirjoðít afhverfast hratt, jafnvel í kulda:

$$3\,XO^-(aq) \rightarrow 2\,X^-(aq) + XO_3^-(aq)$$

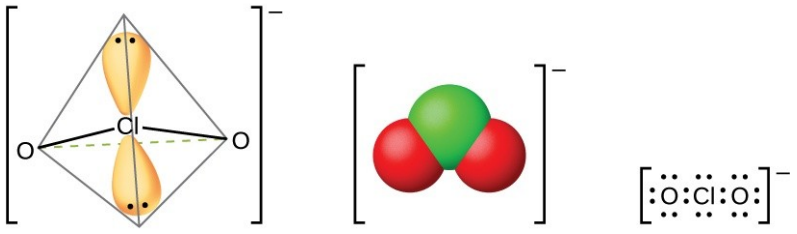
Natríumundirklórít er ódýrt bleikiefni (Clorox) og sótthreinsiefni. Framleiðsla þess á markaði felur í sér rafgreiningu á köldum, þunnum vatnslausnum af natríumklóríði við aðstæður þar sem klórið og hýdroxíðjónin sem myndast geta hvarfast. Heildarhvarfið er:

$$Cl^-(aq) + H_2O(l) \xrightarrow{\text{electrical energy}} ClO^-(aq) + H_2(g)$$

Eina halógensýran sem er með vissu þekkt er klórsýrlingur, $HClO_2$, sem fæst með hvarfi baríumklóríts við þunna brennisteinssýru:

$$Ba(ClO_2)_2(aq) + H_2SO_4(aq) \rightarrow BaSO_4(s) + 2\,HClO_2(aq)$$

Þegar óleysanlega baríumsúlfatið er síað frá verður eftir lausn af $HClO_2$. Klórsýrlingur er ekki stöðugur; hann brotnar hægt niður í lausn og myndar klórdíoxíð, saltsýru og vatn. Klórsýrlingur hvarfast við basa og myndar sölt sem innihalda klórítjónina (sýnd á mynd 18.55). Natríumklórít er mikið notað við bleikingu á pappír vegna þess að það er sterkt oxunarefni og skemmir ekki pappírinn.

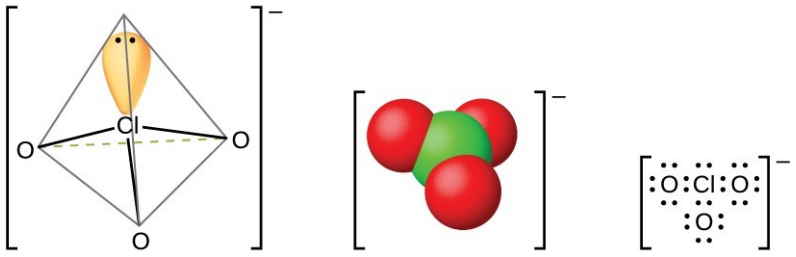


Mynd 18.55 Klórítjónir, ClO_2^-, myndast þegar klórsýrlingur hvarfast við basa.ClO_2^-,

Klórsýra, $HClO_3$, og brómsýra, $HBrO_3$, eru aðeins stöðugar í lausn. Hvarf joðs við rammsterka saltpéturssýru myndar stöðuga hvíta joðsýru, HIO_3:

$$I_2(s) + 10\,HNO_3(aq) \rightarrow 2\,HIO_3(s) + 10\,NO_2(g) + 4\,H_2O(l)$$

Hægt er að fá léttari halógensýrurnar úr baríumsöltum þeirra með hvarfi við þunna brennisteinssýru. Hvarfið er hliðstætt því sem notað er til að framleiða klórsýrling. Allar halógensýrurnar eru sterkar sýrur og mjög virk oxunarefni. Sýrurnar hvarfast við basa og mynda sölt sem innihalda klóratjónir (sýnd á mynd 18.56). Önnur framleiðsluaðferð er rafefnafræðileg oxun á heitri lausn málmhalíðs til að mynda viðeigandi málmklóröt. Natríumklórat er illgresiseyðir; kalíumklórat er notað sem oxunarefni.

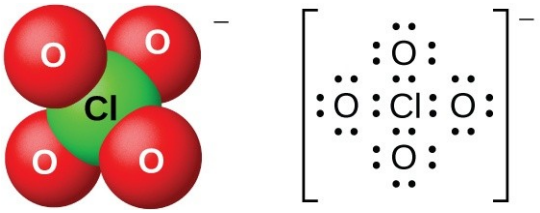


Mynd 18.56 Klóratjónir, ClO_3^-, myndast þegar halógensýrur hvarfast við basa.ClO_3^-,

Perklórsýra, $HClO_4$, myndast þegar perklórat, eins og kalíumperklórat, er meðhöndlað með brennisteinssýru við lækkaðan þrýsting. Hægt er að eima $HClO_4$ úr blöndunni:

$$KClO_4(s) + H_2SO_4(aq) \rightarrow HClO_4(g) + KHSO_4(s)$$

Þunnar vatnslausnir af perklórsýru eru nokkuð hitastöðugar, en lausnir með styrk yfir 60% eru óstöðugar og hættulegar. Perklórsýra og sölt hennar eru sterk oxunarefni, þar sem hið mjög rafneikvæða klór er stöðugra í lægra oxunarstigi en 7+. Alvarlegar sprengingar hafa orðið við hitun sterkra lausna ásamt efnum sem auðvelt er að oxa. Hins vegar eru hvörf hennar sem oxunarefnis hæg þegar perklórsýran er köld og þunn. Sýran er meðal þeirra allra sterkustu. Flest sölt sem innihalda perklóratjónina (sýnd á mynd 18.57) eru leysanleg. Hægt er að framleiða þau með hvörfum basa við perklórsýru og, í iðnaði, með rafgreiningu á heitum lausnum klóríða þeirra.



Mynd 18.57 Perklóratjónir, ClO_4^-, geta myndast þegar perklórsýra hvarfast við basa eða með rafgreiningu á heitum lausnum klóríða þeirra.ClO_4^-,

Erfitt er að framleiða perbrómatsölt og bestu aðferðirnar til að setja þau saman fela nú í sér oxun brómata í basískri lausn með flúorgasi og í kjölfarið sýringu. Fá eða engin not eru fyrir þessa sýru eða sölt hennar í iðnaði.

Til eru nokkrar mismunandi sýrur sem innihalda joð á oxunarstiginu 7+. Þar á meðal eru metaperjoðsýra, HIO_4, og paraperjoðsýra, H_5IO_6. Þessar sýrur eru sterk oxunarefni og hvarfast við basa til að mynda viðeigandi sölt.

18.10 Útbreiðsla, framleiðsla og eiginleikar brennisteins

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

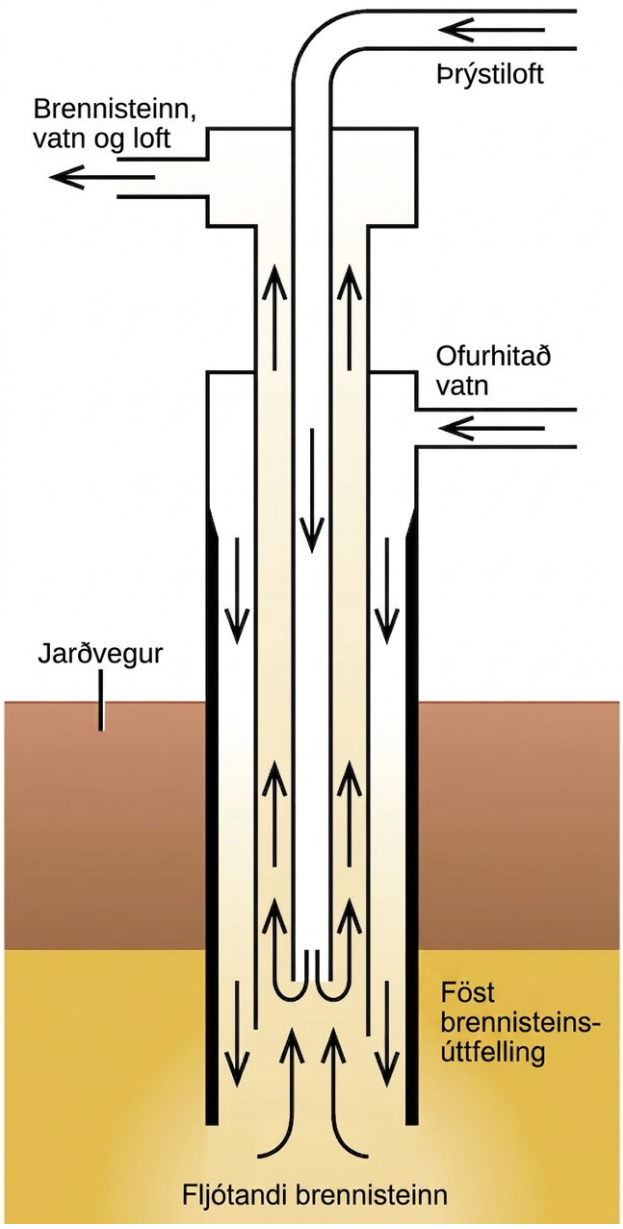
- lýsa eiginleikum, framleiðslu og notkun brennisteins

Brennisteinn finnst í náttúrunni bæði sem frumefni í útfellingum og sem súlfíð járns, sinks, blýs og kopars, auk súlfata natríums, kalsíums, baríums og magnesíums. Brennisteinsvetni er oft í jarðgasi og finnst í mörgum eldfjallagösum, eins og þeim sem sýnd eru á mynd 18.58. Brennisteinn er hluti af mörgum próteinum og er lífsnauðsynlegur.



Mynd 18.58 Eldfjallagös innihalda brennisteinsvetni. (mynd: Daniel Julie/Wikimedia Commons)

Frasch-ferlið, sem sýnt er á mynd 18.59, er mikilvægt við nám frumefnisbrennisteins úr gríðarstórum neðanjarðarútfellingum í Texas og Louisiana. Ofurhituðu vatni (170 °C og 10 atm þrýstingur) er þrýst niður ystu pípuna af þremur sammiðja pípum að neðanjarðarútfellingunni. Heita vatnið bræðir brennisteininn. Innsta pípan leiðir þrýstiloft inn í fljótandi brennisteininn. Loftið þrýstir fljótandi brennisteininum, blönduðum lofti, upp um útstreymispípuna. Þegar blandan er flutt í stór setker skilur fastur brennisteinn sig frá við kólnun. Þessi brennisteinn er 99,5% til 99,9% hreinn og þarf ekki frekari hreinsun fyrir flesta notkun.



Mynd 18.59 Frasch-ferlið er notað til að vinna brennistein úr neðanjarðarútfellingum.

Enn meira magn brennisteins fæst einnig úr brennisteinsvetni sem er endurheimt við hreinsun jarðgass.

Brennisteinn kemur fyrir í nokkrum allótrópískum formum. Stöðuga formið við stofuhita er úr átta atóma hringjum og sameindaformúlan er því S_8. Efnafræðingar nota þó oft S til að einfalda stuðla í efnajöfnum; þeirri venju er fylgt í þessari bók.

Líkt og súrefni, sem tilheyrir einnig flokki 16, sýnir brennisteinn greinilega eiginleika málmleysingja. Hann oxar málma og myndar ýmis tvíefnissúlfíð þar sem brennisteinn hefur neikvætt oxunarstig (2–). Frumefnisbrennisteinn oxar málmleysingja með minni rafdrægni og málmleysingjar með meiri rafdrægni, svo sem súrefni og halógen, oxa hann. Aðrir sterkir oxarar oxa einnig brennistein. Til dæmis oxar þétt saltpéturssýra brennistein í súlfatjón og samhliða myndast köfnunarefnisdíoxíð:

$$S(s) + 6\,HNO_3(aq) \rightarrow 2\,H_3O^+(aq) + SO_4{}^{2-}(aq) + 6\,NO_2(g)$$

Efnafræði brennisteins með oxunarstigið 2– er svipuð efnafræði súrefnis. Ólíkt súrefni myndar brennisteinn þó mörg efnasambönd þar sem hann hefur jákvæð oxunarstig.

18.11 Útbreiðsla, framleiðsla og eiginleikar halógena

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- lýsa framleiðslu, eiginleikum og notkun halógena
- lýsa eiginleikum, framleiðslu og notkun halógensambanda

Frumefnin í flokki 17 eru halógenin: flúor, klór, bróm, joð og astat. Þessi frumefni eru of hvarfgjörn til að finnast óbundin í náttúrunni, en efnasambönd þeirra eru víða dreifð. Klóríð eru algengust; flúoríð, brómíð og joðíð eru sjaldgæfari en þó tiltölulega aðgengileg. Í þessum kafla skoðum við útbreiðslu, framleiðslu og eiginleika halógena. Síðan skoðum við halógensambönd með málmum aðalflokka og að lokum millihalógen. Kaflanum lýkur með nokkrum dæmum um notkun halógena.

Útbreiðsla og framleiðsla

Öll halógen finnast í sjó sem halíðjónir. Styrkur klóríðjónarinnar er 0,54 M; styrkur annarra halíða er minni en 10^{-4} M. Flúoríð finnst einnig í steindum eins og CaF_2, $Ca_5(PO_4)_3F$ og Na_3AlF_6. Klóríð finnst einnig í Miklavatni (Great Salt Lake) og Dauðahafinu og í víðáttumiklum saltlögum sem innihalda NaCl, KCl eða $MgCl_2$. Hluti klórsins í líkamanum er í saltsýru, sem er hluti af magasýru. Brómsambönd finnast í Dauðahafinu og í saltvatni neðanjarðar. Joðsambönd finnast í litlu magni í chilesaltpétri, saltvatni neðanjarðar og þara. Joð er nauðsynlegt fyrir starfsemi skjaldkirtilsins.

Helstu uppsprettur halógena, að joði undanskildu, eru halíðsölt. Hægt er að oxa halíðjónir í óbundnar tvíatóma halógensameindir með ýmsum aðferðum, eftir því hversu auðvelt er að oxa viðkomandi halíðjón. Erfiðast er að oxa flúoríð en auðveldast er að oxa joðíð.

Helsta aðferðin við framleiðslu flúors er rafgreiningaroxun. Algengasta rafgreiningaraðferðin notar bráðna blöndu af kalíumvetnisflúoríði, KHF_2, og vatnsfríu vetnisflúoríði. Rafgreiningin sundrar HF og myndar flúorgas við forskautið og vetni við bakskautið. Halda þarf lofttegundunum tveimur aðskildum til að koma í veg fyrir að þær sameinist aftur með sprengingu og myndi vetnisflúoríð á ný.

Mestur hluti klórs til iðnaðarnota fæst með rafgreiningu klóríðjóna í vatnslausnum natríumklóríðs; þetta er klór-alkalíferlið sem rætt var áður. Klór er einnig afurð rafgreiningarframleiðslu málma á borð við natríum, kalsíum og magnesíum úr bræddum klóríðum þeirra. Einnig er hægt að framleiða klór með efnafræðilegri oxun klóríðjónar í súrri lausn með sterkum oxurum, svo sem mangandíoxíði (MnO_2) eða natríumdíkrómati ($Na_2Cr_2O_7$). Hvarfið við mangandíoxíð er:

$$MnO_2(s) + 2\,Cl^-(aq) + 4\,H_3O^+(aq) \rightarrow Mn^{2+}(aq) + Cl_2(g) + 6\,H_2O(l)$$

Iðnaðarframleiðsla bróms felur í sér oxun brómíðjónar með klóri:

$$2\,Br^-(aq) + Cl_2(g) \rightarrow Br_2(l) + 2\,Cl^-(aq)$$

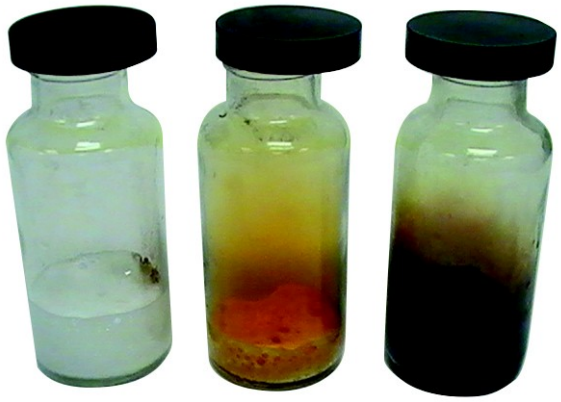
Klór er sterkari oxari en bróm. Þessi aðferð er mikilvæg við framleiðslu á nánast öllu brómi innanlands.

Nokkuð af joði fæst með oxun joðklóríðs, ICl, eða joðsýru, HIO_3. Iðnaðarframleiðsla joðs nýtir afoxun natríumjoðats, $NaIO_3$, sem er óhreinindi í útfellingum chilesaltpéturs, með natríumvetnissúlfíti:

$$2\,IO_3^-(aq) + 5\,HSO_3^-(aq) \rightarrow 3\,HSO_4^-(aq) + 2\,SO_4^{2-}(aq) + H_2O(l) + I_2(s)$$

Eiginleikar halógena

Flúor er daufgul lofttegund, klór er gulgræn lofttegund, bróm er dökkrauðbrúnn vökvi og joð er grásvart, kristallað fast efni. Fljótandi bróm hefur háan gufuþrýsting og rauðleit gufan sést greinilega á mynd 18.60. Joðkristallar hafa einnig greinilegan gufuþrýsting. Þegar þessir kristallar eru hitaðir varlega þurrgufa þeir og mynda fallega, dökkfjólublá gufu.



Mynd 18.60 Klór er daufgulgræn lofttegund (til vinstri), brómgas er dökkappelsínugult (í miðju) og joðgas er fjólublátt (til hægri). Flúor er svo hvarfgjarn að of hættulegt er að meðhöndla hann hér. (ljósmynd: Sahar Atwa)

Bróm leysist aðeins lítillega í vatni, en það blandast í öllum hlutföllum við minna skautaða eða óskautaða leysa, svo sem klóróform, koltetraklóríð og kolefnisdísúlfíð, og myndar lausnir sem eru gular til rauðbrúnar eftir styrk.

Joð leysist í klóróformi, koltetraklóríði, kolefnisdísúlfíði og mörgum kolvetnum og gefur fjólubláar lausnir af I_2-sameindum. Joð leysist aðeins lítillega í vatni og gefur brúnar lausnir. Það leysist nokkuð vel í vatnslausnum joðíða og myndar þar brúnar lausnir. Þessar brúnu lausnir verða til vegna þess að joðsameindir hafa tóm d-gildissvigrúm og geta verkað sem veikar Lewis-sýrur gagnvart joðíðjóninni. Jafnan fyrir afturkræft hvarf joðs (Lewis-sýru) við joðíðjónina (Lewis-basa), þar sem þríjoðíðjón, I_3^-, myndast, er:

$$I_2(s) + I^-(aq) \rightarrow I_3^-(aq)$$

Því auðveldara sem er að oxa halíðjónina, því erfiðara er fyrir halógenið að verka sem oxari. Flúor oxar almennt frumefni upp í hæsta oxunarstig þess, en þyngri halógen gera það ekki alltaf. Til dæmis myndast SF_6 þegar umframmagn flúors hvarfast við brennistein. Klór gefur SCl_2 og bróm gefur S_2Br_2. Joð hvarfast ekki við brennistein.

Flúor er öflugasti oxari þekktra frumefna. Það oxar flest önnur frumefni af sjálfu sér; þess vegna er öfuga hvarfið, oxun flúoríða, mjög erfitt í framkvæmd. Flúor hvarfast beint og myndar tvíefnaflúoríð með öllum frumefnum nema léttari eðalgösunum (He, Ne og Ar). Flúor er svo sterkur oxari að mörg efni kvikna við snertingu við hann. Vatnsdropar fuðra upp í flúor og mynda O_2, OF_2, H_2O_2, O_3 og HF. Viður og asbest kvikna og brenna í flúorgasi. Flestir heitir málmar brenna kröftuglega í flúor. Hins vegar er hægt að meðhöndla flúor í ílátum úr kopar, járni eða nikkeli vegna þess að viðloðandi filma af flúoríðsalti passíverar yfirborð þeirra. Flúor er eina frumefnið sem hvarfast beint við eðalgasið xenon.

Þótt klór sé sterkur oxari er hann minna hvarfgjarn en flúor. Ef klór og vetni er blandað saman í myrkri er hvarfið milli þeirra svo hægt að það er næstum ógreinanlegt. Þegar blandan verður fyrir ljósi hvarfast efnin með sprengingu. Klór er einnig minna hvarfgjarn gagnvart málmum en flúor og oxunarhvörf krefjast venjulega hærra hitastigs. Bráðið natríum kviknar í klór. Klór hvarfast við flesta málmleysingja (C, N_2 og O_2 eru þó áberandi undantekningar) og myndar samgild sameindasambönd. Klór hvarfast almennt við efnasambönd sem innihalda aðeins kolefni og vetni (kolvetni) með álagningu á fjöltengi eða með útskiptihvarfi.

Í köldu vatni gengur klór í ósamhverfuhvarf:

$$\mathrm{Cl_2}(aq) + 2\,\mathrm{H_2O}(l) \rightarrow \mathrm{HOCl}(aq) + \mathrm{H_3O^+}(aq) + \mathrm{Cl^-}(aq)$$

Helmingur klóratómanna oxast í oxunarstigið 1+ (undirklórsýra) en hinn helmingurinn afoxast í oxunarstigið 1− (klóríðjón). Þetta ósamhverfuhvarf gengur ekki til fulls og því er klórvatn jafnvægisblanda klórsameinda, undirklórsýrusameinda, oxóníumjóna og klóríðjóna. Þegar þessi lausn verður fyrir ljósi verður ljósefnafræðilegt niðurbrot:

$$2\mathrm{HOCl}(aq) + 2\,\mathrm{H_2O}(l) \xrightarrow{\text{sunlight}} 2\,\mathrm{H_3O^+}(aq) + 2\,\mathrm{Cl^-}(aq) + \mathrm{O_2}(g)$$

Málmleysinginn klór er rafneikvæðari en öll önnur frumefni nema flúor, súrefni og köfnunarefni. Almennt eru mjög rafneikvæð frumefni góðir oxarar og því mætti búast við að frumefnisklór oxaði öll önnur frumefni nema þessi þrjú og óhvarfgjörn eðalgös. Oxunareiginleiki þess skýrir reyndar helstu notkun þess. Til dæmis er fosfór(V)klóríð, eða fosfórpentaklóríð, mikilvægt milliefni við framleiðslu skordýraeiturs og efnavopna og er framleitt með því að oxa fosfór með klór:

$$\mathrm{P_4}(s) + 10\,\mathrm{Cl_2}(g) \rightarrow 4\,\mathrm{PCl_5}(l)$$

Mikið magn af klór er einnig notað til að oxa, og þar með eyða, lífrænum eða líffræðilegum efnum við vatnshreinsun og bleikingu.

Efnaeiginleikar bróms eru svipaðir eiginleikum klórs, þótt bróm sé veikari oxari og minna hvarfgjarnt en klór.

Joð er minnst hvarfgjarnt halógenanna. Það er veikasti oxarinn og joðíðjónin er sú halíðjón sem auðveldast er að oxa. Joð hvarfast við málma en oft þarf að hita efnin. Það oxar ekki aðrar halíðjónir.

Í samanburði við hin halógenin hvarfast joð aðeins lítillega við vatn. Örlítið magn af joði í vatni hvarfast við blöndu af sterkju og joðíðjónum og myndar djúpbláan lit. Þetta hvarf er mjög næmt próf fyrir joð í vatni.

Halíð málma aðalflokka

Þúsundir salta málma aðalflokka hafa verið framleiddar. Tvíefnahalíð eru mikilvægur undirflokkur salta. Salt er jónaefnasamband úr katjónum og anjónum öðrum en hýdroxíð- eða oxíðjónum. Almennt er hægt að framleiða þessi sölt úr málmunum eða úr oxíðum, hýdroxíðum eða karbónötum. Við sýnum almennar gerðir hvarfa til saltframleiðslu með hvörfum sem notuð eru til að framleiða tvíefnahalíð.

Tvíefnasambönd málms og halógens kallast halíð. Flest tvíefnahalíð eru jónaefni. Kvikasilfur, frumefni í flokki 13 með oxunarstigið 3+, tin(IV) og blý(IV) mynda þó samgild tvíefnahalíð.

Beint hvarf málms og halógens myndar halíð málmsins. Dæmi um slík oxunar-afoxunarhvörf eru:

$$\mathrm{Cd}(s) + \mathrm{Cl_2}(g) \rightarrow \mathrm{CdCl_2}(s)$$

$$2\mathrm{Ga}(l) + 3\,\mathrm{Br_2}(l) \rightarrow 2\,\mathrm{GaBr_3}(s)$$

TENGILL Á NÁMSEFNI

Hvörf alkalímálma við frumefnishalógen eru mjög útvermin og oft mjög kröftug. Við stýrðar aðstæður geta þau verið spennandi sýnitilraunir fyrir upprennandi efnafræðinema. Hægt er að sjá upphaflega upphitun natríumsins, sem fjarlægir húð af natríumhýdroxíði, natríumperoxíði og leifum af jarðolíu og afhjúpar hvarfgjarnt yfirborðið. Hvarfið við klórgas gengur síðan greiðlega fyrir sig.

Ef málmur getur haft tvö oxunarstig getur þurft að stjórna efnahlutföllunum til að fá halíðið með lægra oxunarstigið. Til dæmis krefst framleiðsla tin(II)klóríðs hlutfallsins 1:1 milli Sn og Cl2, en framleiðsla tin(IV)klóríðs krefst hlutfallsins 1:2:

$$\mathrm{Sn}(s) + \mathrm{Cl_2}(g) \rightarrow \mathrm{SnCl_2}(s)$$

$$\mathrm{Sn}(s) + 2\,\mathrm{Cl_2}(g) \rightarrow \mathrm{SnCl_4}(l)$$

Virkir málmar aðalflokka, það er málmar sem auðveldara er að oxa en vetni, hvarfast við vetnishalíð í gasformi og mynda málmhalíð og vetni. Hvarf sinks við vetnisflúoríð er:

$$\mathrm{Zn}(s) + 2\mathrm{HF}(g) \rightarrow \mathrm{ZnF_2}(s) + \mathrm{H_2}(g)$$

Virkir málmar aðalflokka hvarfast einnig við lausnir vetnishalíða og mynda vetni og lausnir samsvarandi halíða. Dæmi um slík hvörf eru:

$$\mathrm{Cd}(s) + 2\mathrm{HBr}(aq) \rightarrow \mathrm{CdBr_2}(aq) + \mathrm{H_2}(g)$$

$$\mathrm{Sn}(s) + 2\mathrm{HI}(aq) \rightarrow \mathrm{SnI_2}(aq) + \mathrm{H_2}(g)$$

Hýdroxíð, karbónöt og sum oxíð hvarfast við lausnir vetnishalíða og mynda lausnir halíðsalta. Hægt er að framleiða fleiri sölt með því að láta þessi hýdroxíð, karbónöt og oxíð hvarfast við vatnslausnir annarra sýra:

$$\mathrm{CaCO_3}(s) + 2\mathrm{HCl}(aq) \rightarrow \mathrm{CaCl_2}(aq) + \mathrm{CO_2}(g) + \mathrm{H_2O}(l)$$

$$\mathrm{TlOH}(aq) + \mathrm{HF}(aq) \rightarrow \mathrm{TlF}(aq) + \mathrm{H_2O}(l)$$

Nokkur halíð og mörg önnur sölt málma aðalflokka eru óleysanleg. Hægt er að framleiða þessi óleysanlegu sölt með tvískiptihvörfum sem verða þegar lausnum leysanlegra salta er blandað saman (sjá mynd 18.61). Tvískiptihvörf eru skoðuð í kaflanum um efnamagnfræði efnahvarfa.



Mynd 18.61 Fast HgI2 myndast þegar lausnum af KI og Hg(NO3)2 er blandað saman. (mynd: Sahar Atwa)

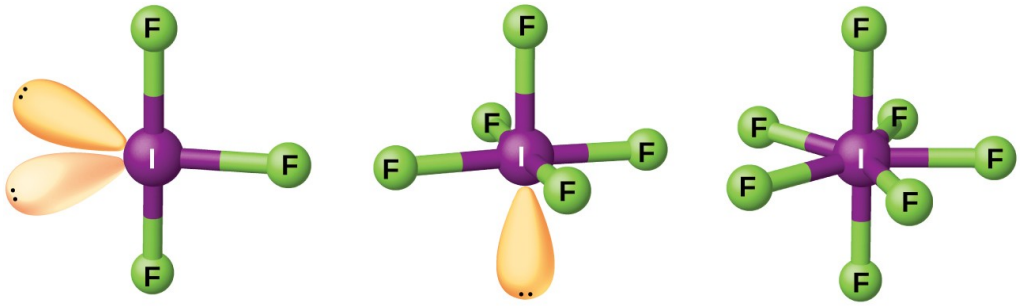
Nokkur halíð finnast í miklu magni í náttúrunni. Hafið og saltvatn neðanjarðar innihalda mörg halíð. Til dæmis er magnesíumklóríð í hafinu uppspretta magnesíumjóna sem notaðar eru við framleiðslu magnesíums. Stórar neðanjarðarútfellingar af natríumklóríði, eins og saltnáman sem sýnd er á mynd 18.62, finnast víða um heim. Þessar útfellingar eru uppspretta natríums og klórs í næstum öllum öðrum efnasamböndum sem innihalda þessi frumefni. Klór-alkalíferlið er eitt dæmi.



Mynd 18.62 Neðanjarðarútfellingar af natríumklóríði finnast víða um heim og eru oft unnar í námum. Hér sést göng í Kłodawa-saltnámunni í Póllandi. (mynd: Jarek Zok)

Millihalógen

Efnasambönd sem myndast úr tveimur eða fleiri mismunandi halógenum kallast millihalógen. Sameindir millihalógena eru úr einu atómi þyngra halógensins sem tengist með eintengjum við oddatölu atóma léttara halógensins. Bygging IF_3, IF_5 og IF_7 er sýnd á mynd 18.63. Formúlur annarra millihalógena, sem hvert um sig myndast við hvarf viðkomandi halógena, eru í töflu 18.3.



Bygging IF_3 er T-laga (vinstri), IF_5 er ferningslaga pýramídi (miðja) og IF_7 er fimmhyrndur tvípýramídi (hægri).

Takið eftir í töflu 18.3 að flúor getur oxað joð upp í hæsta oxunarstig þess, 7+, en bróm og klór, sem erfiðara er að oxa, ná aðeins oxunarstiginu 5+. Oxunarstigið 7+ er hámarkið fyrir halógen. Þar sem smærri halógen raðast um stærra halógen eykst hámarksfjöldi smærri atóma eftir því sem geisli stærra atómsins stækkar. Mörg þessara efnasambanda eru óstöðug

og flest eru mjög hvarfgjörn. Millihalógen hvarfast líkt og halíðin sem samsvara þeim; halógenflúoríð eru til dæmis sterkari oxarar en halógenklóríð.

Jónísk fjölhalíð alkalímálma, svo sem KI_3, $KICl_2$, $KICl_4$, $CsIBr_2$ og $CsBrCl_2$, innihalda anjón úr að minnsta kosti þremur halógenatómum og eru náskyld millihalógenum. Eins og áður kom fram er myndun fjölhalíðanjónarinnar I_3^- ástæða þess að joð leysist í vatnslausnum sem innihalda joðíðjón.I_3^-

Millihalógen

Tafla 18.3

YX	YX_3	YX_5	YX_7
ClF(*g*)	ClF_3(*g*)	ClF_5(*g*)	
BrF(*g*)	BrF_3(*l*)	BrF_5(*l*)	
BrCl(*g*)			
IF(*s*)	IF_3(*s*)	IF_5(*l*)	IF_7(*g*)
ICl(*l*)	ICl_3(*s*)		
IBr(*s*)			

Notkun

Flúoríðjónin og flúorefnasambönd hafa margs konar mikilvæga notkun. Efnasambönd kolefnis, vetnis og flúors eru farin að leysa freon (efnasambönd kolefnis, klórs og flúors) af hólmi sem kælimiðlar. Teflon er fjölliða úr $–CF_2CF_2–$ einingum. Flúoríðjónum er bætt í vatnsveitur og sum tannkrem sem SnF_2 eða NaF til að vinna gegn tannskemmdum. Flúoríð breytir tönnum að hluta úr $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ í $Ca_5(PO_4)_3F$.

Klór er mikilvægt við bleikingu viðarmassa og bómullarefna. Klór hvarfast við vatn og myndar undirklórsýru, sem oxar lituð efni í litlaus efni. Mikið magn klórs er notað við klórun kolvetna, þar sem vetni er skipt út fyrir klór, til að framleiða efnasambönd á borð við koltetraklóríð (CCl_4), klóróform ($CHCl_3$) og etýlklóríð (C_2H_5Cl), auk framleiðslu pólývínýlklóríðs (PVC) og annarra fjölliða. Klór er einnig mikilvægt til að drepa bakteríur í almenningsvatnsveitum.

Bróm er mikilvægt við framleiðslu ákveðinna litarefna og natríum- og kalíumbrómíð eru notuð sem róandi lyf. Ljósnæmt silfurbrómíð var áður hluti af ljósmyndafilmu.

Joð í alkóhóllausn með kalíumjoðíði er sótthreinsandi (joðspritt). Joðíðsölt eru nauðsynleg fyrir eðlilega starfsemi skjaldkirtilsins; joðskortur getur leitt til skjaldkirtilsstækkunar. Joðbætt matarsalt inniheldur 0,023% kalíumjoðíð. Silfurjoðíð nýtist við skýjasáningu til að framkalla rigningu; það var mikilvægt við framleiðslu ljósmyndafilma og joðóform, CHI_3, er sótthreinsandi.

18.12 Útbreiðsla, framleiðsla og eiginleikar eðalgasa

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- lýsa eiginleikum, framleiðslu og notkun eðalgasa

Frumefnin í flokki 18 eru eðalgösin: helíum, neon, argon, krypton, xenon og radon. Þau fengu heitið „eðalgös“ vegna þess að talið var að þau væru hvarftreg, þar sem gildishvolf þeirra eru full. Árið 1962 sýndi dr. Neil Bartlett við University of British Columbia fram á að þessi ályktun var röng.

Þessi frumefni finnast í andrúmsloftinu í litlu magni. Sumt jarðgas inniheldur 1-2% helíum miðað við massa. Helíum er einangrað úr jarðgasi með því að gera þéttanlega efnisþætti að vökva, þannig að aðeins helíum verður eftir sem gas. Bandaríkin búa yfir stærstum hluta heimsbirgða þessa frumefnis til iðnaðarnota.

Suðumörk og bræðslumörk eðalgasa eru afar lág miðað við önnur efni með sambærilegan atóm- eða sameindamassa. Ástæðan er sú að aðeins veikir London-dreifingarkraftar verka milli atómanna og þeir geta aðeins haldið atómunum saman þegar sameindahreyfing er mjög lítil, eins og við mjög lágt hitastig.

Helíum er notað til að fylla blöðrur og loftför, þar sem það brennur ekki og er því öruggara en vetni. Helíum við háan þrýsting hefur ekki deyfandi áhrif eins og köfnunarefni. Þess vegna eru blöndur súrefnis og helíums mikilvægar fyrir kafara sem vinna undir miklum þrýstingi. Með helíum-súrefnisblöndu í stað köfnunarefnis-súrefnisblöndu minnkar hætta á köfunarveiki.

Fljótandi helíum (suðumark 4,2 K) er mikilvægur kælivökvi til að ná því lága hitastigi sem þarf í lághitarannsóknum og það er nauðsynlegt til að ná því hitastigi sem þarf til að framkalla ofurleiðni í hefðbundnum ofurleiðandi efnum sem notuð eru í öflugum seglum og öðrum tækjum. Þessi kæligeta nýtist meðal annars í segulómunartækjum.

Neon er notað í neonljós og skilti. Þegar rafneisti fer í gegnum rör sem inniheldur neon við lágan þrýsting myndast hinn kunnuglegi rauði bjarmi neons. Hægt er að breyta lit ljóssins með því að blanda argoni eða kvikasilfursgufu við neonið eða með því að nota glerör í sérstökum litum.

Argon var gagnlegt við framleiðslu gasfylltra ljósapera, þar sem minni varmaleiðni þess og efnafræðileg tregða gerðu það hentugra en köfnunarefni til að hindra uppgufun wolframþráðarins og lengja líftíma perunnar. Flúrljósarör innihalda oftast blöndu af argoni og kvikasilfursgufu. Argon er þriðja algengasta gastegundin í þurru lofti.

Krypton-xenon-leifturrör eru notuð til að taka háhraðaljósmyndir. Rafafhleðsla í gegnum slíkt rör gefur mjög skært ljós sem varir aðeins í 1/50.000 úr sekúndu. Krypton myndar tvíflúoríð, KrF_2, sem er varmafræðilega óstöðugt við stofuhita. $\frac{1}{50,000}$

Stöðug efnasambönd xenons myndast þegar xenon hvarfast við flúor. Xenontvíflúoríð, XeF_2, myndast þegar umframmagn xenongass er hitað með flúorgasi og síðan kælt. Efnið

myndar litlausa kristalla sem eru stöðugir við stofuhita í þurru andrúmslofti. Xenonfjórflúoríð, XeF_4, og xenonsexflúoríð, XeF_6, eru einnig stöðug við stofuhita.

Þegar XeF_6 hvarfast við vatn myndast lausn af XeO_3 og xenon helst í oxunarstiginu 6+:

$$XeF_6(s) + 3H_2O(l) \rightarrow XeO_3(aq) + 6HF(aq)$$

Þurrt, fast xenonþríoxíð, XeO_3, er afar sprengifimt og getur sprungið af sjálfu sér. Bæði XeF_6 og XeO_3 gangast undir ósamhverfuhvarf í basískri lausn og mynda xenon, súrefni og sölt af perxenatjóninni, XeO_6^{4-}, þar sem xenon nær hæsta oxunarstigi sínu, 8+. XeO_6^{4-},

Radon virðist mynda RnF_2; vísbendingar um þetta efnasamband fást með geislaefnafræðilegum sporefnaaðferðum.

Óstöðug efnasambönd argons myndast við lágt hitastig, en stöðug efnasambönd helíums og neons eru ekki þekkt.

Lykilhugtök

sýruanhýdríð
efnasamband sem hvarfast við vatn og myndar sýru eða súra lausn

jarðalkalímálmur
málmur í flokki 2 í lotukerfinu (beryllíum, magnesíum, kalsíum, strontíum, baríum og radíum); hvarfgjarn, tvígildur málmur sem myndar basísk oxíð

allótróp
eitt af tveimur eða fleiri formum sama frumefnis í sama ham, en með ólíka efnafræðilega byggingu

myndlaust efni
fast efni, svo sem gler, sem hefur ekki reglubundna, endurtekna einingu í þrívíðri byggingu sinni; fast efni en ekki kristall

basaanhýdríð
málmoxíð sem hegðar sér sem basi gagnvart sýrum

vetniskarbónatjón
HCO_3^- jón; einnig nefnd bíkarbónatjónHCO_3^-

bismút
þyngsta frumefnið í flokki 15; málmur sem er minna hvarfgjarn en aðrir málmar aðalflokka

bórat
efnasamband sem inniheldur bór-súrefnistengi, oft með klösum eða keðjum í efnafræðilegri byggingu sinni

karbónat
salt karbónatjónarinnar, CO_3^{2-}; myndast oft við hvarf koltvíoxíðs við basaCO_3^{2-};

efnafræðileg afoxun
aðferð til að framleiða málm aðalflokka með afoxara

klór-alkalíferlið
rafgreiningarferli til framleiðslu á klóri og natríumhýdroxíði

ósamhverfuhvarf
efnahvarf þar sem sama hvarfefnið afoxast og oxast samtímis; það er bæði afoxari og oxari

Downs-sella
rafefnasella sem notuð er til iðnaðarframleiðslu á natríummálmi og klóri úr bráðnu natríumklóríði

Frasch-ferlið
aðferð sem er mikilvæg við nám frumefnisbrennisteins úr stórum neðanjarðarútfellingum

Haber-ferlið
helsta iðnaðarferlið til að framleiða ammoníak úr köfnunarefni og vetni; notar járnhvata, háan hita og háan þrýsting

halíð
efnasamband sem inniheldur anjón frumefnis í flokki 17 með oxunarstigið 1−, svo sem flúoríð (F^-), klóríð (Cl^-), brómíð (Br^-) eða joðíð (I^-)

Hall-Héroult-sella
rafgreiningarbúnaður sem notaður er til að einangra hreinan álmálm úr lausn áloxíðs í bráðnu krýólíti

vetniskarbónat
salt kolsýru, H_2CO_3, sem inniheldur HCO_3^-; sýrukarbónat, einnig kallað bíkarbónat (HCO_3^-)

vetnishalíð
tvíefnasamband vetnis og halógens: HF, HCl, HBr eða HI

vetnissúlfat
HSO_4^- ion

vetnissúlfít
HSO_3^- ion

vetnun
viðbót vetnis (H_2) til að afoxa efnasamband

hýdroxíð
efnasamband málms við hýdroxíðjónina OH^- eða við hópinn −OH

millihalógen
efnasamband sem myndast úr tveimur eða fleiri mismunandi halógenum

málmur aðalflokka
málmfrumefni í flokkum 1, 2, 12, 13, 14, 15 eða 16 sem myndar jónaefnasambönd með því að gefa frá sér rafeindir úr ystu s- eða p-svigrúmum

hálfmálmur
frumefni með eiginleika á milli eiginleika málma og málmleysingja; slík frumefni eru oft hálfleiðarar

nítrat
NO_3^- NO3⁻ jón; salt saltpéturssýru

köfnunarefnisbinding
myndun köfnunarefnissambanda úr sameindaköfnunarefni

Ostwald-ferlið
iðnaðarferli sem breytir ammoníaki í saltpéturssýru

oxíð
tvíefnasamband súrefnis við annað frumefni eða hóp; inniheldur venjulega O^{2-} O2⁻ jónir eða hópinn –O– eða =O

óson
allótróp súrefnis, O3

passívering
myndun verndandi, óhvarfgjarnrar filmu úr oxíði eða öðru efnasambandi á málmi; þegar filman er fjarlægð sýnir málmurinn eðlilega efnahvarfgirni sína

peroxíð
sameind með tvö samtengd súrefnisatóm eða efnasamband sem inniheldur peroxíðjónina, O_2^{2-} O2 2−

ljóstillífun
ferli þar sem ljósorka knýr hvarf vatns og koltvíoxíðs til að mynda kolhýdröt og súrefni; þannig geta ljóstillífandi lífverur geymt orku

Pidgeon-ferlið
efnafræðilegt afoxunarferli til að framleiða magnesíum með varmahvarfi magnesíumoxíðs við kísil

fjölbrigði
breytileiki í kristalbyggingu sem leiðir til ólíkra eðliseiginleika sama efnasambands

aðalflokkaefni
frumefni þar sem s- og p-svigrúm eru að fyllast

málmur aðalflokka
málmur meðal aðalflokkaefna

silíkat
efnasamband sem inniheldur kísil-súrefnistengi, þar sem silíkatfjórflötungar tengjast í hringi, lög eða þrívíð net eftir öðrum frumefnum í efnasambandinu

súlfat
SO_4^{2-} ion

súlfít
SO_3^{2-} ion

ofuroxíð
oxíð sem inniheldur ofuroxíðjónina, $O_2^{-}O_2^{-}$

Samantekt

18.1 Lotubundnir eiginleikar

Þessi kafli fjallar um lotubundna eiginleika aðalflokkaefna. Þetta eru frumefnin þar sem rafeindir raðast í s- og p-svigrúm. Aðalflokkaefni eru í flokkum 1, 2 og 12-18. Þessi frumefni skiptast í málma aðalflokka, hálfmálma og málmleysingja. Alkalímálmar (flokkur 1) eru mjög hvarfgjarnir, mynda auðveldlega jónir með hleðsluna 1+ og jónaefnasambönd sem eru yfirleitt vatnsleysanleg, og hvarfast kröftuglega við vatn og mynda vetnisgas og basíska lausn. Hg_2^{2+}).

18.2 Útbreiðsla og framleiðsla málma aðalflokka

Vegna hvarfgirni þeirra þarf að framleiða málma aðalflokka á hreinu formi með afoxun úr náttúrulegum efnasamböndum. Rafgreining er mikilvæg við framleiðslu natríums, kalíums og áls. Efnafræðileg afoxun er helsta aðferðin til að einangra magnesíum, sink og tin. Svipaðar aðferðir eru mikilvægar fyrir aðra málma aðalflokka.

18.3 Bygging og almennir eiginleikar hálfmálma

Frumefnin bór, kísill, germaníum, arsen, antímon og tellúr skilja að málma og málmleysingja í lotukerfinu. Þessi frumefni, sem kallast hálfmálmar, sýna eiginleika sem eru dæmigerðir fyrir bæði málma og málmleysingja. Bygging þessara frumefna er um margt lík byggingu málmleysingja, en frumefnin eru hálfleiðarar.

18.4 Bygging og almennir eiginleikar málmleysingja

Málmleysingjar hafa byggingu sem er mjög frábrugðin byggingu málma, fyrst og fremst vegna þess að þeir hafa meiri rafneikvæðni og rafeindir sem eru bundnari einstökum atómum. Flest oxíð málmleysingja eru sýruanhýdríð, sem þýðir að þau hvarfast við vatn og mynda súrar lausnir. Sameindabygging er algeng hjá flestum málmleysingjum og nokkrir þeirra eiga sér marga fjölgervinga með mismunandi eðliseiginleika.

18.5 Útbreiðsla, framleiðsla og efnasambönd vetnis

Vetni er algengasta frumefni alheimsins og efnafræði þess er sannarlega einstök. Þótt það hafi nokkra hvarfgirni sem svipar til alkalímálma, hefur vetni marga sömu efnaeiginleika og málmleysingi með tiltölulega lága rafneikvæðni. Það myndar jónísk hýdríð með hvarfgjörnum málmum, samgild efnasambönd þar sem það hefur oxunarstigið 1− með minna rafneikvæðum frumefnum, og samgild efnasambönd þar sem það hefur oxunarstigið 1+ með meira rafneikvæðum málmleysingjum. Það hvarfast með sprengingu við súrefni, flúor og klór, síður við bróm og mun síður við joð, brennistein og köfnunarefni. Vetni afoxar oxíð málma sem hafa lægri afoxunarmætti en króm og myndar málminn og vatn. Öll vetnishalíð eru súr þegar þau eru leyst upp í vatni.

18.6 Útbreiðsla, framleiðsla og eiginleikar karbónata

Algengasta aðferðin við framleiðslu karbónata alkalí- og jarðalkalímálma er hvarf oxíðs eða hýdroxíðs við koltvíoxíð. Önnur karbónöt myndast við útfellingu. Málmkarbónöt eða vetniskarbónöt, svo sem kalksteinn ($CaCO_3$), sýrubindandi lyfið Tums ($CaCO_3$) og matarsódi ($NaHCO_3$), eru algeng dæmi. Karbónöt og vetniskarbónöt sundrast í návist sýra og flest sundrast við hitun.

18.7 Útbreiðsla, framleiðsla og eiginleikar köfnunarefnis

Köfnunarefni hefur oxunarstig sem spanna frá 3− til 5+. Vegna þess hve $N \equiv N$ þrítengið er stöðugt þarf mikla orku til að mynda efnasambönd úr sameindum köfnunarefnis. Hvarfgjarnir málmar á borð við alkalímálma og jarðalkalímálma geta afoxað köfnunarefni og myndað málmnítríð. Köfnunarefnisoxíð og köfnunarefnisvetni eru einnig mikilvæg efni.

18.8 Útbreiðsla, framleiðsla og eiginleikar fosfórs

Fosfór (flokkur 15) sýnir gjarnan oxunarstigið 3− með hvarfgjörnum málmum og 3+ og 5+ með rafneikvæðari málmleysingjum. Halógen og súrefni oxa fosfór. Oxíðin eru fosfór(V)oxíð, P_4O_{10}, og fosfór(III)oxíð, P_4O_6. Tvær algengar aðferðir við framleiðslu ortófosfórsýru, H_3PO_4, eru annars vegar hvarf fosfats við brennisteinssýru og hins vegar hvarf vatns við fosfór(V)oxíð. Ortófosfórsýra er þríróteindasýra sem myndar þrjár raðir salta.

18.9 Útbreiðsla, framleiðsla og efnasambönd súrefnis

Súrefni er eitt hvarfgjarnasta frumefnið. Þessi hvarfgirni, ásamt því hve algengt það er, gerir efnafræði súrefnis mjög fjölbreytta og vel þekkta.

Efnasambönd málma aðalflokka við súrefni skiptast í þrjá flokka: (1) oxíð, (2) peroxíð og ofuroxíð, og (3) hýdroxíð. Algengasta aðferðin við framleiðslu oxíða er að hita samsvarandi hýdroxíð, nítröt eða karbónöt. Hitun málms eða málmoxíðs í súrefni getur leitt til myndunar peroxíða og ofuroxíða. Leysanleg oxíð leysast upp í vatni og mynda hýdroxíðlausnir. Flest málmoxíð eru basísk anhýdríð og hvarfast við sýrur. Hýdroxíð málma aðalflokka hvarfast við sýrur í sýru-basa hvörfum og mynda sölt og vatn. Hýdroxíðin hafa margs konar notagildi í iðnaði.

Allir málmleysingjar að flúori undanskildu mynda mörg oxíð. Nánast öll oxíð málmleysingja eru sýruanhýdríð. Sýrustig súrefnissýra krefst þess að vetnisatómin tengist súrefnisatómunum í sameindinni fremur en hinu málmleysingjaatóminu. Almennt eykst styrkur súrefnissýrunnar með fjölda súrefnisatóma sem tengjast málmleysingjaatóminu en ekki vetni.

18.10 Útbreiðsla, framleiðsla og eiginleikar brennisteins

Brennisteinn (flokkur 16) hvarfast við næstum alla málma og myndar auðveldlega súlfíðjónina, S^{2-}, þar sem hann hefur oxunarstigið 2−. Brennisteinn hvarfast við flesta málmleysingja.

18.11 Útbreiðsla, framleiðsla og eiginleikar halógena

Halógen mynda halíð með frumefnum sem hafa minni rafneikvæðni. Halíð málma eru ýmist jónísk eða samgild, en halíð málmleysingja eru samgild. Millihalógen myndast þegar tvö eða fleiri ólík halógen sameinast.

Allir málmar aðalflokka hvarfast beint við frumefnishalógen eða við lausnir halógenvetnissýra (HF, HCl, HBr og HI) og mynda halíð málma aðalflokka. Aðrar rannsóknastofuaðferðir fela í sér að bæta vatnslausnum halógenvetnissýra við efnasambönd sem innihalda basískar anjónir, svo sem hýdroxíð, oxíð eða karbónöt.

18.12 Útbreiðsla, framleiðsla og eiginleikar eðalgasa

Helsti eiginleiki eðalgasa (flokkur 18) er hvarftregða þeirra. Þau finnast í lágum styrk í andrúmsloftinu. Þau eru notuð sem hlífðargös, í neonskilti og sem kælimiðlar. Þrjú þyngstu eðalgösin hvarfast við flúor og mynda flúoríð. Xenonflúoríð eru best rannsökuðu upphafsefnin fyrir nokkur önnur eðalgasefnasambönd.

Æfingar

18.1 Lotubundnir eiginleikar

1. Hvernig eru alkalímálmar frábrugðnir jarðalkalímálmum hvað varðar atómbyggingu og almenna eiginleika?

2. Hvers vegna minnkar hvarfgirni alkalímálma frá sesíum til litíums?

3. Spáðu fyrir um formúlur þeirra níu efnasambanda sem geta myndast þegar hver tegund í dálki 1 í töflunni hvarfast við hverja tegund í dálki 2.

1	2
Na	I
Sr	Se
Al	O

4. Spáðu fyrir um besta kostinn í hverju af eftirfarandi. Gagnlegt getur verið að rifja upp kaflann um rafeindabyggingu fyrir viðeigandi dæmi.

(a) málmkenndasta frumefnið af Al, Be og Ba
(b) samgildasta efnasambandið af NaCl, $CaCl_2$ og $BeCl_2$
(c) lægsta fyrsta jónunarorkan meðal frumefnanna Rb, K og Li
(d) minnst meðal Al, Al + og Al 3+
(e) stærst meðal Cs + , Ba 2+ og Xe

5. Natríumklóríð og strontíumklóríð eru bæði hvít, föst efni. Hvernig gætir þú greint þau að?

6. Hvarf brennds kalks, CaO, við vatn myndar slökkt kalk, $Ca(OH)_2$, sem er mikið notað í byggingariðnaði til að búa til múrblöndu og gifs. Hvarf brennds kalks og vatns er mjög útvermið: $CaO\,(s) + H_2O\,(l) \longrightarrow Ca(OH)_2\,(s)\ \Delta H = -350\ \text{kJ mól}^{-1}$

$$\mathrm{CaO}(s) + \mathrm{H_2O}(l) \rightarrow \mathrm{Ca(OH)_2}(s)\ \Delta H = -350\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$$

(a) Hver er hvarfvarminn á hvert gramm af brenndu kalki sem hvarfast?
(b) Hversu mikill varmi, í kílójólum, fylgir framleiðslu á 1 tonni af slökktu kalki?

7. Skrifaðu stillta efnajöfnu fyrir hvarf strontíums á frumefnisformi við hvert af eftirfarandi:

(a) súrefni
(b) vetnisbrómíð
(c) vetni
(d) fosfór

(e) vatn

8. Hversu mörg mól af jónum eru í 1,0 L af lausn sem merkt er 1,0 M kvikasilfurs(I)nítrat?

9. Hver er massi fisks í kílógrömmum sem þyrfti að borða til að fá banvænan skammt af kvikasilfri, ef fiskurinn inniheldur 30 hluta af milljón af kvikasilfri miðað við massa? (Gerðu ráð fyrir að allt kvikasilfrið úr fiskinum endi sem kvikasilfurs(II)klóríð í líkamanum og að banvænn skammtur sé 0,20 g af $HgCl_2$.) Hversu mörg pund af fiski er þetta?

10. Frumefnin natríum, ál og klór eru í sömu lotu.

(a) Hvert þeirra hefur mesta rafneikvæðni?

(b) Hver atómanna er minnst?

(c) Teiknaðu Lewis-bygginguna fyrir einfaldasta samgilda efnasambandið sem getur myndast milli áls og klórs.

(d) Verður oxíð hvers frumefnis súrt, basískt eða tvíeðla?

11. Hvarfast tinmálmur við HCl?

12. Hvað er tindrep, einnig þekkt sem tinsjúkdómur?

13. Berðu saman eðli tengjanna í $PbCl_2$ við eðli tengjanna í $PbCl_4$.

14. Er hvarf rúbidíums við vatn meira eða minna ofsafengið en hvarf natríums? Hvernig er hvarfhraði magnesíums í samanburði?

18.2 Útbreiðsla og framleiðsla málma aðalflokka

15. Skrifaðu jöfnu fyrir afoxun sesíumklóríðs með kalsíumfrumefni við háan hita.

16. Hvers vegna er nauðsynlegt að halda klóri og natríumi, sem myndast við rafgreiningu natríumklóríðs, aðskildum við framleiðslu á natríummálmi?

17. Gefðu stilltar jöfnur fyrir heildarhvarfið við rafgreiningu á bræddu litíumklóríði og fyrir hvörfin sem eiga sér stað við rafskautin. Það gæti verið gagnlegt að rifja upp kaflann um rafefnafræði til að sjá viðeigandi dæmi.

18. Við rafgreiningu á bræddu natríumklóríði eða vatnslausn af natríumklóríði myndast klór.

Reiknaðu massa klórs sem myndast úr 3,00 kg af natríumklóríði í hvoru tilviki. Það gæti verið gagnlegt að rifja upp kaflann um rafefnafræði til að sjá viðeigandi dæmi.

19. Hvaða massi vetnisgass, í grömmum, myndast við fullkomið hvarf 10,01 g af kalsíumi við vatn?

20. Hversu mörg grömm af súrefnisgasi þarf til að hvarfast að fullu við $3{,}01 \times 10^{21}$ atóm af magnesíumi til að mynda magnesíumoxíð?×

21. Magnesíum er hvarfgjarn málmur. Það brennur í formi dufts, borða og þráða og gefur frá sér leiftur af skæru ljósi. Hvers vegna er hægt að nota magnesíum í byggingariðnaði?

22. Hvers vegna getur hvarfgjarn málmur eins og ál verið gagnlegur sem byggingarmálmur?

23. Lýstu framleiðslu á álmálmi með rafgreiningarafoxun.

24. Hver er algengasta málmgrýti tins og hvernig er tin unnið úr því?

25. Efnafræðingur leysir upp 1,497 g sýni af málmtegund (málmblöndu af Sn, Pb, Sb og Cu) í saltpéturssýru, og metastannínsýra, H_2SnO_3 , fellur út. Hún hitar botnfallið til að eima vatnið burt, sem skilur eftir 0,4909 g af tin(IV)oxíði. Hvert var hlutfall tins í upprunalega sýninu?

26. Gerum ráð fyrir framleiðslu á 100 kg af natríummálmi með því að nota 50,000 A straum, að því gefnu að heimturnar séu 100%.

(a) Hversu langan tíma tekur að framleiða 100 kg af natríummálmi?
(b) Hvaða rúmmál af klóri myndast við 25 °C og 1,00 atm?

27. Hvaða massi af magnesíumi myndast þegar 100,000 A straumi er hleypt í gegnum $MgCl_2$ bráð í 1,00 klst. ef heimtur magnesíums eru 85% af fræðilegum heimtum?

18.3 Bygging og almennir eiginleikar hálfmálma

28. Tilgreindu svigrúmablöndun hálfmálmsins og sameindarúmfræði fyrir hvert af eftirfarandi efnasamböndum eða jónum. Það gæti verið gagnlegt að rifja upp kaflana um efnatengi og framhaldskaflann um samgild tengi fyrir viðeigandi dæmi.

(a) GeH_4
(b) SbF_3
(c) $Te(OH)_6$
(d) H_2Te
(e) GeF_2
(f) $TeCl_4$
(g) SiF_6^{2-}
(h) $SbCl_5$
(i) TeF_6

29. Teiknaðu Lewis-byggingu fyrir hverja af eftirfarandi sameindum eða jónum. Það gæti verið gagnlegt að rifja upp kaflann um efnatengi.

(a) H_3BPH_3
(b) BF_4^-
(c) BBr_3
(d) $B(CH_3)_3$
(e) $B(OH)_3$

30. Lýstu svigrúmablöndun bórs og sameindabyggingu umhverfis bórinn í hverju af eftirfarandi:

(a) H_3BPH_3

(b) BF_4^-

(c) BBr_3

(d) $B(CH_3)_3$

(e) $B(OH)_3$

31. Notaðu eingöngu lotukerfið til að skrifa fullkomna rafeindaskipan fyrir kísil, þar með talin öll tóm svigrúm á gildishvolfinu. Gagnlegt getur verið að rifja upp kaflann um rafeindabyggingu.

32. Skrifaðu Lewis-byggingu fyrir hverja af eftirfarandi sameindum og jónum:

(a) $(CH_3)_3SiH$

(b) SiO_4^{4-}

(c) Si_2H_6

(d) $Si(OH)_4$

(e) SiF_6^{2-}

33. Lýstu svigrúmablöndun kísils og sameindabyggingu eftirfarandi sameinda og jóna:

(a) $(CH_3)_3SiH$

(b) SiO_4^{4-}

(c) Si_2H_6

(d) $Si(OH)_4$

(e) SiF_6^{2-}

34. Lýstu svigrúmablöndun og tengjamyndun kísilatóms í frumefninu kísli.

35. Flokkaðu eftirfarandi sameindir sem skautaðar eða óskautaðar. Gagnlegt getur verið að rifja upp kaflann um efnatengi.

(a) SiH_4

(b) Si_2H_6

(c) $SiCl_3H$

(d) SiF_4

(e) $SiCl_2F_2$

36. Kísill hvarfast við brennistein við háan hita. Ef 0,0923 g af kísli hvarfast við brennistein og gefur af sér 0,3030 g af kísilsúlfíði skal ákvarða reynsluformúlu kísilsúlfíðs.

37. Nefndu eftirfarandi efnasambönd:

(a) TeO_2

(b) Sb_2S_3

(c) GeF_4

(d) SiH_4

(e) GeH_4

38. Skrifaðu stillta efnajöfnu fyrir hvarf frumefnisins bórs við hvert af eftirfarandi (flest þessara hvarfa krefjast hás hitastigs):

(a) F_2
(b) O_2
(c) S
(d) Se
(e) Br_2

39. Hvers vegna hefur bór að hámarki tengitöluna fjóra í efnasamböndum sínum?

40. Skrifaðu formúlu fyrir eftirfarandi efnasambönd:

(a) kísildíoxíð
(b) kísiltetrajoðíð
(c) sílan
(d) kísilkarbíð
(e) magnesíumsílisíð

41. Út frá gögnunum í viðauka G, ákvarðaðu staðalvarmabreytingu og staðalfrjálsorkubreytingu fyrir hvert af eftirfarandi efnahvörfum:

(a) $BF_3(g) + 3H_2O(l) \rightarrow B(OH)_3(s) + 3HF(g)$
(b) $BCl_3(g) + 3H_2O(l) \rightarrow B(OH)_3(s) + 3HCl(g)$
(c) $B_2H_6(g) + 6H_2O(l) \rightarrow 2B(OH)_3(s) + 6H_2(g)$

42. Kísilhýdríð, sem var framleitt með hvarfi Mg 2 Si við sýru, myndaði 306 torr þrýsting við 26 °C í kúlu með rúmmálið 57,0 mL. Ef massi hýdríðsins var 0,0861 g, hver er þá sameindamassi þess? Hver er sameindaformúla hýdríðsins?

43. Gerum ráð fyrir að þú hafir fundið demant sem er alveg umlukinn kísilbergi. Hvernig myndir þú losa demantinn efnafræðilega án þess að skemma hann?

18.4 Bygging og almennir eiginleikar málmleysingja

44. Kolefni myndar nokkrar fjölgervingsmyndir, þar á meðal grafít og demant. Kísill hefur demantsbyggingu. Hvers vegna er engin fjölgervingsmynd kísils með grafítbyggingu?

45. Köfnunarefni í andrúmsloftinu er til sem mjög stöðugar tvíatóma sameindir. Hvers vegna myndar fosfór minna stöðugar P_4 sameindir í stað P_2 sameinda?

46. Skrifaðu stilltar efnajöfnur fyrir hvarf eftirfarandi sýruanhýdríða við vatn:

(a) SO_3
(b) N_2O_3
(c) Cl_2O_7
(d) P_4O_{10}
(e) NO_2

47. Ákvarðaðu oxunartölu hvers frumefnis í eftirfarandi efnasamböndum:

(a) HCN

(b) OF_2
(c) $AsCl_3$

48. Ákvarðaðu oxunarstig brennisteins í hverju af eftirfarandi:

(a) SO_3
(b) SO_2
(c) SO_3^{2-}

49. Raðaðu eftirfarandi í röð eftir vaxandi rafneikvæðni: F; Cl; O; og S.

50. Hvers vegna samanstendur hvítur fosfór af fjórflötungslaga P_4 sameindum á meðan köfnunarefni samanstendur af tvíatóma N_2 sameindum?

18.5 Útbreiðsla, framleiðsla og efnasambönd vetnis

51. Hvers vegna sýnir vetni ekki oxunarstigið 1– þegar það tengist málmleysingjum?

52. Hvarf kalsíumhýdríðs, CaH_2 , við vatn má skilgreina sem Lewis-sýru-basa hvarf: CaH_2 (s) + $2H_2O$ (l) ⟶ $Ca(OH)_2$ (aq) + $2H_2$ (g)
$CaH_2(s) + 2H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(aq) + 2H_2(g)$

Tilgreindu Lewis-sýruna og Lewis-basann meðal hvarfefnanna. Hvarfið er einnig oxunar-afoxunarhvarf. Tilgreindu oxarann, afoxarann og þær breytingar á oxunartölu sem eiga sér stað í hvarfinu.

53. Við teikningu Lewis-mynda lærum við að vetnisatóm myndar aðeins eitt tengi í samgildu efnasambandi. Hvers vegna?

54. Hvaða massa af CaH_2 þarf til að hvarfast við vatn svo nægilegt vetnisgas fáist til að fylla blöðru við 20 °C og 0,8 atm þrýsting með rúmmálið 4,5 L? Stillta jafnan er: CaH_2 (s) + $2H_2O$ (l) ⟶ $Ca(OH)_2$ (aq) + $2H_2$ (g)
$CaH_2(s) + 2H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(aq) + 2H_2(g)$

55. Hvaða massi vetnisgass myndast við hvarf 8,5 g af KH við vatn? KH + H_2O ⟶ KOH + H_2
$KH + H_2O \rightarrow KOH + H_2$

18.6 Útbreiðsla, framleiðsla og eiginleikar karbónata

56. Kolefni myndar jónina CO_3^{2-} en kísill myndar ekki hliðstæða jón, SiO_3^{2-}. Hvers vegna?

$$CO_3^{2-}$$

$$SiO_3^{2-}$$

57. Klárað og stilltu eftirfarandi efnajöfnur:

(a) hörðnun gifs sem inniheldur slökkt kalk $Ca(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow$

$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow$

(b) fjarlæging brennisteinsdíoxíðs úr útblásturslofti orkuvera $CaO + SO_2 \longrightarrow$

$CaO + SO_2 \rightarrow$

(c) hvarf lyftidufts sem framleiðir koltvíoxíðgas og fær brauð til að lyfta sér $NaHCO_3 + NaH_2PO_4 \longrightarrow$

$NaHCO_3 + NaH_2PO_4 \rightarrow$

58. Þegar sýni af $Na_2CO_3 \cdot x\,H_2O$ sem vegur 4,640 g er hitað þar til kristalvatnið hefur verið fjarlægt standa eftir 1,720 g af vatnsfirrtu Na_2CO_3 . Hver er formúla vatnsbundna efnasambandsins?

18.7 Útbreiðsla, framleiðsla og eiginleikar köfnunarefnis

59. Skrifaðu Lewis-byggingar fyrir hvert af eftirfarandi:

(a) NH^{2-}

(b) N_2F_4

(c) NH_2^-

(d) NF_3

(e) N_3^-

60. Tilgreindu svigrúmablöndun köfnunarefnisatómsinnar í hverju af eftirfarandi (fyrir N_3^-, er átt við miðjuköfnunarefnið).N_3^-,

(a) N_2F_4

(b) NH_2^-

(c) NF_3

(d) N_3^-

61. Útskýrðu hvernig ammoníak getur bæði verkað sem Brønsted-basi og Lewis-basi.

62. Ákvarðaðu oxunarstig köfnunarefnis í hverju af eftirfarandi. Gagnlegt getur verið að rifja upp kaflann um efnatengi til að sjá viðeigandi dæmi.

(a) NCl_3

(b) $ClNO$

(c) N_2O_5

(d) N_2O_3

(e) NO_2^-

(f) N_2O_4

(g) N_2O

(h) NO_3^-

(i) HNO_2

(j) HNO_3

63. Teiknaðu Lewis-byggingu fyrir hvert af eftirfarandi, spáðu fyrir um ONO-tengihornið og tilgreindu svigrúmablöndun köfnunarefnisins. Gagnlegt getur verið að rifja upp kaflana um efnatengi og ítarlegri kenningar um samgild tengi til að sjá viðeigandi dæmi.

(a) NO_2

(b) NO_2^-

(c) NO_2^+

64. Hversu mörg grömm af ammoníakgasi myndast við hvarf 3,0 g af vetnisgasi og 3,0 g af köfnunarefnisgasi?

65. Þótt PF_5 og AsF_5 séu stöðug, myndar köfnunarefni ekki NF_5 sameindir. Útskýrðu þennan mun á milli meðlima sama flokks.

66. Jafngildispunkturinn fyrir títrun á 25,00 mL sýni af CsOH lausn með 0,1062 M HNO_3 er við 35,27 mL. Hver er styrkur CsOH lausnarinnar?

18.8 Útbreiðsla, framleiðsla og eiginleikar fosfórs

67. Teiknaðu Lewis-byggingu fyrir hvert af eftirfarandi. Það gæti verið gagnlegt að rifja upp kaflann um efnatengi og sameindarúmfræði.

(a) PH_3

(b) PH_4^+

(c) P_2H_4

(d) PO_4^{3-}

(e) PF_5

68. Lýstu sameindabyggingu hverrar af eftirfarandi sameindum eða jónum. Það gæti verið gagnlegt að rifja upp kaflann um efnatengi og sameindarúmfræði.

(a) PH_3

(b) PH_4^+

(c) P_2H_4

(d) PO_4^{3-}

69. Klárað og stilltu hverja af eftirfarandi efnajöfnum. (Í sumum tilfellum getur verið meira en eitt rétt svar.)

(a) $P_4 + Al \rightarrow$

(b) $P_4 + Na \rightarrow$

(c) $P_4 + F_2 \rightarrow$

(d) $P_4 + Cl_2 \rightarrow$

(e) $P_4 + O_2 \rightarrow$

(f) $P_4O_6 + O_2 \rightarrow$

70. Lýstu svigrúmablöndun fosfórs í hverju af eftirfarandi efnasamböndum: P_4O_{10} , P_4O_6 , PH_4I (jónasamband), PBr_3 , H_3PO_4 , H_3PO_3 , PH_3 , og P_2H_4 . Það gæti verið gagnlegt að rifja upp kaflann um ítarlegri kenningar um samgild tengi.

71. Hvaða rúmmál af 0,200 M NaOH þarf til að hlutleysa lausnina sem myndast við að leysa upp 2,00 g af PCl_3 í umframmagni af vatni? Athugaðu að þegar H_3PO_3 er títruð við þessar aðstæður hvarfast aðeins ein róteind sýrusameindarinnar.

72. Hversu mikið af $POCl_3$ getur myndast úr 25,0 g af PCl_5 og viðeigandi magni af H_2O?

73. Hversu mörg tonn af $Ca_3(PO_4)_2$ þarf til að framleiða 5,0 tonn af fosfóri ef heimturnar eru 90%?

74. Skrifaðu jöfnur sem sýna stigvaxandi jónun fosfórsýrlings.

75. Teiknaðu Lewis-byggingar og lýstu rúmfræði eftirfarandi efna:

(a) PF_4^+

(b) PF_5

(c) PF_6^-

(d) POF_3

76. Hvers vegna myndar fosfórsýrlingur aðeins tvær raðir salta, þrátt fyrir að sameindin innihaldi þrjár vetnisatóm?

77. Ákvarðaðu oxunarstig fosfórs í hverju af eftirfarandi:

(a) NaH_2PO_3

(b) PF_5

(c) P_4O_6

(d) K_3PO_4

(e) Na_3P

(f) $Na_4P_2O_7$

78. Fosfórsýra, ein þeirra sýra sem notuð er í suma kóladykki, er framleidd með hvarfi fosfór(V)oxíðs, sem er súrt oxíð, við vatn. Fosfór(V)oxíð er búið til með bruna fosfórs.

(a) Skrifaðu reynsluformúlu fosfór(V)oxíðs.

(b) Hver er sameindaformúla fosfór(V)oxíðs ef mólmassinn er um það bil 280.

(c) Skrifaðu stilltar jöfnur fyrir framleiðslu fosfór(V)oxíðs og fosfórsýru.

(d) Ákvarðaðu massa fosfórs sem þarf til að búa til 1,00 × 10 4 kg af fosfórsýru, að því gefnu að heimtur séu 98,85%.×

18.9 Útbreiðsla, framleiðsla og efnasambönd súrefnis

79. Spáðu fyrir um myndefnið við bruna fransíns í lofti.

80. Lýstu hvarfi vatns við kalíum og við kalíumoxíð með því að nota jöfnur.

81. Skrifaðu stilltar efnajöfnur fyrir eftirfarandi hvörf:

(a) sinkmálmur hitaður í straumi súrefnisgass
(b) sinkkarbónat hitað þar til massatap stöðvast
(c) sinkkarbónati bætt út í lausn af ediksýru, CH 3 CO2 H
(d) sinki bætt út í lausn af vetnisbrómsýru

82. Skrifaðu stilltar efnajöfnur fyrir eftirfarandi hvörf:

(a) kadmíum brennt í lofti
(b) kadmíumi í frumefnisformi bætt út í lausn af saltsýru
(c) kadmíumhýdroxíði bætt út í lausn af ediksýru, CH 3 CO2 H

83. Sýndu fram á tvíeðli álhýdroxíðs með því að tilgreina viðeigandi efnajöfnur.

84. Skrifaðu stilltar efnajöfnur fyrir eftirfarandi hvörf:

(a) álmálmur brenndur í lofti
(b) áli í frumefnisformi hitað í klórandrúmslofti
(c) áli hitað í vetnisbrómíðgasi
(d) álhýdroxíði bætt út í lausn af saltpéturssýru

85. Skrifaðu stilltar efnajöfnur fyrir eftirfarandi hvörf:

(a) natríumoxíði bætt út í vatn
(b) sesíumkarbónati bætt út í umframmagn af vatnslausn af HF
(c) áloxíði bætt út í vatnslausn af $HClO_4$
(d) lausn af natríumkarbónati bætt út í lausn af baríumnítrati
(e) títanmálmur framleiddur með efnahvarfi títantetraklóríðs við frumefnið natríum

86. Hvaða rúmmál af 0,250 M H_2SO_4 lausn þarf til að hlutleysa lausn sem inniheldur 5,00 g af $CaCO_3$?

87. Hvor er sterkari sýra, $HClO_4$ eða $HBrO_4$? Hvers vegna?

88. Skrifaðu stillta efnajöfnu fyrir efnahvarf umframmagns af súrefni við hvert af eftirfarandi efnum. Hafðu í huga að súrefni er sterkur oxari og hefur tilhneigingu til að oxa frumefni upp í sitt hæsta oxunarstig.

(a) Mg
(b) Rb
(c) Ga
(d) C_2H_2
(e) CO

89. Hvor er sterkari sýra, H_2SO_4 eða H_2SeO_4 ? Hvers vegna? Gagnlegt getur verið að rifja upp kaflann um sýru- og basajafnvægi.

18.10 Útbreiðsla, framleiðsla og eiginleikar brennisteins

90. Útskýrðu hvers vegna brennisteinsvetni er gas við stofuhita, en vatn, sem hefur lægri sameindamassa, er vökvi.

91. Gefðu upp svigrúmablöndun og oxunarstig brennisteins í SO_2 , í SO_3 og í H_2SO_4 .

92. Hvor er sterkari sýra, $NaHSO_3$ eða $NaHSO_4$?

93. Ákvarðaðu oxunarstig brennisteins í SF_6 , SO_2F_2 og KHS.

94. Hvor er sterkari sýra, brennisteinssýrlingur eða brennisteinssýra? Hvers vegna?

95. Súrefni myndar tvítengi í O_2 , en brennisteinn myndar eintengi í S_8 . Hvers vegna?

96. Gefðu upp Lewis-byggingu fyrir hvert af eftirfarandi:

(a) SF_4
(b) K_2SO_4
(c) SO_2Cl_2
(d) H_2SO_3
(e) SO_3

97. Skrifaðu tvær stilltar efnajöfnur þar sem brennisteinssýra verkar sem oxunarefni.

98. Útskýrðu hvers vegna brennisteinssýra, H_2SO_4 , sem er samgild sameind, leysist upp í vatni og myndar lausn sem inniheldur jónir.

99. Hversu mörg grömm af beisku salti ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) myndast úr 5,0 kg af magnesíumi?

18.11 Útbreiðsla, framleiðsla og eiginleikar halógena

100. Hvað er átt við með því að kvikasilfurs(II)halíð séu veikir rafvakar?

101. Hvers vegna flokkast $SnCl_4$ ekki sem salt?

102. Eftirfarandi efnahvörf eru öll svipuð þeim sem eiga sér stað með iðnaðarefnum. Klárað u og stilltu jöfnurnar fyrir þessi efnahvörf:

(a) efnahvarf veiks basa og sterkrar sýru $NH_3 + HClO_4 \longrightarrow$

$$NH_3 + HClO_4 \rightarrow$$

(b) framleiðsla á leysanlegu silfursalti fyrir silfurhúðun $Ag_2CO_3 + HNO_3 \longrightarrow$

$$Ag_2CO_3 + HNO_3 \rightarrow$$

(c) framleiðsla á strontíumhýdroxíði með rafgreiningu á lausn af strontíumklóríði $SrCl_2$ (aq) + H_2O (l) → rafgreining

$$SrCl_2(aq) + H_2O(l) \xrightarrow{\text{electrolysis}}$$

103. Hvor er sterkari sýra, $HClO_4$ eða $HBrO_4$? Hvers vegna?

104. Hver er svigrúmablöndun joðs í IF 3 og IF 5?

105. Segðu fyrir um sameindarúmfræði og teiknaðu Lewis-byggingar fyrir hvert af eftirfarandi. Gagnlegt getur verið að rifja upp kaflann um efnatengi og sameindarúmfræði.

(a) IF_5
(b) I_3^-
(c) PCl_5
(d) SeF_4
(e) ClF_3

106. Hvaða halógen hefur hæstu jónunarorkuna? Er þetta það sem þú myndir spá fyrir um miðað við það sem þú hefur lært um lotubundna eiginleika?

107. Nefndu eftirfarandi efnasambönd:

(a) BrF_3
(b) $NaBrO_3$
(c) PBr_5
(d) $NaClO_4$
(e) $KClO$

108. Útskýrðu hvers vegna flúor og klór eru lofttegundir, bróm er vökvi og joð er fast efni við stofuhita.

109. Hvert er oxunarstig halógensins í hverju af eftirfarandi?

(a) H_5IO_6
(b) IO_4^-
(c) ClO_2
(d) ICl_3
(e) F_2

110. Lífeðlisfræðilegur saltstyrkur — það er styrkur natríumklóríðs í líkama okkar — er um það bil 0,16 M. Saltlausn fyrir augnlinsur er útbúin til að samsvara þessum lífeðlisfræðilega styrk. Ef þú kaupir 25 mL af saltlausn fyrir augnlinsur, hversu mörg grömm af natríumklóríði hefur þú keypt?

18.12 Útbreiðsla, framleiðsla og eiginleikar eðalgasa

111. Gefðu upp svigrúmablöndun xenons í hverju af eftirfarandi. Gagnlegt getur verið að rifja upp kaflann um ítarlegri kenningar um samgild tengi.

(a) XeF_2
(b) XeF_4
(c) XeO_3
(d) XeO_4
(e) $XeOF_4$

112. Hver er sameindabygging hverrar af eftirfarandi sameindum? Gott gæti verið að rifja upp kaflann um efnatengi og sameindarúmfræði.

(a) XeF_2
(b) XeF_4
(c) XeO_3
(d) XeO_4
(e) $XeOF_4$

113. Tilgreindu hvort hver af eftirfarandi sameindum er skautuð eða óskautuð. Gott gæti verið að rifja upp kaflann um efnatengi og sameindarúmfræði.

(a) XeF_2
(b) XeF_4
(c) XeO_3
(d) XeO_4
(e) $XeOF_4$

114. Hvert er oxunarstig eðalgassins í hverju af eftirfarandi? Gott gæti verið að rifja upp kaflann um efnatengi og sameindarúmfræði.

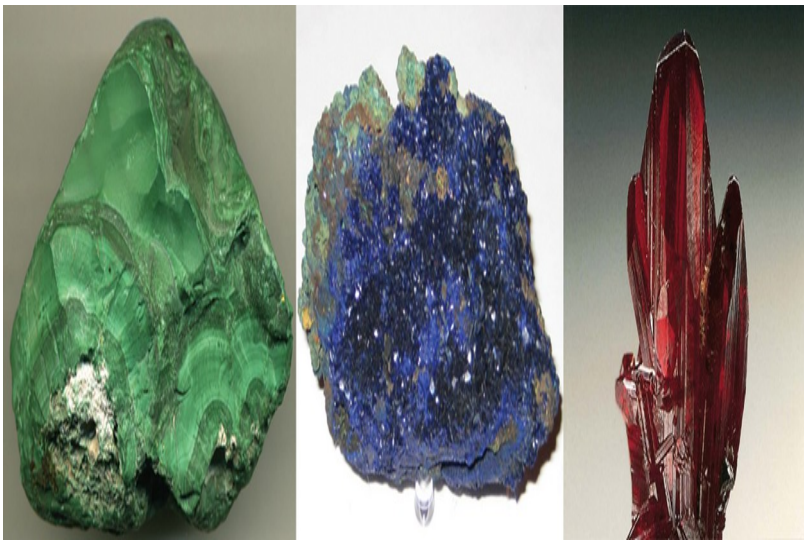
(a) XeO_2F_2
(b) KrF_2
(c) XeF_3^+
(d) XeO_6^{4-}
(e) XeO_3

115. Blanda af xenoni og flúori var hituð. Sýni af hvíta fasta efninu sem myndaðist hvarfaðist við vetni og gaf af sér 81 mL af xenoni (við staðalaðstæður) og vetnisflúoríð, sem var safnað í vatn og myndaði lausn af flúorsýru. Flúorsýrulausnin var títröð og þurfti 68,43 mL af 0,3172 M natríumhýdroxíði til að ná jafngildispunkti. Ákvarðaðu reynsluformúlu hvíta fasta efnisins og skrifaðu stilltar efnajöfnur fyrir hvörfin sem fela í sér xenon.

116. Basískar lausnir af Na_4XeO_6 eru öflugir oxarar. Hvaða massi af $Mn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ hvarfast við 125,0 mL af 0,1717 M basískri Na_4XeO_6-lausn sem inniheldur umframmagn af natríumhýdroxíði, ef myndefnin innihalda Xe og lausn af natríumpermanganati?

19. KAFLI

Hliðarmálmar og fléttuefnafræði



Mynd 19.1 Hliðarmálmar mynda oft skærlitaðar fléttur. Steindefnin malakít (grænt), asúrít (blátt) og prústít (rautt) eru nokkur dæmi. (mynd til vinstri: breytt eftir verki James St. John; mynd í miðju: breytt eftir verki Stephanie Clifford; mynd til hægri: breytt eftir verki Terry Wallace)

Yfirlit kaflans

- 19.1 Tilvist, framleiðsla og eiginleikar hliðarmálma og efnasambanda þeirra
- 19.2 Fléttuefnafræði hliðarmálma
- 19.3 Litrófs- og seguleiginleikar fléttuefnasambanda

Inngangur

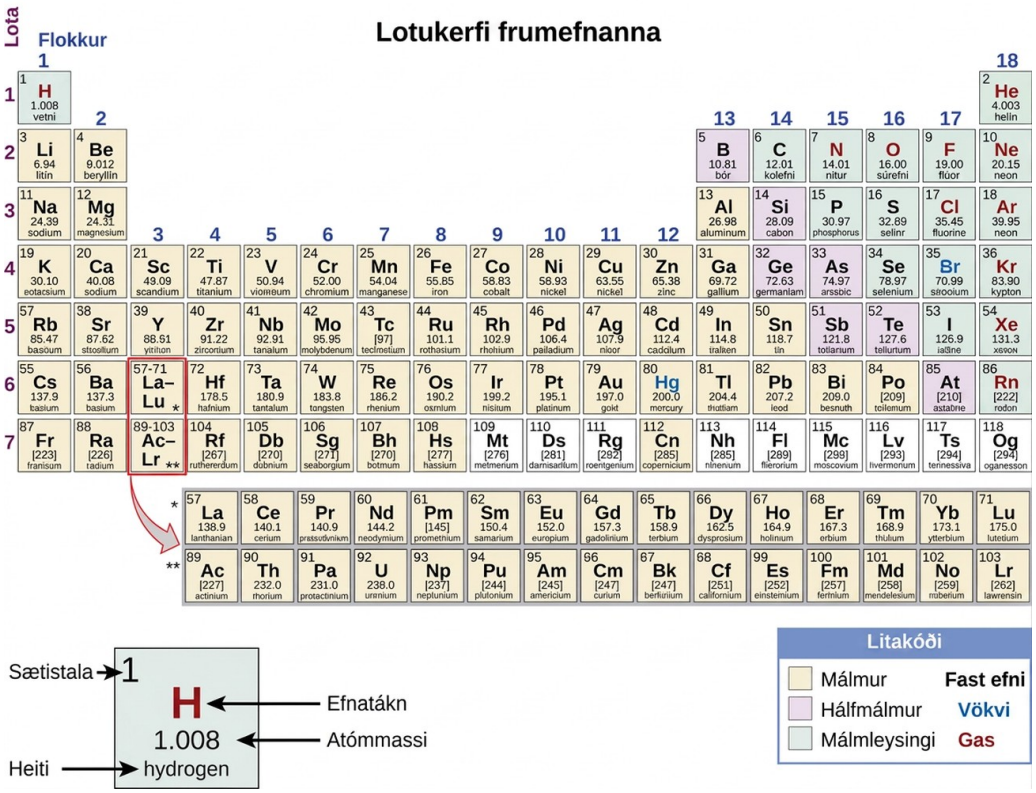
Við komumst daglega í snertingu við marga hliðarmálma. Járn er að finna víða, allt frá gormunum í gormabókinni þinni og hnífapörunum í eldhúsinu til bíla, skipa, bygginga og blóðrauða í blóðinu. Títan er gagnlegt við framleiðslu á léttum og endingargóðum vörum, svo sem reiðhjólagrindum, gervimjöðmum og skartgripum. Króm er notað sem hlífðarhúðun á pípulagnabúnaði og skrautlistum bifreiða.

Auk þess að hliðarmálmar séu notaðir sem hrein frumefni hafa mörg efnasambönd sem innihalda þá fjölmörg önnur not. Silfurnítrat er notað til að búa til spegla, sirkoníumsílíkat eykur núning í bílabremsum og mörg mikilvæg krabbameinslyf, til dæmis cisplatín og skyld efni, eru platínuefnasambönd.

Fjölbreytilegir eiginleikar hliðarmálma stafa af flóknum gildisskeljum þeirra. Ólíkt flestum málmum aðalflokka, þar sem yfirleitt sést aðeins eitt oxunarstig, veldur bygging gildisskeljar hliðarmálma því að þeir koma venjulega fyrir á nokkrum mismunandi stöðugum oxunarstigum. Auk þess geta rafeindatilfærslur í þessum frumefnum samsvarað gleypni ljóseinda á sýnilega sviði rafsegulrófsins, sem leiðir til litaðra efnasambanda. Vegna þessara eiginleika hafa hliðarmálmar fjölbreytta og heillandi efnafræði.

19.1 Útbreiðsla, framleiðsla og eiginleikar hliðarmálma og efnasambanda þeirra

Hliðarmálmar eru skilgreindir sem þau frumefni sem hafa (eða mynda auðveldlega) d-svigrúm sem eru að hluta fyllt. Eins og sýnt er á mynd 19.2 eru frumefni d-blokkarinnar í flokkum 3–11 hliðarmálmar. Frumefni f-blokkarinnar, sem einnig kallast innri hliðarmálmar (lantaníðar og aktíníðar), uppfylla einnig þetta skilyrði, þar sem d-svigrúm er að hluta fyllt áður en f-svigrúmin fyllast. d-svigrúmin fyllast hjá koparflokknum (flokki 11). Af þeirri ástæðu er næsti flokkur (flokkur 12) tæknilega séð ekki hliðarmálmar. Hins vegar sýna frumefni í flokki 12 suma af sömu efnaeiginleikum og eru því oft tekin með í umfjöllun um hliðarmálma. Sumir efnafræðingar telja frumefni í flokki 12 reyndar til hliðarmálma.



Mynd 19.2 Hliðarmálmarnir eru í flokkum 3–11 í lotukerfinu. Innri hliðarmálmarnir eru í röðunum tveimur fyrir neðan meginhluta töflunnar.

Frumefnum d-blokkarinnar er skipt í fyrstu hliðarmálmaröðina (frumefnin Sc til Cu), aðra hliðarmálmaröðina (frumefnin Y til Ag) og þriðju hliðarmálmaröðina (frumefnið La og frumefnin Hf til Au). Aktín, Ac, er fyrsta frumefnið í fjórðu hliðarmálmaröðinni, sem inniheldur einnig Rf til Rg.

Frumefni f-blokkarinnar eru frumefnin Ce til Lu, sem mynda lantaníðaröðina, og frumefnin Th til Lr, sem mynda aktíníðaröðina. Þar sem lantan hegðar sér mjög líkt lantaníðunum er það talið til þeirra, þó að rafeindaskipan þess geri það að fyrsta frumefninu í þriðju hliðarmálmaröðinni. Á sama hátt þýðir hegðun aktíns að það tilheyrir aktíníðaröðinni, þó að rafeindaskipan þess geri það að fyrsta frumefninu í fjórðu hliðarmálmaröðinni.

DÆMI 19.1

Gildisrafeindir í hliðarmálmum

Rifjaðu upp hvernig skrifa á rafeindaskipan, sem fjallað var um í kaflanum um rafeindabyggingu og lotubundna eiginleika frumefna. Mundu að fyrir hliðarmálma og innri hliðarmálma þarf að fjarlægja s-rafeindirnar á undan d- eða f-rafeindunum. Gefðu síðan upp rafeindaskipan fyrir hverja jón:

(a) serín(III)

(b) blý(II)

(c) Ti^{2+}

(d) Am^{3+}

(e) Pd^{2+}

Fyrir þau dæmi sem eru hliðarmálmar skal ákvarða hvaða röð þau tilheyra.

Lausn

Í jónum tapast s-gildisrafeindirnar á undan d- eða f-rafeindunum.

(a) Ce^{3+} $[Xe]4f^1$; Ce^{3+} er innri hliðarmálmur í lantaníðröðinni.

(b) Pb^{2+} $[Xe]6s^25d^{10}4f^{14}$; rafeindirnar tapast úr p-svigrúminu. Þetta er aðalflokkaefni. (c) títan(II) $[Ar]3d^2$; fyrsta hliðarmálmaröðin.

(d) americium(III) $[Rn]5f^6$; actinide

(e) palladín(II) $[Kr]4d^8$; önnur hliðarmálmaröðin.

Prófaðu þig

Nefndu dæmi um jón úr fyrstu hliðarmálmaröðinni sem hefur engar d-rafeindir.

SVAR:

V^{5+} er einn möguleiki. Önnur dæmi eru Sc^{3+}, Ti^{4+}, Cr^{6+} og Mn^{7+}.

EFNAFRÆÐI Í DAGLEGU LÍFI

Notkun lantaníða í tækjum

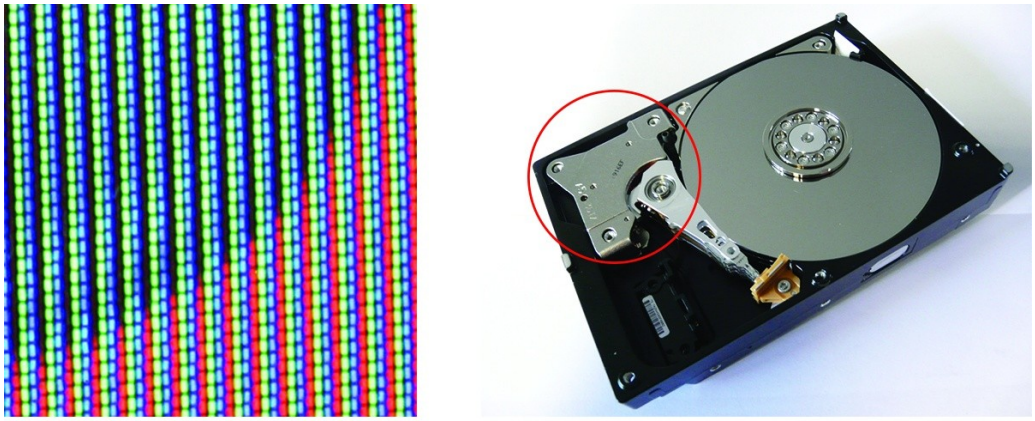
Lantaníðin (frumefni 57–71) eru nokkuð algeng í jarðskorpunni, þrátt fyrir að hafa sögulega verið flokkuð sem sjaldgæfir jarðmálmar. Túlín, sem er sjaldgæfasta náttúrulega lantaníðið, er algengara í jarðskorpunni en silfur ($4{,}5 \times 10^{-5}$ % samanborið við $0{,}79 \times 10^{-5}$ % miðað við massa). Til eru 17 sjaldgæfir jarðmálmar, sem samanstanda af 15 lantaníðum auk skandíns og yttríns. Þeir kallast sjaldgæfir vegna þess að áður fyrr var erfitt að vinna þá á hagkvæman hátt og því var sjaldgæft að fá hrein sýni. Vegna svipaðra efnaeiginleika er erfitt að aðskilja eitt lantaníð frá öðrum. Nýrri aðskilnaðaraðferðir, eins og jónaskiptaresín sem svipar til þeirra sem finnast í vatnsmýkingartækjum á heimilum, gera aðskilnað þessara frumefna hins vegar auðveldari og hagkvæmari. Flest málmgrýti sem inniheldur þessi frumefni hefur lágan styrk allra sjaldgæfu jarðmálmanna í einni blöndu.

×

×

Viðskiptaleg notkun lantaníða fer ört vaxandi. Til dæmis er evrópín mikilvægt í flatskjám sem finnast í tölvuskjám, farsímum og sjónvörpum. Neódým kemur að gagni í hörðum diskum fartölva og í ferlum sem breyta hráolíu í bensín (mynd 19.3). Hólmín er að finna í tannlækna- og lækningatækjum. Að auki reiða margar tæknilausnir fyrir endurnýjanlega orku sig mjög á

lantaníðin. Neódým og dysprósín eru lykilhlutar í vélum tvinnbíla og í seglum sem notaðir eru í vindmyllum.



(a) (b)

Mynd 19.3 (a) Evrópín er notað í skjái fyrir sjónvörp, tölvuskjái og farsíma. (b) Neódýmseglar finnast oft í hörðum diskum tölva. (heimild b: breytt verk frá „KUERT Datenrettung“/Flickr)

Þar sem eftirspurn eftir lantaníðum hefur aukist hraðar en framboð hefur verðið einnig hækkað. Árið 2008 kostaði dysprósín $110/kg; árið 2014 hafði verðið hækkað í $470/kg. Að auka framboð á lantaníðfrumefnum er ein stærsta áskorunin sem iðnaðurinn, sem treystir á ljós- og seguleiginleika þessara efna, stendur frammi fyrir.

Hliðarmálmar eiga marga eiginleika sameiginlega með öðrum málmum. Þeir eru næstum allir hörð, föst efni með hátt bræðslumark sem leiða varma og rafmagn vel. Þeir mynda auðveldlega málmblöndur og tapa rafeindum til að mynda stöðugar katjónir. Auk þess mynda hliðarmálmar fjölbreytt úrval stöðugra samhæfingarefnasambanda, þar sem miðlæga málmatómið eða -jónin virkar sem Lewis-sýra og tekur við einu eða fleiri rafeindapörum. Margar mismunandi sameindir og jónir geta gefið stök rafeindapör til málmmiðjunnar og þannig virkað sem Lewis-basar. Í þessum kafla munum við fyrst og fremst einbeita okkur að efnafræðilegri hegðun frumefnanna í fyrstu hliðarmálmaröðinni.

Eiginleikar hliðarmálma

Hliðarmálmar sýna fjölbreytta efnafræðilega hegðun. Eins og sjá má af afoxunarspennum þeirra (sjá viðauka H) eru sumir hliðarmálmar sterkir afoxarar en aðrir eru mjög tregvirkir. Til dæmis mynda öll lantaníð stöðugar 3+ katjónir í vatnslausn. Drifkraftur slíkra oxana er svipaður og hjá jarðalkalímálmum eins og Be og Mg, sem mynda Be^{2+} og Mg^{2+}. Aftur á móti hafa efni eins og platína og gull miklu hærri afoxunarspennur. Geta þeirra til að standast oxun gerir þau gagnleg í rafrásir og skartgripi.

Jónir léttari d-blokkarfrumefna, eins og Cr^{3+}, Fe^{3+} og Co^{2+}, mynda litríkar vatnaðar jónir sem eru stöðugar í vatni. Hins vegar eru jónir í lotunni rétt fyrir neðan þau (Mo^{3+}, Ru^{3+} og Ir^{2+}) óstöðugar og hvarfast auðveldlega við súrefni úr andrúmsloftinu. Flestar einfaldar jónir þyngri d-blokkarfrumefna sem eru stöðugar í vatni eru oxóanjónir, svo sem MoO_4^{2-} og ReO_4^-.

$$MoO_4^{2-}$$

$$ReO_4^{-}.$$

Rúþen, osmín, ródín, iridín, palladín og platína eru platínumálmarnir. Þeir mynda með erfiðismunum einfaldar katjónir sem eru stöðugar í vatni og, ólíkt fyrri frumefnum í annarri og þriðju hliðarmálmaröðinni, mynda þeir ekki stöðugar oxóanjónir.

Bæði d- og f-blokkar frumefni hvarfast við málmleysingja og mynda tvíefnasambönd; oft er þörf á hitun. Þessi frumefni hvarfast við halógena og mynda fjölbreytt úrval halíða með oxunarstig frá 1+ til 6+. Við hitun hvarfast súrefni við alla hliðarmálma nema palladín, platínu, silfur og gull. Hægt er að mynda oxíð þessara síðastnefndu málma með öðrum hvarfefnum, en þau sundrast við hitun. Frumefni f-blokkarinnar, frumefni í flokki 3 og frumefni fyrstu hliðarmálmaraðarinnar að kopar undanskildum hvarfast við vatnslausnir sýra og mynda vetnisgas og lausnir samsvarandi salta.

Hliðarmálmar geta myndað efnasambönd með fjölbreyttum oxunarstigum. Nokkur af þekktum oxunarstigum frumefna í fyrstu hliðarmálmaröðinni eru sýnd á mynd 19.4. Þegar farið er frá vinstri til hægri yfir fyrstu hliðarmálmaröðina sést að fjöldi algengra oxunarstiga eykst fyrst upp í hámark um miðja töfluna, en minnkar síðan. Gildin í töflunni eru dæmigerð gildi; til eru önnur þekkt gildi og hægt er að framleiða nýjar viðbætur. Til dæmis tókst vísindamönnum árið 2014 að framleiða nýtt oxunarstig fyrir iridín (9+).

21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn
								1+	
		2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+
3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	
	4+	4+	4+	4+					
		5+							
			6+	6+	6+				
				7+					

Mynd 19.4 Hliðarmálmar í fyrstu hliðarmálmaröðinni geta myndað efnasambönd með mismunandi oxunarstig.

Fyrir frumefnin skandíum til mangan (fyrri helmingur fyrstu hliðarmálmaraðarinnar) samsvarar hæsta oxunarstig tapi allra rafeinda í bæði s- og d-svigrúmum gildishvolfs þeirra. Títan(IV) jónin myndast til dæmis þegar títanatómið tapar tveimur 3d og tveimur 4s rafeindum sínum. Þessi hæstu oxunarstig eru stöðugustu form skandíums, títans og vanadíns. Hins vegar er ekki hægt að halda áfram að fjarlægja allar gildisrafeindir úr málmum eftir því sem við höldum áfram í gegnum röðina. Járn er þekkt fyrir að mynda oxunarstig frá 2+ til 6+, þar sem járn(II) og járn(III) eru algengust. Flest frumefni fyrstu hliðarmálmaraðarinnar mynda jónir með hleðsluna 2+ eða 3+ sem eru stöðugar í vatni, þótt auðvelt sé að oxa þær sem tilheyra fyrstu frumefnum raðarinnar með lofti.

Frumefni annarrar og þriðju hliðarmálmaraðarinnar eru almennt stöðugri á hærri oxunarstigum en frumefni fyrstu raðarinnar. Almennt stækkar atómgeislinn niður flokk, sem leiðir til þess að jónir annarrar og þriðju raðar eru stærri en þær í fyrstu röðinni. Auðveldara er að fjarlægja rafeindir úr svigrúmum sem eru lengra frá kjarnanum en að fjarlægja rafeindir nálægt honum. Til dæmis takmarkast mólýbden og volfram, sem tilheyra flokki 6, að mestu við oxunarstigið 6+ í vatnslausn. Króm, léttasta frumefni flokksins, myndar stöðugar Cr^{3+} jónir í vatni og, ef loft er ekki til staðar, minna stöðugar Cr^{2+} jónir. Súlfíðið með hæsta

oxunarstigið fyrir króm er Cr_2S_3, sem inniheldur Cr^{3+} jónina. Mólýbden og volfram mynda súlfíð þar sem málmarnir sýna oxunarstigin 4+ og 6+.

DÆMI 19.2

Virkni hliðarmálma

Hver er sterkasti oxarinn í súrri lausn: díkrómatjónin, sem inniheldur króm(VI), permanganatjónin, sem inniheldur mangan(VII), eða títantvíoxíð, sem inniheldur títan(IV)?

Lausn

Fyrst þurfum við að fletta upp afoxunarhálfhvörfunum (í viðauka L) fyrir hvert oxíð á tilgreindu oxunarstigi:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,e^- \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O + 1.33\ V$$

$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \rightarrow Mn^{2+} + H_2O + 1.51\ V$$

$$TiO_2 + 4\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow Ti^{2+} + 2\,H_2O - 0.50\ V$$

Hærri afoxunarspenna þýðir að auðveldara er að afoxa hvarfefnið. Permanganatjónin, sem hefur hæstu afoxunarspennuna, er sterkasti oxarinn við þessar aðstæður. Þar á eftir kemur díkrómat, og loks títantvíoxíð sem er veikasti oxarinn (erfiðast að afoxa) í þessum hópi.

Prófaðu þig

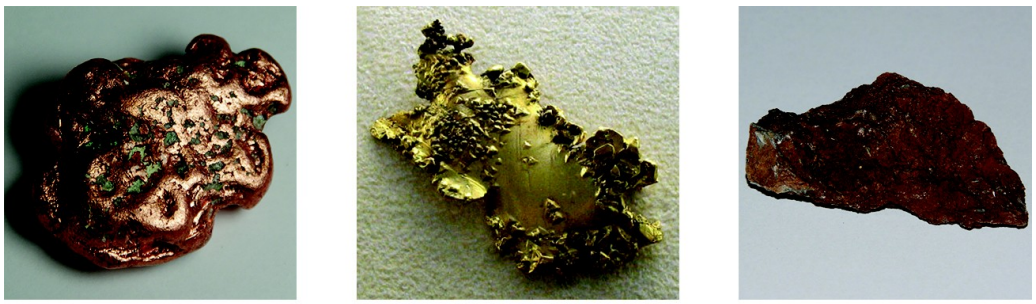
Spáðu fyrir um hvaða efnahvarf, ef eitthvert, mun eiga sér stað milli HCl og Co(s), og milli HBr og Pt(s). Þú þarft að nota staðalafoxunarspennur úr viðauka L.

SVAR:

$Co(s) + 2HCl \rightarrow H_2 + CoCl_2(aq)$; Co(s) + 2HCl(aq) ⟶ H2(g) + CoCl2(aq); engin efnahvörf verða við Pt(s), vegna þess að H^+ oxar ekki Pt.

Framleiðsla hliðarfrumefna

Fornar siðmenningar þekktu til járns, kopars, silfurs og gulls. Tímabilin í mannkynssögunni sem kallast bronsöld og járnöld marka þær framfarir þegar samfélög lærðu að einangra ákveðna málma og nota þá til að búa til verkfæri og vörur. Náttúrulegt málmgrýti kopars, silfurs og gulls getur innihaldið háan styrk þessara málma á frumefnisformi (mynd 19.5). Járn finnst hins vegar á jörðinni næstum eingöngu í oxuðu formi, svo sem ryði (Fe_2O_3). Elstu þekktu járnverkfærin voru gerð úr járnloftsteinum. Varðveittir járngripir frá því um 4000 til 2500 f.Kr. eru sjaldgæfir, en öll þekkt dæmi innihalda sérstakar málmblöndur járns og nikkels sem finnast aðeins í geimfyrirbærum, ekki á jörðinni. Það tók þúsundir ára af tækniframförum áður en siðmenningar þróuðu járnbræðslu, þá getu til að vinna hreint frumefni úr náttúrulegu málmgrýti þess, og áður en járnverkfæri urðu algeng.



Mynd 19.5 Hliðarmálmar finnast í náttúrunni í ýmsum formum. Dæmi um þetta eru (a) koparmoli, (b) gullæð og (c) málmgrýti sem inniheldur oxað járn. (mynd a: breytt verk eftir http://images-of-elements.com/copper-2.jpg; mynd c: breytt verk eftir http://images-of-elements.com/iron-ore.jpg)

Almennt eru hliðarfrumefnin unnin úr steindum sem finnast í ýmsu málmgrýti. Hins vegar er mjög misjafnt hversu auðvelt er að vinna þau, allt eftir styrk frumefnisins í málmgrýtinu, hvaða önnur frumefni eru til staðar og hversu erfitt er að afoxa frumefnið í hreinan málm.

Almennt er ekki erfitt að afoxa jónir d-blokkar frumefna í hreint frumefni. Kolefni er nægilega sterkur afoxari í flestum tilfellum. Hins vegar, líkt og jónir hvarfgjarnari málma aðalflokka, verður að einangra jónir f-blokkar frumefna með rafgreiningu eða með afoxun með hvarfgjörnum málmi eins og kalsíum.

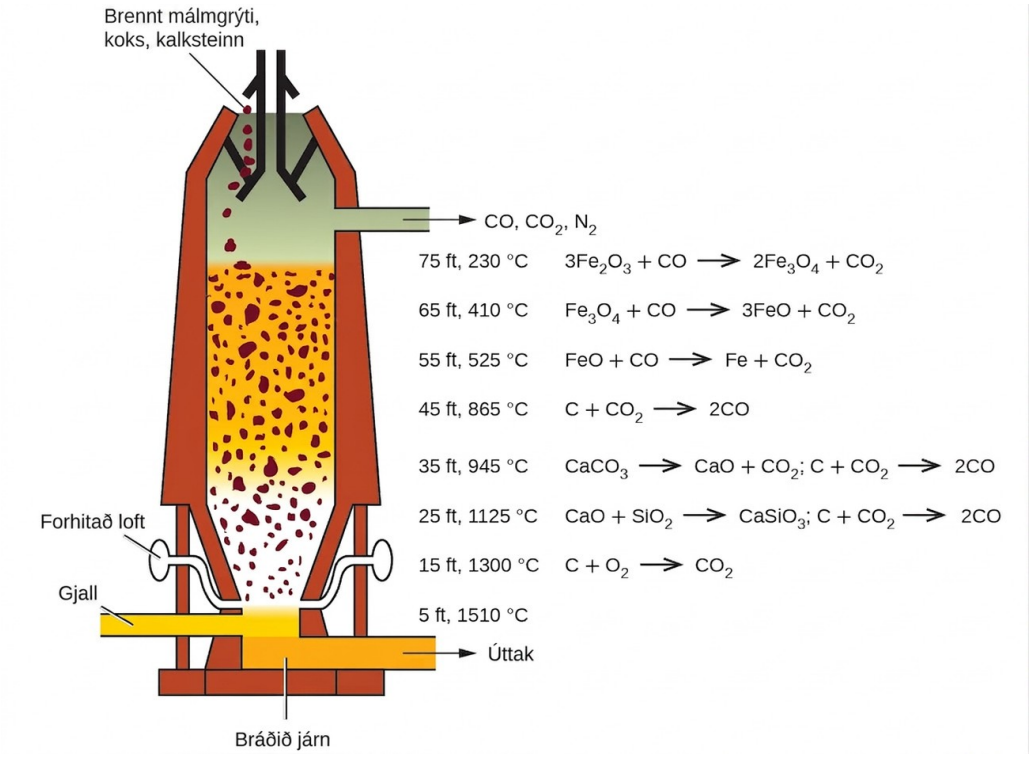
Við munum ræða þau ferli sem notuð eru til að einangra járn, kopar og silfur vegna þess að þessi þrjú ferli sýna helstu aðferðirnar við að einangra flesta d-blokkar málma. Almennt felur hvert þessara ferla í sér þrjú meginþrep: forvinnslu, bræðslu og hreinsun.

1. Undirbúningsmeðferð. Almennt er málmgrýti fyrst meðhöndlað til að gera það hentugt fyrir vinnslu málmanna. Þetta felur venjulega í sér að mylja eða mala málmgrýtið, þétta málmberandi þætti þess og stundum að efnameðhöndla þessi efni til að breyta þeim í efnasambönd sem auðveldara er að afoxa í málm.
2. Bræðsla. Næsta skref er vinnsla málmsins í bráðnu ástandi. Þetta ferli kallast bræðsla og felur í sér afoxun málmsambandsins í málm. Óhreinindi má fjarlægja með því að bæta við efnasambandi sem myndar gjall — efni með lágt bræðslumark sem auðvelt er að aðskilja frá bráðna málminum.
3. Hreinsun. Lokaskrefið í vinnslu málms er hreinsun hans. Málma með lágt suðumark, eins og sink og kvikasilfur, má hreinsa með eimingu. Þegar málmar með lágt bræðslumark, eins og tin, eru bræddir á hallandi fleti renna þeir burt frá óhreinindum sem hafa hærra bræðslumark. Rafgreining er önnur algeng aðferð til að hreinsa málma.

Einangrun járns

Snemmbær notkun járns til smíði verkfæra og vopna var möguleg vegna þess hve víða járngrýti var að finna og hversu auðvelt var að afoxa járnsambönd í grýtinu með kolefni. Lengi vel var viðarkol það form kolefnis sem notað var í afoxunarferlinu. Framleiðsla og notkun járns varð mun útbreiddari um 1620, þegar koks var kynnt til sögunnar sem afoxari. Koks er form kolefnis sem myndast þegar kol eru hituð án súrefnis til að fjarlægja óhreinindi.

Fyrsta skrefið í málmvinnslu járns er venjulega að rista málmgrýtið (hita það í lofti) til að fjarlægja vatn, brjóta karbónöt niður í oxíð og breyta súlfíðum í oxíð. Oxíðin eru síðan afoxuð í bræðsluofni sem er 80–100 fet á hæð og um 25 fet í þvermál (mynd 19.6). Þar er ristuðu málmgrýti, koksi og kalksteini (óhreinu $CaCO_3$) stöðugt bætt við að ofan. Bráðið járn og gjall er tekið út að neðan. Heildarinnihald ofnsins getur vegið nokkur hundruð tonn.



Mynd 19.6 Innan bræðsluofns eiga sér stað mismunandi efnahvörf á mismunandi hitasvæðum. Kolmónoxíð myndast á heitari svæðunum neðst og stígur upp til að afoxa járnoxíðin í hreint járn með röð efnahvarfa sem eiga sér stað á efri svæðunum.

Nálægt botni ofnsins eru stútar þar sem forhituðu lofti er blásið inn í ofninn. Um leið og loftið kemur inn oxast koksið á svæði stútanna í koltvíoxíð og við það losnar mikill hiti. Heita koltvíoxíðið stígur upp í gegnum yfirliggjandi lag af hvítglóandi koksi, þar sem það afoxast í kolmónoxíð:

$$CO_2(g) + C(s) \rightarrow 2CO(g)$$

Kolmónoxíðið þjónar sem afoxunarefni í efri hluta ofnsins. Einstök efnahvörf eru sýnd á mynd 19.6.

Járnoxíðin afoxast í efri hluta ofnsins. Í miðhlutanum brotnar kalksteinn (kalsíumkarbónat) niður og kalsíumoxíðið sem myndast sameinast kísildíoxíði og silíkötum í málmgrýtinu og myndar gjall. Gjallið er að mestu leyti kalsíumsilíkat og inniheldur flesta þá efnisþætti málmgrýtisins sem hafa lítið viðskiptalegt gildi:

$$CaO(s) + SiO_2(s) \rightarrow CaSiO_3(l)$$

Rétt neðan við miðju ofnsins er hitastigið nægilega hátt til að bræða bæði járnið og gjallið. Þessi efni safnast saman í lögum á botni ofnsins. Eðlisléttara gjallið flýtur ofan á járninu og

verndar það fyrir oxun. Nokkrum sinnum á dag er gjallinu og bráðna járninu tappað af ofninum. Járnið er flutt í steypuvélar eða í stálbræðslu (mynd 19.7).



Mynd 19.7 Hér sést bráðið járn steypt sem stál. (mynd: Clint Budd)

Mikill hluti þess járns sem framleitt er er unninn áfram og breytt í stál. Stál er unnið úr járni með því að fjarlægja óhreinindi og bæta við efnum á borð við mangan, króm, nikkel, volfram, mólýbden og vanadín til að framleiða málmblöndur með eiginleika sem gera efnið hentugt til sérstakra nota. Flestar ståltegundir innihalda einnig lítið en ákveðið hlutfall af kolefni (0.04% –2.5%). Hins vegar verður að fjarlægja stóran hluta þess kolefnis sem er í járninu við framleiðslu á stáli, annars myndi umframkolefnið gera járnið stökkt.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Þú getur horft á hreyfimynd af stálframleiðslu sem leiðir þig í gegnum ferlið.

Einangrun kopars

Mikilvægasta málmgrýti kopars inniheldur koparsúlfíð (eins og kóvellít, CuS), þótt koparoxíð (eins og tenórít, CuO) og koparhýdroxýkarbónöt [eins og malakít, $Cu_2(OH)_2CO_3$] finnist stundum. Við framleiðslu á koparmálmi er þétta súlfíðmálmgrýtið ristað til að fjarlægja hluta brennisteinsins sem brennisteinsdíoxíð. Eftirstandandi blanda, sem samanstendur af Cu_2S, FeS, FeO og SiO_2, er blönduð kalksteini, sem þjónar sem flæðiefni (efni sem hjálpar til við að fjarlægja óhreinindi), og hituð. Bráðið gjall myndast þegar járn og kísildíoxíð eru fjarlægð með Lewis-sýru-basa-hvörfum:

$$CaCO_3(s) + SiO_2(s) \rightarrow CaSiO_3(l) + CO_2(g)$$

$$FeO(s) + SiO_2(s) \rightarrow FeSiO_3(l)$$

Í þessum efnahvörfum hegðar kísildíoxíðið sér sem Lewis-sýra, sem þiggur rafeindapar frá Lewis-basa (oxíðjóninni).

Afoxun á því Cu2S sem eftir er eftir bræðsluna er framkvæmd með því að blása lofti í gegnum bráðna efnið. Loftið breytir hluta af Cu2S í Cu2O. Um leið og kopar(I)oxíð myndast er það afoxað af eftirstandandi kopar(I)súlfíði í hreinan kopar:

$$2Cu_2S(l) + 3O_2(g) \rightarrow 2Cu_2O(l) + 2SO_2(g)$$

$$2Cu_2O(l) + Cu_2S(l) \rightarrow 6Cu(l) + SO_2(g)$$

Koparinn sem fæst á þennan hátt kallast blöðrukopar vegna einkennandi útlits síns, sem stafar af loftblöðrum í honum (mynd 19.8). Þessi óhreini kopar er steyptur í stórar plötur sem notaðar eru sem forskaut við rafgreiningarhreinsun málmsins (sem lýst er í kaflanum um rafefnafræði).



Mynd 19.8 Blöðrukopar fæst við umbreytingu koparinnihaldandi málmgrýtis í hreinan kopar. (mynd: „Tortie tude“/Wikimedia Commons)

Einangrun silfurs

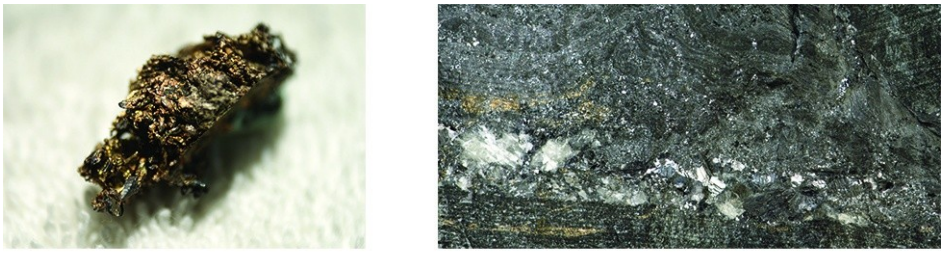
Silfur finnst stundum í stórum molum (mynd 19.9) en oftar í æðum og tengdum útfellingum. Einu sinni var vöskun áhrifarík aðferð til að einangra bæði silfur- og gullmola. Vegna lítillar hvarfgirni finnast þessir málmar, og nokkrir aðrir, í útfellingum sem molar. Uppgötvun platínu varð til þess að spænskir landkönnuðir í Mið-Ameríku töldu platínumola ranglega vera silfur. Þegar málmurinn er ekki í formi mola er oft gagnlegt að beita ferli sem kallast vatnsmálmvinnsla til að aðskilja silfur frá málmgrýti þess. Vatnsmálmvinnsla felur í sér aðskilnað málms úr blöndu með því að breyta honum fyrst í leysanlegar jónir og síðan draga þær út og afoxa til að fella út hreina málminn. Í viðurvist lofts mynda sýaníð alkalímálma

auðveldlega hina leysanlegu dísýanóargentat(I) jón, $[Ag(CN)_2]^-$, úr silfurmálmi eða silfurinnihaldandi efnasamböndum eins og Ag_2S og AgCl. Dæmigerðar jöfnur eru:
$\left[Ag(CN)_2\right]^-$,

$$4Ag(s) + 8CN^-(aq) + O_2(g) + 2H_2O(l) \rightarrow 4\left[Ag(CN)_2\right]^-(aq) + 4OH^-(aq)$$

$$2Ag_2S(s) + 8CN^-(aq) + O_2(g) + 2H_2O(l) \rightarrow 4\left[Ag(CN)_2\right]^-(aq) + 2S(s) + 4OH^-(aq)$$

$$AgCl(s) + 2CN^-(aq) \rightarrow \left[Ag(CN)_2\right]^-(aq) + Cl^-(aq)$$



(a) (b)

Mynd 19.9 Náttúrulegt, óbundið silfur getur fundist sem molar (a) eða í æðum (b). (mynd a: breytt verk eftir „Teravolt"/Wikimedia Commons; mynd b: breytt verk eftir James St. John)

Silfrið er fellt út úr sýaníðlausninni með því að bæta við annaðhvort sink- eða járn(II)jónum, sem þjóna sem afoxarar:

$$2\left[Ag(CN)_2\right]^-(aq) + Zn(s) \rightarrow 2Ag(s) + \left[Zn(CN)_4\right]^{2-}(aq)$$

DÆMI 19.3

Hreinsun með oxunar-afoxunarhvörfum

Eitt af skrefunum við hreinsun silfurs felur í sér að breyta silfri í dísýanóargentat(I) jónir:

$$4Ag(s) + 8CN^-(aq) + O_2(g) + 2H_2O(l) \rightarrow 4\left[Ag(CN)_2\right]^-(aq) + 4OH^-(aq)$$

Útskýrðu hvers vegna súrefni verður að vera til staðar til að efnahvarfið geti átt sér stað. Hvers vegna gerist efnahvarfið ekki svona:

$$4Ag(s) + 8CN^-(aq) \rightarrow 4\left[Ag(CN)_2\right]^-(aq)?$$

Lausn

Hleðslur, rétt eins og atóm, verða að stemma í efnahvörfum. Silfuratómið oxast úr oxunarstiginu 0 í oxunarstig 1+. Í hvert sinn sem eitthvað tapar rafeindum verður eitthvað annað að taka við rafeindum (afoxast) til að jafnan stemmi. Súrefni er góður oxari fyrir þessi efnahvörf vegna þess að það getur tekið við rafeindum og farið úr oxunarstiginu 0 í 2−.

Prófaðu þig

Við vinnslu á járni verður kolefni að vera til staðar í bræðsluofninum. Hvers vegna er kolefni nauðsynlegt til að breyta járnoxíði í járn?

SVAR:

Kolefninu er breytt í CO, sem er afoxarinn sem tekur við rafeindum þannig að járn(III) geti afoxast í járn(0).

Efnasambönd hliðarmálma

Tengin í einföldum efnasamböndum hliðarmálma spanna allt frá jónatengjum til samgildra tengja. Á lægri oxunarstigum mynda hliðarmálmar jónaefni, en á hærri oxunarstigum mynda þeir samgild efnasambönd eða fjölatóma jónir. Breytileikinn í oxunarstigum hliðarmálma ljær þessum efnasamböndum málmbundna oxunar- og afoxunarefnafræði. Hér á eftir fer umfjöllun um efnafræði nokkurra flokka efnasambanda sem innihalda frumefni úr hliðarmálmaröðinni.

Halíð

Vatnsfrí halíð hvers hliðarmálms er hægt að framleiða með beinu efnahvarfi málmsins við halógena. Til dæmis:

$$2\mathrm{Fe}(s)+3\mathrm{Cl_2}(g)\rightarrow 2\mathrm{FeCl_3}(s)$$

Hægt er að hita málmhalíð með viðbótarmálmi til að mynda halíð málmsins á lægra oxunarstigi:

$$\mathrm{Fe}(s)+2\mathrm{FeCl_3}(s)\rightarrow 3\mathrm{FeCl_2}(s)$$

Hlutföllin í málmhalíðinu sem myndast við efnahvarf málmsins við halógen ráðast af hlutfallslegu magni málms og halógens, auk styrks halógensins sem oxara. Almennt myndar flúor flúoríð-innihaldandi málma á þeirra hæstu oxunarstigum. Ekki er víst að hinir halógenarnir myndi sambærileg efnasambönd.

Almennt eru stöðugar vatnslausnir halíða málma í fyrstu hliðarmálmaröðinni útbúnar með því að bæta vetnishalíðsýru við karbónöt, hýdroxíð, oxíð eða önnur efnasambönd sem innihalda basískar anjónir. Dæmi um efnahvörf eru:

$$\mathrm{NiCO_3}(s)+2\mathrm{HF}(aq)\rightarrow \mathrm{NiF_2}(aq)+\mathrm{H_2O}(l)+\mathrm{CO_2}(g)$$

$$\mathrm{Co(OH)_2}(s)+2\mathrm{HBr}(aq)\rightarrow \mathrm{CoBr_2}(aq)+2\mathrm{H_2O}(l)$$

Flestir málmar í fyrstu hliðarmálmaröðinni leysast einnig upp í sýrum og mynda lausn af saltinu og vetnisgas. Til dæmis:

$$\mathrm{Cr}(s)+2\mathrm{HCl}(aq)\rightarrow \mathrm{CrCl_2}(aq)+\mathrm{H_2}(g)$$

Skautun tengja við hliðarmálma er breytileg og ræðst ekki aðeins af rafneikvæðni hlutaðeigandi atóma heldur einnig af oxunarstigi hliðarmálmsins. Hafa ber í huga að skautun

efnatengja er samfellt litróf: á öðrum endanum deila atóm rafeindum jafnt (samgild tengi), en á hinum færast rafeindir alveg yfir (jónatengi). Ekkert tengi er nokkurn tíma 100% jónískt og það að hve miklu leyti rafeindunum er dreift jafnt ræður mörgum eiginleikum efnasambandsins. Halíð hliðarmálma með lág oxunarstig mynda jónískari tengi. Til dæmis hafa títan(II)klóríð og títan(III)klóríð ($TiCl_2$ og $TiCl_3$) há bræðslumörk sem eru dæmigerð fyrir jónaefni, en títan(IV)klóríð ($TiCl_4$) er rokgjarn vökvi, sem samræmist því að hafa samgild títan-klór-tengi. Öll halíð þyngri frumefna í d-blokk hafa verulega samgilda eiginleika.

Samgild hegðun hliðarmálma með hærri oxunarstig kemur fram í efnahvarfi tetrahalíða málmsins við vatn. Líkt og samgilt kísiltetraklóríð hvarfast bæði títan- og vanadíntetrahalíð við vatn og mynda lausnir sem innihalda samsvarandi vetnishalíðsýrur og málmoxíð:

$$SiCl_4(l) + 2\,H_2O(l) \rightarrow SiO_2(s) + 4HCl(aq)$$

$$TiCl_4(l) + 2\,H_2O(l) \rightarrow TiO_2(s) + 4HCl(aq)$$

Oxíð

Líkt og hjá halíðunum ræðst eðli efnatengja í oxíðum hliðarmálma af oxunarstigi málmsins. Oxíð með lágum oxunarstigum eru gjarnan jónískari en þau sem hafa hærri oxunarstig eru samgildari. Þessi breytileiki í efnatengjum stafar af því að rafneikvæðni frumefnanna er ekki fasti. Rafneikvæðni frumefnis eykst með hækkandi oxunarstigi. Hliðarmálmar á lágum oxunarstigum hafa lægri rafneikvæðni en súrefni; þess vegna eru þessi málmoxíð jónísk. Hliðarmálmar á mjög háum oxunarstigum hafa rafneikvæðni sem er nálægt rafneikvæðni súrefnis, sem leiðir til þess að þessi oxíð eru samgild.

Hægt er að útbúa oxíð fyrstu hliðarmálmaraðarinnar með því að hita málmana í lofti. Þessi oxíð eru Sc_2O_3, TiO_2, V_2O_5, Cr_2O_3, Mn_3O_4, Fe_3O_4, Co_3O_4, NiO og CuO.

Einnig er hægt að framleiða þessi oxíð og önnur oxíð (þar sem málmarnir eru á öðrum oxunarstigum) með því að hita samsvarandi hýdroxíð, karbónöt eða oxalöt í óhvarfgjörnu andrúmslofti. Hægt er að útbúa járn(II)oxíð með því að hita járn(II)oxalat og kóbalt(II)oxíð er framleitt með því að hita kóbalt(II)hýdroxíð:

$$FeC_2O_4(s) \rightarrow FeO(s) + CO(g) + CO_2(g)$$

$$Co(OH)_2(s) \rightarrow CoO(s) + H_2O(g)$$

Að undanskildum CrO_3 og Mn_2O_7 eru oxíð hliðarmálma ekki leysanleg í vatni. Þau geta hvarfast við sýrur og, í fáeinum tilvikum, við basa. Á heildina litið eru oxíð hliðarmálma á lægstu oxunarstigunum basísk (og hvarfast við sýrur), þau sem eru á miðstigi eru amfóterísk og þau sem eru á hæstu oxunarstigunum eru fyrst og fremst súr. Basísk málmoxíð á lágu oxunarstigi hvarfast við vatnslausnir sýra og mynda lausnir af söltum og vatni. Dæmi um þetta eru efnahvörf þar sem kóbalt(II)oxíð tekur við róteindum frá saltpéturssýru og skandíum(III)oxíð tekur við róteindum frá saltsýru:

$$CoO(s) + 2HNO_3(aq) \rightarrow Co(NO_3)_2(aq) + H_2O(l)$$

$$Sc_2O_3(s) + 6HCl(aq) \rightarrow 2ScCl_3(aq) + 3H_2O(l)$$

Oxíð málma með oxunarstigin 4+ eru amfóterísk og flest þeirra leysast hvorki upp í sýrum né bösum. Vanadín(V)oxíð, króm(VI)oxíð og mangan(VII)oxíð eru súr. Þau hvarfast við lausnir hýdroxíða og mynda sölt af oxýanjónunum VO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, og MnO_4^-. Til dæmis er heildarjónajafnan fyrir efnahvarf króm(VI)oxíðs við sterkan basa eftirfarandi:

$$VO_4^{3-},$$

$$CrO_4^{2-},$$

$$MnO_4^-.$$

$$CrO_3(s) + 2Na^+(aq) + 2OH^-(aq) \rightarrow 2Na^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq) + H_2O(l)$$

Króm(VI)oxíð og mangan(VII)oxíð hvarfast við vatn og mynda sýrurnar H_2CrO_4 og $HMnO_4$.

Hýdroxíð

Þegar leysanlegu hýdroxíði er bætt við vatnslausn af salti hliðarmálms úr fyrstu hliðarmálmaröðinni myndast hlaupkennt botnfall. Til dæmis myndast hlaupkennt bleikt eða blátt botnfall af kóbalt(II)hýdroxíði þegar natríumhýdroxíðlausn er bætt við lausn af kóbaltsúlfati. Nettójónajafnan er:

$$Co^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \rightarrow Co(OH)_2(s)$$

Í þessu tilviki og mörgum öðrum eru þessi botnföll hýdroxíð sem innihalda hliðarmálmjónina, hýdroxíðjónir og vatn sem er tengt hliðarmálminum. Í öðrum tilvikum eru botnföllin vötnuð oxíð sem samanstanda af málmjóninni, oxíðjónum og kristalvatni:

$$4Fe^{3+}(aq) + 6OH^-(aq) + n\,H_2O(l) \rightarrow 2\,Fe_2O_3 \cdot (n+3)\,H_2O(s)$$

Þessi efni innihalda ekki hýdroxíðjónir. Hins vegar hvarfast bæði hýdroxíðin og vötnuðu oxíðin við sýrur og mynda sölt og vatn. Þegar málmur er felldur út úr lausn er nauðsynlegt að forðast umframmagn af hýdroxíðjónum, þar sem það getur leitt til myndunar flókajóna eins og rætt er síðar í þessum kafla. Hægt er að aðskilja útfelldu málmhýdroxíðin til frekari vinnslu eða förgunar.

Karbónöt

Mörg frumefni fyrstu hliðarmálmaraðarinnar mynda óleysanleg karbónöt. Hægt er að framleiða þessi karbónöt með því að bæta leysanlegu karbónatsalti við lausn af hliðarmálmssalti. Til dæmis er hægt að framleiða nikkelkarbónat úr lausnum af nikkelnítrati og natríumkarbónati samkvæmt eftirfarandi nettójónajöfnu:

$$Ni^{2+}(aq) + CO_3^{2-} \rightarrow NiCO_3(s)$$

Efnahvörf hliðarmálmskarbónata eru svipuð og hjá karbónötum hvarfgjarnra málma. Þau hvarfast við sýrur og mynda málmsölt, koltvíoxíð og vatn. Við hitun sundrast þau og mynda hliðarmálmsoxíð.

Önnur sölt

Að mörgu leyti er efnafræðileg hegðun frumefna fyrstu hliðarmálmaraðarinnar mjög svipuð og hjá málmum aðalflokkanna. Einkum er hægt að nota sömu tegundir efnahvarfa og notuð eru til að framleiða sölt málma aðalflokka til að framleiða einföld jónasölt þessara frumefna.

Fjölbreytt úrval salta er hægt að framleiða úr málmum sem eru hvarfgjarnari en vetni með efnahvarfi við samsvarandi sýrur: Skandíummálmur hvarfast við vetnisbrómsýru og myndar lausn af skandíumbrómíði:

$$2\mathrm{Sc}(s) + 6\mathrm{HBr}(aq) \rightarrow 2\,\mathrm{ScBr_3}(aq) + 3\mathrm{H_2}(g)$$

Einnig er hægt að nota þau algengu efnasambönd sem nýlega var fjallað um til að framleiða sölt. Þau efnahvörf sem um ræðir fela í sér hvörf oxíða, hýdroxíða eða karbónata við sýrur. Til dæmis:

$$\mathrm{Ni(OH)_2}(s) + 2\,\mathrm{H_3O^+}(aq) + 2\mathrm{ClO_4}^-(aq) \rightarrow \mathrm{Ni^{2+}}(aq) + 2\mathrm{ClO_4}^-(aq) + 4\mathrm{H_2O}(l)$$

Hægt er að nota skiptihvörf sem fela í sér leysanleg sölt til að framleiða óleysanleg sölt. Til dæmis:

$$\mathrm{Ba^{2+}}(aq) + 2\mathrm{Cl^-}(aq) + 2\mathrm{K^+}(aq) + \mathrm{CrO_4}^{2-}(aq) \rightarrow \mathrm{BaCrO_4}(s) + 2\mathrm{K^+}(aq) + 2\mathrm{Cl^-}(aq)$$

Í umfjöllun okkar um oxíð í þessum kafla höfum við séð að efnahvörf samgildra oxíða hliðarmálma við hýdroxíð mynda sölt sem innihalda súrefnisanjónir hliðarmálmanna.

HVERNIG VÍSINDAGREINAR TENGJAST INNBYRÐIS

Háhitaofurleiðarar

Ofurleiðari er efni sem leiðir rafmagn án viðnáms. Þar sem ekkert viðnám er til staðar verður ekkert orkutap við flutning rafmagns. Þetta gæti leitt til verulegrar lækkunar á raforkuverði.

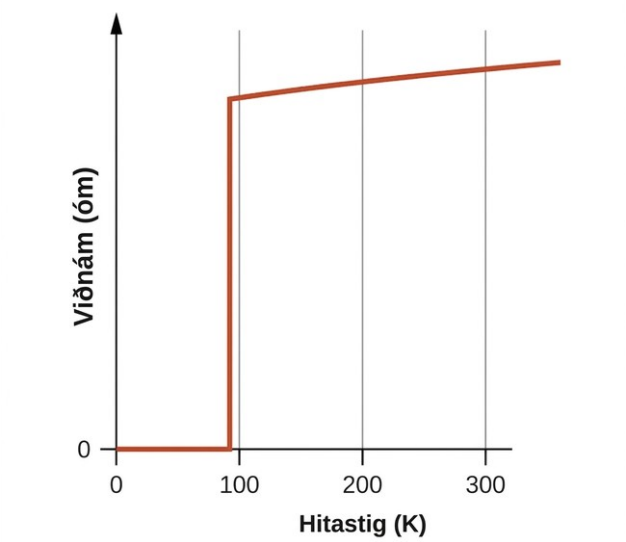
Flest ofurleiðandi efni sem nú eru í almennri notkun, svo sem NbTi og Nb_3Sn, verða ekki ofurleiðandi fyrr en þau eru kæld niður fyrir 23 K (−250 °C). Til þess þarf að nota fljótandi helíum, en suðumark þess er 4 K. Það er bæði dýrt og erfitt í meðhöndlun. Kostnaðurinn við fljótandi helíum hefur staðið í vegi fyrir víðtækri notkun ofurleiðara.

Ein af mest spennandi vísindauppgötvunum níunda áratugarins var lýsing efnasambanda sem sýna ofurleiðni við hitastig yfir 90 K. (Miðað við fljótandi helíum er 90 K hátt hitastig.) Dæmigerð háhitaofurleiðandi efni eru oxíð sem innihalda yttrín (eða eitt af nokkrum sjaldgæfum jarðmálmum), baríum og kopar í hlutfallinu 1:2:3. Formúla jónaefnisins með yttríni er $YBa_2Cu_3O_7$.

Nýju efnin verða ofurleiðandi við hitastig sem er nálægt 90 K (mynd 19.10). Þessu hitastigi má ná með kælingu með fljótandi köfnunarefni (suðumark 77 K). Efni sem kæld eru með fljótandi köfnunarefni eru ekki aðeins auðveldari í meðhöndlun, heldur er kælikostnaðurinn einnig um 1000 sinnum lægri en við notkun á fljótandi helíumi.

Frekari framfarir á sama tímabili skiluðu efnum sem urðu ofurleiðandi við enn hærra hitastig, auk þess sem úrval efnanna jókst. Rannsóknarhópur hjá DuPont, undir forystu Umu

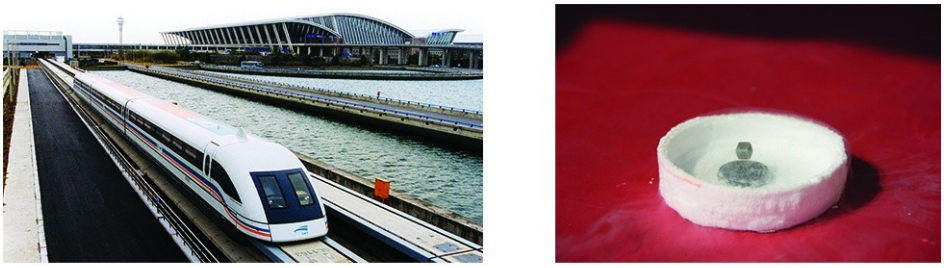
Chowdry og Arthurs Sleight, fann bismút-strontíum-koparoxíð sem urðu ofurleiðandi við allt að 110 K. Það sem skipti sköpum var að þau innihéldu enga sjaldgæfa jarðmálma. Framfarir héldu áfram á næstu áratugum þar til árið 2020, þegar hópur undir forystu Ranga Dias við Rochester-háskóla tilkynnti um þróun ofurleiðara við stofuhita. Þetta opnaði dyrnar að víðtækri notkun. Þótt frekari rannsókna og þróunar sé þörf til að fullnýta möguleika þessara efna eru horfurnar mjög góðar.



Viðnám háhitaofurleiðarans $YBa_2Cu_3O_7$ er breytilegt eftir hitastigi. Taktu eftir hvernig viðnámið fellur niður í núll undir 92 K, þegar efnið verður ofurleiðandi.

Þótt þessi efni séu stökk og viðkvæm, sem stendur í vegi fyrir almennri notkun þeirra í bili, búa þau yfir gríðarlegum möguleikum. Vísindamenn vinna nú hörðum höndum að því að bæta vinnsluferla til að gera þessa möguleika að veruleika. Ofurleiðandi raflínur gætu flutt straum mörg hundruð kílómetra án þess að orka tapist vegna viðnáms í leiðslunum. Þetta gæti gert það kleift að staðsetja raforkuver fjarri þéttbýli, nær þeim náttúruauðlindum sem nýta þarf til orkuframleiðslunnar. Fyrsta verkefnið sem sýndi fram á fýsileika raforkuflutnings með háhitaofurleiðurum var sett á laggirnar í New York árið 2008.

Vísindamenn vinna einnig að því að nýta þessa tækni á öðrum sviðum, til dæmis við þróun á smærri og öflugri örflögum. Auk þess má nota háhitaofurleiðara til að mynda segulsvið fyrir lækningatæki, segulsviflestir og innilokunarsvið fyrir kjarnasamrunaofna (mynd 19.11).



(a) (b)

Mynd 19.11 (a) Þessi segulsviflest (eða maglev) notar ofurleiðaratækni til að hreyfast eftir teinunum. (b) Hægt er að láta segul svífa með því að nota skál sem þessa sem ofurleiðara. (ljósmynd a: breytt verk eftir Alex Needham; ljósmynd b: breytt verk eftir Kevin Jarrett)

TENGILL Á NÁMSEFNI

Í myndbandinu má sjá hvernig háhitaofurleiðari svífur eftir segulbraut.

19.2 Samhæfingarefnafræði hliðarmálma

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

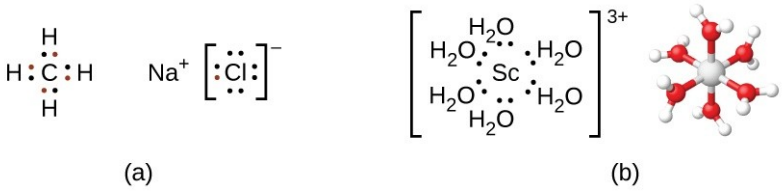
- telja upp skilgreinandi einkenni samhæfingarefnasambanda
- lýsa byggingu flétta sem innihalda eintennta og fjöltennta bindla
- nota staðlaðar nafnareglur til að nefna samhæfingarefnasambönd
- útskýra rúmhverfu og spegilhverfu og gefa dæmi um þær
- nefna nokkur dæmi um samhæfingarefnasambönd í náttúrunni og tækni

Blóðrauðinn í blóðinu, blaðgrænan í grænum plöntum, B-12-vítamín og hvatinn sem notaður er við framleiðslu á pólýetýleni innihalda öll samhæfingarefnasambönd. Málmjónir, einkum jónir hliðarmálma, mynda gjarnan fléttur. Mörg þessara efnasambanda eru mjög litsterk (mynd 19.12). Í því sem eftir er af þessum kafla skoðum við byggingu og tengi þessara merku efnasambanda.



Mynd 19.12 Málmjónir sem innihalda d-undirhvolf sem eru aðeins að hluta fyllt mynda venjulega litaðar flókajónir. Jónir með tóm d-undirhvolf (d^0) eða full d-undirhvolf (d^{10}) mynda hins vegar oftast litlausa flóka. Þessi mynd sýnir, frá vinstri til hægri, lausnir sem innihalda $[M(H_2O)_6]^{n+}$ jónir með M = Sc^{3+} (d^0), Cr^{3+} (d^3), Co^{2+} (d^7), Ni^{2+} (d^8), Cu^{2+} (d^9) og Zn^{2+} (d^{10}). (Mynd: Sahar Atwa)

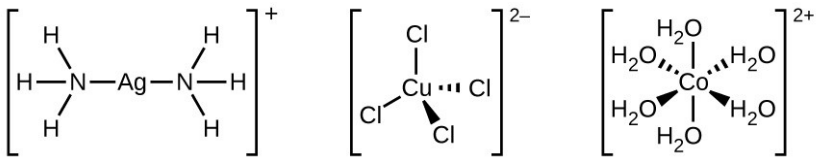
Hafðu í huga að í flestum efnasamböndum aðalflokka sameinast gildisrafeindir stakra atóma og mynda efnatengi sem uppfylla átturegluna. Til dæmis skarast fjórar gildisrafeindir kolefnis við rafeindir frá fjórum vetnisatómum og mynda CH_4. Ein gildisrafeind yfirgefur natríum og bætist við sjö gildisrafeindir klórs og myndar jónaefnið NaCl (mynd 19.13). Hliðarmálmar tengjast venjulega ekki á þennan hátt. Þeir mynda fyrst og fremst samhæfð samgilditengi, tegund Lewis-sýru-basa-víxlverkunar þar sem báðar rafeindirnar í tenginu koma frá gjafa (Lewis-basa) til rafeindaþega (Lewis-sýru). Lewis-sýran í samhæfingarefnasamböndum, oft kölluð miðlæg málmjón (eða miðlægt málmatóm), er oft hliðarmálmur eða innri hliðarmálmur, þótt frumefni í aðalflokkum geti einnig myndað samhæfingarefnasambönd. Lewis-basagjafarnir, sem kallast bindlar, geta verið fjölbreytt efni - atóm, sameindir eða jónir. Eina krafan er að þeir hafi eitt eða fleiri rafeindapör sem hægt er að gefa til miðmálmsins. Oftast felur þetta í sér gjafaratóm með stakt rafeindapar sem getur myndað samhæft samgilditengi við málminn.



Mynd 19.13 (a) Samgild tengi fela í sér deilingu rafeinda og jónatengi fela í sér flutning rafeinda sem tengjast hverri tengjandi atóm, eins og lituðu rafeindirnar gefa til kynna. (b) Hjásetutengi fela hins vegar í sér að rafeindir frá Lewis-basa eru gefnar til málmmiðju. Stöku pörin frá sex vatnssameindum mynda tengi við skandíumjónina til að mynda áttflötungsflóka. (Aðeins gefnu pörin eru sýnd.)

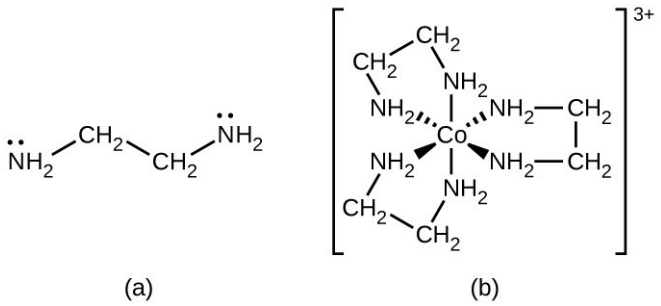
Fléttuhvolfið samanstendur af miðlægri málmjón eða miðlægu málmatómi ásamt áföstum bindlum. Hornklofar í formúlu afmarka fléttuhvolfið; efnategundir utan hornklofanna eru ekki hluti af því. Tengitala miðlægu málmjónarinnar eða málmatómsins er fjöldi gjafaratóma sem tengjast málmmiðjunni. Tengitala silfurjónarinnar í $[Ag(NH_3)_2]^+$ er tvö (mynd 19.14). Fyrir kopar(II)-jónina í $[CuCl_4]^{2-}$ er tengitalan fjögur, en fyrir kóbalt(II)-jónina í

$[Co(H_2O)_6]^{2+}$ er tengitalan sex. Hver þessara bindla er eintenntur, sem merkir bókstaflega „eintanna“, vegna þess að hann myndar aðeins eitt tengi við málmmiðjuna.



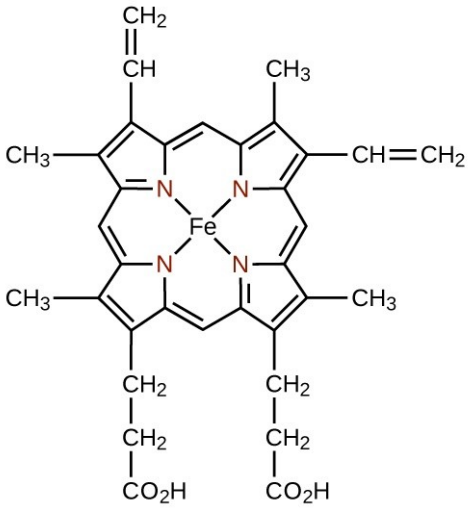
Mynd 19.14 Flókarnir (a) $[Ag(NH_3)_2]^+$, (b) $[CuCl_4]^{2-}$ og (c) $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ hafa tengitölurnar 2, 4 og 6, í þessari röð. Rúmfræði þessara flóka er sú sama og við höfum séð með VSEPR-kenningunni fyrir frumefni í aðalflokkum: línuleg, fjórflötungslaga og áttflötungslaga.

Margir aðrir bindlar tengjast málminum á flóknari hátt. Tvítenntir bindlar eru þeir þar sem tvö atóm tengjast málmmiðjunni. Til dæmis inniheldur etýlendíamín (en, $H_2NCH_2CH_2NH_2$) tvö köfnunarefnisatóm sem hvort um sig hefur stakt rafeindapar og getur þjónað sem Lewis-basi (mynd 19.15). Bæði atómin geta tengst sömu málmmiðjunni. Í fléttunni $[Co(en)_3]^{3+}$ eru þrír tvítenntir en-bindlar og tengitala kóbalt(III)-jónarinnar er sex. Algengustu tengitölurnar eru tvær, fjórar og sex, en dæmi eru þekkt um allar tengitölur frá 1 til 15.



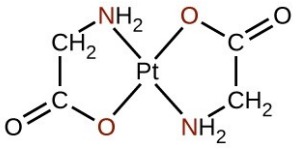
Mynd 19.15 (a) Etýlendíamín (en) bindillinn inniheldur tvö atóm með stökum pörum sem geta tengst málmmiðjunni. (b) Kóbalt(III)-flókinn $[Co(en)_3]^{3+}$ hefur þrjá slíka bindla, sem hver um sig myndar tvö tengi við kóbaltjónina. $\left[Co\left(en\right)_3\right]^{3+}$

Sérhver bindill sem tengist miðlægri málmjón með fleiri en einu gjafaratómi er fjöltenntur bindill (eða „margtenntur“) vegna þess að hann getur bitið í málmmiðjuna með fleiri en einu tengi. Hugtakið klóflóki (e. chelate), sem dregið er af gríska orðinu yfir „kló“, er einnig notað til að lýsa þessari tegund víxlverkunar. Margir fjöltenntir bindlar eru klóbindlar og flóki sem samanstendur af einum eða fleiri slíkum bindlum og miðlægum málmi er klóflóki. Klóbindill kallast einnig klóbindiefni. Klóbindill heldur málmjóninni á svipaðan hátt og kló heldur um glerkúlu. Mynd 19.15 sýndi eitt dæmi um klóflóka. Hem-flókinn í blóðrauða er annað mikilvægt dæmi (mynd 19.16). Hann inniheldur fjöltenntan bindil með fjórum gjafaratómum sem tengjast járni.



Mynd 19.16 Eini bindillinn hem inniheldur fjórar köfnunarefnisatóm sem tengjast járni í blóðrauða og mynda klóflóka.

Fjöltenntir bindlar eru stundum auðkenndir með forskeytum sem gefa til kynna fjölda gjafaratóma í bindlinum. Eins og við höfum séð eru bindlar með eitt gjafaratóm, svo sem NH_3, Cl^- og H_2O, eintenntir bindlar. Bindlar með tvo gjafahópa eru tvítenntir bindlar. Etýlendíamín, $H_2NCH_2CH_2NH_2$, og anjón glýsíns, $NH_2CH_2CO_2^-$ (mynd 19.17), eru dæmi um tvítennta bindla. Þrítenntir, fjórtenntir, fimmtenntir og sextenntir bindlar innihalda þrjú, fjögur, fimm og sex gjafaratóm, í sömu röð. Bindillinn í hemi (mynd 19.16) er fjórtenntur bindill.$NH_2CH_2CO_2^-$



Mynd 19.17 Hver af anjónabindlunum sem sýndir eru tengist á tvítenntan hátt við platínu(II), þar sem bæði köfnunarefnis- og súrefnisatóm tengjast málminum.

Nafnakerfi flóka

Nafnakerfi flókanna byggist á kerfi sem Alfred Werner, svissneskur efnafræðingur og Nóbelsverðlaunahafi, stakk upp á. Framúrskarandi starf hans fyrir meira en 100 árum lagði grunninn að skýrari skilningi á þessum efnasamböndum. Eftirfarandi fimm reglur eru notaðar við nafngiftir flóka:

1. Ef samhæfingarefnasamband er jóníska skal nefna katjónina fyrst og anjónina síðan, í samræmi við venjubundið nafnakerfi.
2. Nefnið bindlana fyrst og síðan miðlæga málminn. Nefnið bindlana í stafrófsröð. Neikvæðir bindlar (anjónir) fá nöfn sem mynduð eru með því að bæta -o við stofn nafns hópsins. Dæmi um þetta má sjá í töflu 19.1. Fyrir flesta hlutlausa bindla er nafn sameindarinnar notað. Fjórar algengar undantekningar eru akva (H_2O), ammín (NH_3),

karbónýl (CO) og nítrósýl (NO). Til dæmis nefnist $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ díammíntetraklóróplatína(IV).
Examples of Anionic Ligands

Tafla 19.1

Anjóníska bindill	Heiti
F^-	flúoró
Cl^-	klóró
Br^-	brómó
I^-	joðó
CN^-	sýanó
NO_3^-	nítrató
OH^-	hýdroxó
O^{2-}	oxó
$C_2O_4^{2-}$	oxalató
CO_3^{2-}	karbónató

3. Ef fleiri en einn bindill af tiltekinni gerð er til staðar er fjöldinn gefinn til kynna með forskeytunum dí- (fyrir tvo), trí- (fyrir þrjá), tetra- (fyrir fjóra), penta- (fyrir fimm) og hexa- (fyrir sex). Stundum eru forskeytin bis- (fyrir tvo), tris- (fyrir þrjá) og tetrakis- (fyrir fjóra) notuð þegar nafn bindilsins inniheldur nú þegar dí-, trí- eða tetra-, eða þegar nafn bindilsins byrjar á sérhljóða. Til dæmis notar jónin bis(bípýridýl)osmíum(II) bis- til að tákna að tveir bindlar tengjast Os og hver bípýridýlbindill inniheldur tvo pýridínhópa (C_5H_4N).

Þegar fléttan er annaðhvort katjón eða hlutlaus sameind er nafn miðlæga málmatómsins skrifað eins og nafn frumefnisins og því fylgir rómversk tala í sviga til að sýna oxunarstig þess (tafla 19.2 og tafla 19.3). Þegar fléttan er anjón er viðskeytinu -at bætt við stofn nafns málmsins, og því fylgir rómversk tala sem tilgreinir oxunarstig hans (tafla 19.4). Stundum er latneskt nafn málmsins notað þegar íslenska nafnið er óþjált. Til dæmis er ferrat notað í stað járnats, plúmbat í stað blýats og stannat í stað tinats. Oxunarstig málmsins ákvarðast út frá hleðslu hvers bindils og heildarhleðslu samhæfingarefnasambandsins. Til dæmis, í $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Br$, hefur fléttuhvolfið (í hornklofum) hleðsluna 1+ til að vega upp á móti brómíðjóninni. Vatnsbindlarnir eru hlutlausir og klóríðbindlarnir eru anjóníska með hleðsluna 1– hver. Til að ákvarða oxunarstig málmsins jöfnum við heildarhleðsluna við summu hleðslu bindlanna og málmsins: $+1 = -2 + x$, þannig að oxunarstigið (x) er jafnt og 3+.

Dæmi þar sem flókinn er katjón

Tafla 19.2

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	hexaammínkóbalt(III)klóríð
$[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+}$	tetraammíndíklórplatína(IV)jón
$[Ag(NH_3)_2]^+$	díammínsilfur(I)jón
$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$	tetraakvadíklórkróm(III)klóríð
$[Co(H_2NCH_2CH_2NH_2)_3]_2(SO_4)_3$	tris(etýlendíamín)kóbalt(III)súlfat

Dæmi þar sem flókinn er hlutlaus

Tafla 19.3

$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$	díammíntetraklórplatína(IV)
$[Ni(H_2NCH_2CH_2NH_2)_2Cl_2]$	díklórbis(etýlendíamín)nikkel(II)

Dæmi þar sem flókinn er anjón

Tafla 19.4

$[PtCl_6]^{2-}$	hexaklórplatínat(IV)jón
$Na_2[SnCl_6]$	natríumhexaklórstannat(IV)

TENGILL Á NÁMSEFNI

Heldurðu að þú skiljir nafngiftir flóka? Þú getur skoðað fleiri dæmi og prófað þig áfram með netprófum á vefsíðu Háskólans í Sydney.

DÆMI 19.4

Tengitölur og oxunarstig

Ákvarðaðu nafn eftirfarandi flóka og gefðu upp tengitölu miðmálmsatómsins.

(a) $Na_2[PtCl_6]$

(b) $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$

(c) $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$

Lausn

(a) Hér eru tvær Na^+-jónir, þannig að fléttuhvolfið hefur hleðsluna mínus tvö: $[PtCl_6]^{2-}$. Þar sem sex anjóníska klóríðbindlar eru til staðar gildir $-2 = -6 + x$, og oxunarstig platínunnar er 4+. Nafn flókans er natríumhexaklóróplatínat(IV) og tengitalan er sex. (b) Fléttuhvolfið hefur hleðsluna 3− miðað við þrjár K^+-jónir, og oxalatbindlarnir hafa hver um sig hleðsluna 2−. Því er oxunarstig málmsins gefið með $-3 = -6 + x$, og þetta er járn(III)-flóki. Nafnið er

kalíumtrisoxalatferrat(III) (athugið að tris er notað í stað tri vegna þess að nafn bindilsins byrjar á sérhljóða). Þar sem oxalat er tvítenntur bindill hefur þessi flóki tengitöluna sex. (c) Í þessu dæmi hefur fléttuhvolfið katjóníska hleðslu upp á 2+. NH_3-bindillinn er hlutlaus, en klóróbindillinn hefur hleðsluna 1−. Oxunarstigið finnst með $+2 = -1 + x$ og er 3+, þannig að flókinn er pentaammínklórókóbalt(III)klóríð og tengitalan er sex.

Prófaðu þig

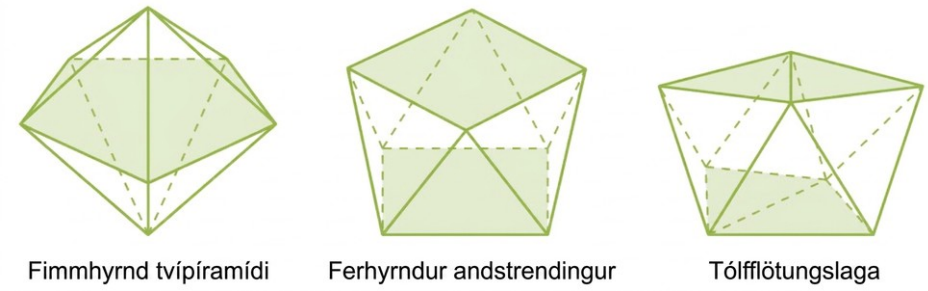
Flókinn kalíumdísýanóargentat(I) er notaður til að búa til sótthreinsandi efnasambönd. Gefðu upp formúluna og tengitöluna.

SVAR:

$K[Ag(CN)_2]$; tengitala tvö

Bygging flóka

Hjá fléttum hliðarmálma ákvarðar tengitalan rúmfræðina umhverfis miðlægu málmjónina. Algengustu byggingar flétta í samhæfingarefnasamböndum eru ferningslaga sléttar, fjórflötungslaga og áttflötungslaga, sem svara til tengitalnanna fjögur, fjögur og sex. Tengitölur hærri en sex eru sjaldgæfari og gefa af sér fjölbreyttar byggingar (sjá mynd 19.18 og töflu 19.5):



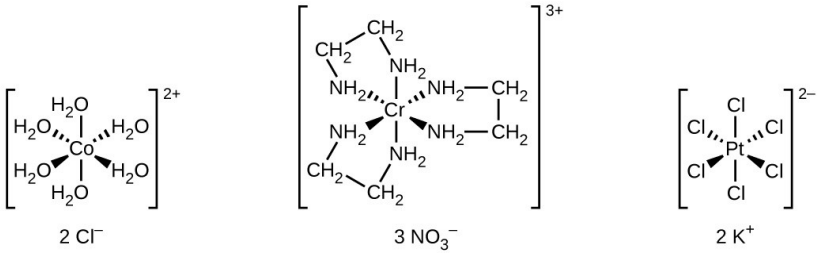
Mynd 19.18 Hér má sjá rúmfræði nokkurra flóka með tengitölurnar sjö og átta.

Tengitölur og sameindarúmfræði

Tafla 19.5

Tengitala	Sameindarúmfræði	Dæmi
2	línuleg	$[Ag(NH_3)_2]^+$
3	þríhyrningslaga flöt	$[Cu(CN)_3]^{2-}$
4	tetrahedral(d^0 or d^{10}), low oxidation states for M	$[Ni(CO)_4]$
4	square planar (d^8)	$[Ni(CN)_4]^{2-}$
5	þríhyrnd tvípýramídalaga	$[CoCl_5]^{2-}$
5	ferningspýramídalaga	$[VO(CN)_4]^{2-}$
6	áttflötungslaga	$[CoCl_6]^{3-}$
7	fimmhyrndur tvípýramídi	$[ZrF_7]^{3-}$
8	ferningslaga andprisma	$[ReF_8]^{2-}$
8	tólfflötungur	$[Mo(CN)_8]^{4-}$
9 og yfir	flóknari byggingar	$[ReH_9]^{2-}$

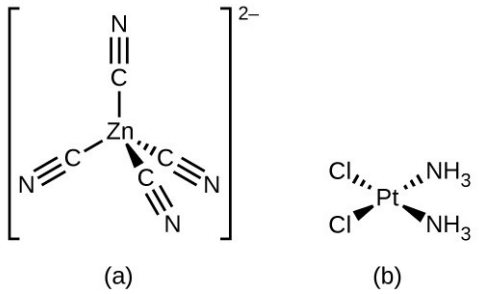
Ólíkt atómum í aðalflokkum, þar sem bæði tengirafeindir og ótengdar rafeindir ráða lögun sameindarinnar, breyta ótengdar d-rafeindirnar ekki upprðun bindlanna. Áttflötungsflókar hafa tengitöluna sex og gjafaatómin sex raðast á horn áttflötungs umhverfis miðjumálmjónina. Dæmi um þetta má sjá á mynd 19.19. Klóríð- og nítratjónirnar í $[Co(H_2O)_6]Cl_2$ og $[Cr(en)_3](NO_3)_3$, auk kalíumjónanna í $K_2[PtCl_6]$, eru utan hornklofanna og tengjast ekki málmjóninni.



Mynd 19.19 Margir hliðarmálmsflókar taka á sig áttflötungslögun þar sem sex gjafaatóm mynda 90° tengihorn umhverfis miðjuatómið við aðlæga bindla. Athugið að aðeins bindlar innan fléttuhvolfsins hafa áhrif á lögunina umhverfis málmmiðjuna.

Fyrir hliðarmálma með tengitöluna fjórir eru tvær mismunandi rýmisbyggingar mögulegar: fjórflötungslögun eða ferningslaga slétt lögun. Ólíkt frumefnum í aðalflokkum, þar sem hægt er að spá fyrir um þessar rýmisbyggingar út frá VSEPR-kenningunni, þarf ítarlegri umfjöllun um rafeindasvigrúm hliðarmálma (sem fjallað er um í kaflanum um kristalsviðskenninguna) til að spá fyrir um hvaða flókar verða fjórflötungslaga og hverjir verða ferningslaga sléttir. Í fjórflötungsflókum eins og $[Zn(CN)_4]^{2-}$ (mynd 19.20) myndar hvert par bindla 109,5° horn. Í

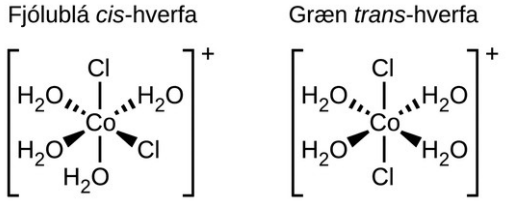
ferningslaga sléttum flókum, eins og $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, hefur hver bindill tvo aðra bindla í 90° horni (kallaðar cis-stöður) og einn viðbótarbindil í 180° horni, í trans-stöðu.



Mynd 19.20 Hliðarmálmar með tengitöluna fjórir geta tekið á sig fjórflötungslögun (a) eins og í $K_2[Zn(CN)_4]$ eða ferningslaga slétta lögun (b) eins og sýnt er í $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.

Hverfur í flókum

Hverfur eru mismunandi efni sem hafa sömu efnaformúlu. Hliðarmálmsflókar eru oft til sem rúmhverfur, þar sem sömu atóm eru tengd með sömu tegundum tengja en raðast á mismunandi hátt í rýminu. Fléttur með tvo mismunandi bindla í cis- og trans-stöðum frá tilteknum bindli geta myndað rúmhverfur. Til dæmis hefur áttflötungsjónin $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ tvær hverfur. Í cis-stillingu eru klóríðbindlarnir tveir hlið við hlið (mynd 19.21). Hin hverfan, trans-stillingin, hefur klóríðbindlana tvo beint á móti hvor öðrum.



Mynd 19.21 Cis- og trans-hverfur $[Co(H_2O)_4Cl_2]^+$ innihalda sömu bindla tengda við sömu málmjón, en rýmisuppröðunin veldur því að þessi tvö efnasambönd hafa mjög ólíka eiginleika.

Mismunandi rúmhverfur efnis eru ólík efnasambönd. Þær sýna mismunandi eiginleika, jafnvel þótt þær hafi sömu formúlu. Til dæmis eru rúmhverfurnar tvær af $[Co(NH_3)_4Cl_2]NO_3$ ólíkar á litinn; cis-formið er fjólublátt en trans-formið er grænt. Þar að auki hafa þessar rúmhverfur mismunandi tvískautsvægi, leysni og hvarfgirni. Sem dæmi um hvernig uppröðun í rými getur haft áhrif á eiginleika sameinda má skoða skautun rúmhverfanna tveggja af $[Co(NH_3)_4Cl_2]NO_3$. Munum að skautun sameindar eða jónar ræðst af tvískautsvægi tengjanna (sem stafar af mismunandi rafneikvæðni atómanna sem tengjast) og uppröðun þeirra í rými. Í annarri rúmhverfunni valda cis-klóríðbindlar meiri rafeindaþéttleika öðrum megin í sameindinni en hinum megin, sem gerir hana skautaða. Í trans-rúmhverfunni er hver bindill beint á móti sams konar bindli, þannig að tvískautsvægi tengjanna eyða hvert öðru út og sameindin er óskautuð.

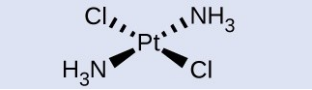
DÆMI 19.5

Rúmmyndbrigði

Greindu hvaða rúmmyndbrigði af $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ er sýnt á mynd 19.20. Teiknaðu hitt rúmmyndbrigðið og gefðu upp fullt heiti þess.

Lausn

Á mynd 19.20 eru klórbindlarnir tveir í cis-stöðum. Hitt formið er sýnt á mynd 19.22. Þegar tilteknar hverfur eru nefndar er forskeytið sett fyrir framan nafnið. Þess vegna er þessi flóki trans-díammíndíklóróplatína(II).

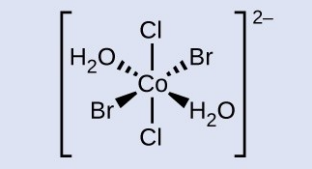


Mynd 19.22 Í trans-hverfu $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ er hver bindill beint á móti öðrum bindli.

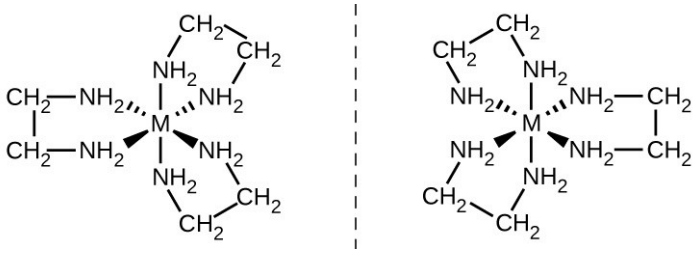
Prófaðu þig

Teiknaðu jónina trans-díakva-trans-tvíbrómó-trans-tvíklórókóbalt(II).

SVAR:

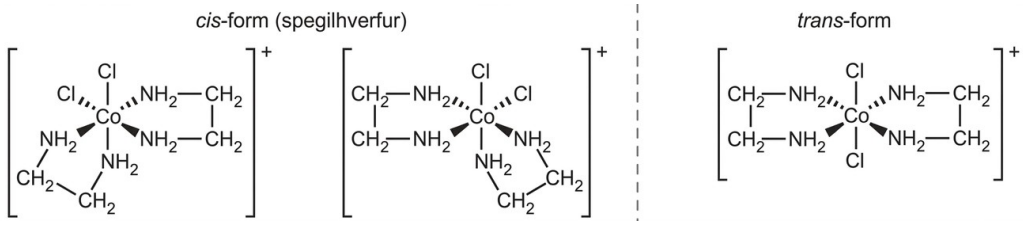


Önnur mikilvæg tegund hverfa eru spegilhverfur, þar sem tveir hlutir eru nákvæmar spegilmyndir hvor af öðrum en ekki er hægt að stilla þeim upp þannig að allir hlutar þeirra falli saman. Þetta þýðir að spegilhverfur eru ósamfellanlegar spegilmyndir. Klassískt dæmi eru hendur: hægri og vinstri hönd eru spegilmyndir hvor af annarri en geta ekki fallið saman. Spegilhverfur eru mjög mikilvægar í lífrænni efnafræði og lífefnafræði vegna þess að lífræn kerfi nýta oft eina ákveðna spegilhverfu en ekki hina. Ólíkt rúmhverfum hafa pör spegilhverfa nákvæmlega sömu eiginleika (suðumark, skautun, leysni o.s.frv.). Spegilhverfur eru aðeins ólíkar að því leyti hvernig þær verka á skautað ljós og hvernig þær hvarfast við aðrar spegilhverfur. Hvað varðar fléttur mynda mörg samhæfingarefnasambönd eins og $[M(en)_3]^{n+}$ [þar sem M^{n+} er miðlæg málmjón á borð við járn(III) eða kóbalt(II)] spegilhverfur, eins og sýnt er á mynd 19.23. Þessar tvær hverfur hvarfast á ólíkan hátt við aðrar spegilhverfur. Til dæmis eru DNA-gormar spegilhverfir og það form sem finnst í náttúrunni (hægrisnúið DNA) binst aðeins annarri hverfunni af $[M(en)_3]^{n+}$ en ekki hinni.



Mynd 19.23 Fléttan $[M(en)_3]^{n+}$ (M^{n+} = málmjón, en = etýlendíamín) hefur ósamfellanlega spegilmynd.

Jónin $[Co(en)_2Cl_2]^+$ sýnir rúmhverfu (cis/trans) og cis-hverfa hennar er til sem par spegilhverfa (mynd 19.24).



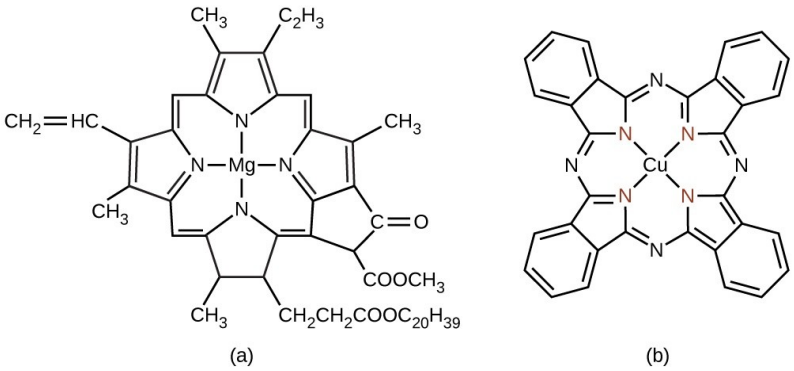
Þrjú hverfuform af $[Co(en)_2Cl_2]^+$ eru til. Trans-hverfan, sem myndast þegar klóratómin eru staðsett við 180° horn, hefur mjög ólíka eiginleika miðað við cis-hverfurnar. Spegilmyndir cis-hverfunnar mynda par spegilhverfa, sem hafa nákvæmlega sömu hegðun nema þegar þær hvarfast við aðrar spegilhverfur.

Tengihverfur koma fyrir þegar samhæfingarefnasambandið inniheldur bindil sem getur tengst hliðarmálmsmiðjunni í gegnum tvö mismunandi atóm. Til dæmis getur CN-bindillinn tengst í gegnum kolefnisatómið (sýanó) eða í gegnum köfnunarefnisatómið (ísósýanó). Á sama hátt getur SCN^- tengst í gegnum brennisteins- eða köfnunarefnisatómið, sem gefur af sér tvö aðskilin efnasambönd ($[Co(NH_3)_5SCN]^{2+}$ eða $[Co(NH_3)_5NCS]^{2+}$).

Jónunarhverfur (eða hnitunarhverfur) myndast þegar anjóníska bindli í innra hnitunarhvolfinu er skipt út fyrir mótejón úr ytra hnitunarhvolfinu. Einfalt dæmi um par jónunarhverfa eru $[CoCl_6][Br]$ og $[CoCl_5Br][Cl]$.

Flókasambönd í náttúru og tækni

Blaðgræna, græna litarefnið í plöntum, er flóki sem inniheldur magnesíum (mynd 19.25). Þetta er dæmi um frumefni úr aðalflokki í samhæfingarefnasambandi. Plöntur sýnast grænar vegna þess að blaðgræna gleypir rautt og fjólublátt ljós; endurkastaða ljósið sýnist þar af leiðandi grænt. Orkan sem hlýst af gleypni ljóssins nýtist í ljóstillífun.



Mynd 19.25 (a) Blaðgræna er til í nokkrum mismunandi formum sem öll hafa sömu grunnbyggingu umhverfis magnesíummiðjuna. (b) Koparþalósýanínblátt, sem er ferningslaga og flatur koparflóki, finnst í sumum bláum litarefnum.

EFNAFRÆÐI Í DAGLEGU LÍFI

Hliðarmálmahvatar

Ein mikilvægasta notkunin á hliðarmálmum er sem iðnaðarhvatar. Eins og þú manst úr kaflanum um hvarfahraða eykur hvati hvarfahraðann með því að lækka virkjunarorkuna og endurmyndast í hvatahringnum. Yfir 90% allra framleiddra vara eru búnar til með hjálp eins eða fleiri hvata. Geta hliðarmálma til að binda bindla og breyta oxunarstigum gerir þá mjög hentuga til notkunar sem hvata. Vanadínoxíð er notað til að framleiða 230,000,000 tonn af brennisteinssýru á heimsvísu á hverju ári, sem aftur er notuð til að búa til allt frá áburði til matardósa. Plast er framleitt með hjálp hliðarmálmahvata, ásamt hreinsiefnum, áburði, málningu og fleiru (sjá mynd 19.26). Mjög flókin lyf eru framleidd með hvötum sem eru valkvæðir og hvarfast við eitt tiltekið tengi úr miklum fjölda möguleika. Hvatar gera ferla hagkvæmari og umhverfisvænni. Þróun nýrra hvata og betri skilningur á núverandi kerfum eru mikilvæg svið í nútímarannsóknum.

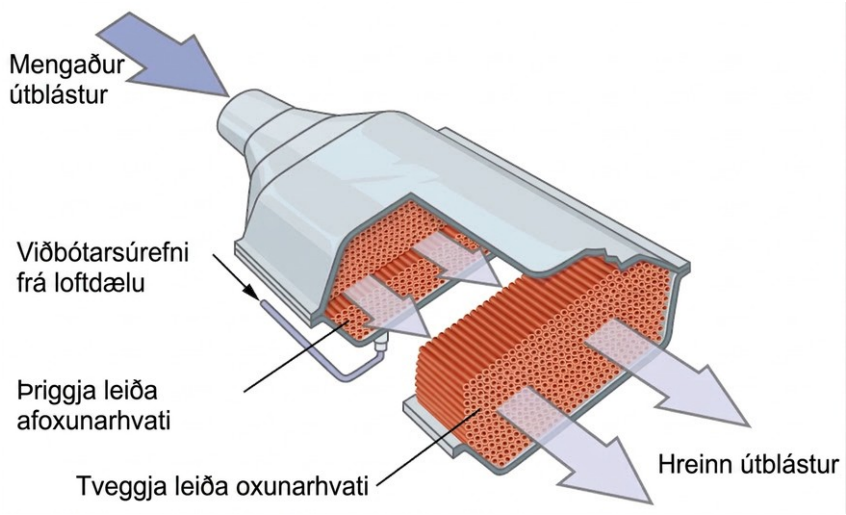


Mynd 19.26 (a) Hreinsiefni, (b) málning og (c) áburður eru öll framleidd með hliðarmálmahvötum. (mynd a: breytt verk eftir „Mr. Brian“/Flickr; mynd b: breytt verk eftir Ewen Roberts; mynd c: breytt verk eftir „osseous“/Flickr)

SVIPMYND AF EFNAFRÆÐINGI

Deanna D’Alessandro

Dr. Deanna D'Alessandro þróar ný efni sem innihalda málma og sýna einstaka rafeinda-, ljósfræði- og seguleiginleika. Rannsóknir hennar sameina svið grunnrannsókna í ólífrænni efnafræði og eðlisefnafræði við efnisverkfræði. Hún vinnur að mörgum mismunandi verkefnum sem byggjast á hliðarmálmum. Til dæmis fangar ein tegund efnasambands, sem hún er að þróa, koldíoxíðúrgang frá orkuverum og breytir honum með hvata í gagnlegar afurðir (sjá mynd 19.27).



Mynd 19.27 Hvarfakútar breyta koldíoxíðútblæstri frá orkuverum í gagnlegar afurðir og finnast einnig í bílum, líkt og sá sem hér er sýndur.

Annað verkefni felur í sér þróun á gljúpum, svamplíkum efnum sem eru „ljósvirk“. Gleypni ljóss veldur því að holrými svampsins breyta um stærð, sem gerir kleift að stjórna sveimi gass. Þetta hefur mörg möguleg og gagnleg notagildi, allt frá því að knýja bíla með vetniseldsneytisrafölum til þess að búa til betri rafeindaíhluti. Þótt þau séu ekki samhæfingarefnasambönd eru sjálflitandi sólgleraugu dæmi um ljósvirkt efni.

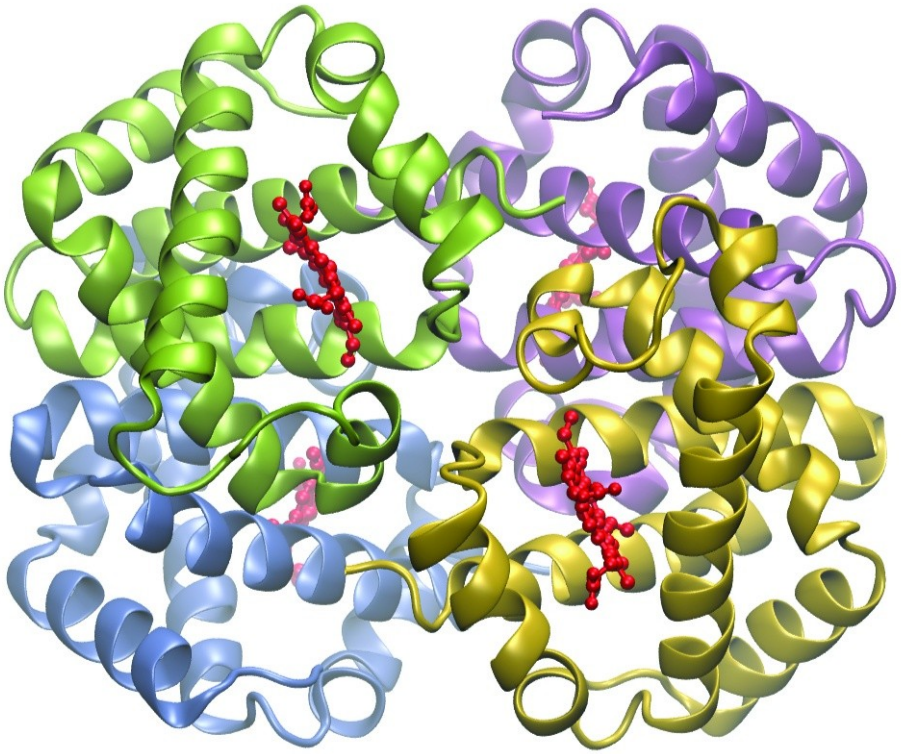
Horfðu á þetta myndband til að fræðast meira um þessar rannsóknir og hlusta á dr. D'Alessandro (sýnda á mynd 19.28) lýsa því hvernig það er að vera rannsóknarefnafræðingur.



Mynd 19.28 Dr. Deanna D'Alessandro er rannsakandi á sviði virkra efna. Starf hennar sameinar svið ólífrænnar efnafræði og eðlisefnafræði við verkfræði, þar sem hún vinnur með hliðarmálma til að búa til ný kerfi til að knýja bíla og umbreyta orku (ljósmynd: birt með góðfúslegu leyfi Deönnu D'Alessandro).

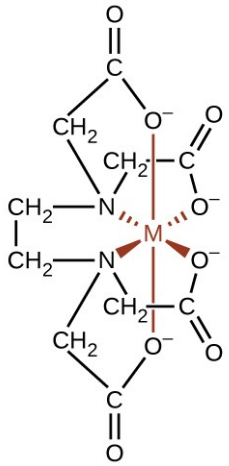
Mörg önnur samhæfingarefnasambönd eru einnig skærlit. Ferningslaga kopar(II)-efnasambandið þalósýanínblátt (af mynd 19.25) er eitt margra slíkra efnasambanda sem notuð eru sem litarefni. Þetta efnasamband er notað í blátt blek, bláar gallabuxur og ákveðna bláa málningu.

Bygging hem-hópsins (mynd 19.29), járninnihaldandi fléttunnar í blóðrauða, er mjög lík byggingu blaðgrænu. Í blóðrauða er rauði hem-hópurinn tengdur stórri próteinsameind (glóbíni) með tengingu próteinsins við hem-bindilinn. Súrefnissameindir eru fluttar með blóðrauða í blóðinu með því að bindast járnmiðjunni. Þegar blóðrauðinn tapar súrefni sínu breytist liturinn í blárautt. Blóðrauði flytur aðeins súrefni ef járnið er Fe^{2+}; oxun járnsins í Fe^{3+} kemur í veg fyrir súrefnisflutning.



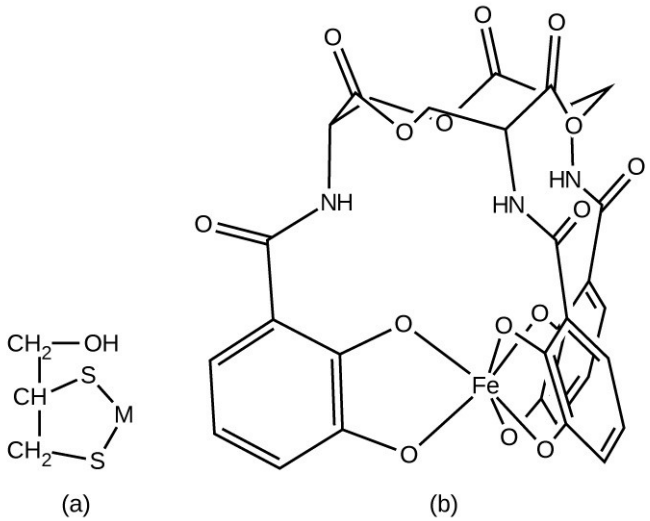
Mynd 19.29 Blóðrauði inniheldur fjórar próteinundireiningar og hefur hver þeirra járnmiðju sem tengist hem-bindli (sýndur í rauðu), sem er tengdur við glóbínprótein. Hver undireining er sýnd í mismunandi lit.

Klóbindiefni eru oft notuð til að mýkja vatn vegna þess að þau binda jónir eins og Ca^{2+}, Mg^{2+} og Fe^{2+}, sem gera vatn hart. Margar málmjónir eru einnig óæskilegar í matvælum vegna þess að þessar jónir geta hvatað efnahvörf sem breyta lit matvæla. Klóbindiefni eru gagnleg sem rotvarnarefni. Til dæmis tengist bindillinn EDTA, $(HO_2CCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2CO_2H)_2$, við málmjónir í gegnum sex gjafaratóm og kemur í veg fyrir að málmarnir hvarfist (mynd 19.30). Þessi bindill er einnig notaður til að binda málmjónir í pappírsframleiðslu, vefnaðarvöru og hreinsiefnum, og hefur lyfjafræðilegt notagildi.



Mynd 19.30 Bindillinn EDTA binst fjölmörgum málmjónum rammlega með því að mynda sextengda flóka.

Klóbindiefni sem binda málmjónir eru einnig notuð sem lyf. British Anti-Lewisite (BAL), $HSCH_2CH(SH)CH_2OH$, er lyf sem þróað var í fyrri heimsstyrjöldinni sem móteitur við arsenbyggðu hernaðargasinu Lewisite. BAL er nú notað til að meðhöndla eitrun af völdum þungmálma, svo sem arsens, kvikasilfurs, þallíums og króms. Lyfið er bindill og verkar með því að mynda vatnsleysanlegan klóflóka með málminum; nýrun skilja síðan þennan málmklóflóka út (mynd 19.31). Annar fjöltenntur bindill, enteróbaktín, sem einangraður er úr ákveðnum bakteríum, er notaður til að mynda flóka með járni og stjórna þannig alvarlegri uppsöfnun járns hjá sjúklingum með blóðsjúkdóma á borð við Cooley-blóðleysi, sem þurfa tíðar blóðgjafir. Þegar blóðið úr blóðgjöfinni brotnar niður verða venjuleg efnaskiptaferli sem fjarlægja járn ofhlaðin, og umframjárn getur safnast upp í lífshættulegu magni. Enteróbaktín myndar vatnsleysanlegan flóka með umframjárni og líkaminn getur þá skilið flókann út á öruggan hátt.

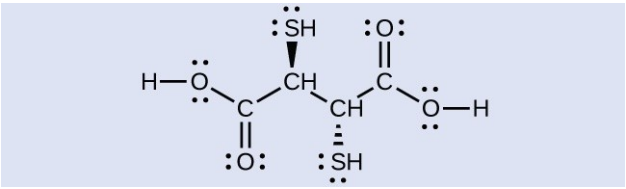


Mynd 19.31 Flókasambönd eru notuð sem lyf. (a) British Anti-Lewisite er notað til að meðhöndla þungmálmaeitrun með því að hnita málma (M), og enteróbaktín (b) gerir kleift að fjarlægja umframjárn úr blóðinu.

DÆMI 19.6

Klómeðferð

Bindlar á borð við BAL og enteróbaktín eru mikilvægir í læknisfræðilegri meðferð við þungmálmaeitrun. Klómeðferðir geta þó raskað eðlilegum styrk jóna í líkamanum og valdið alvarlegum aukaverkunum. Því leita vísindamenn að nýjum klóbindilyfjum. Eitt lyf sem hefur verið þróað er tvímerkaptósúrsteinssýra (DMSA), sem sýnd er á mynd 19.32. Greindu hvaða atóm í þessari sameind gætu verkað sem gjafaratóm.



Mynd 19.32 Tvímerkaptósúrsteinssýra er notuð til að meðhöndla þungmálmaeitrun.

Lausn

Öll súrefnis- og brennisteinsatómin hafa stök rafeindapör sem hægt er að nota til að tengjast málmmiðju, þannig að sex möguleg gjafaratóm eru í sameindinni. Frá rúmfræðilegu sjónarmiði geta aðeins tvö þessara atóma tengst málmi í einu. Algengasti bindihátturinn felur í sér tengingu eins brennisteinsatóms og eins súrefnisatóms, þannig að fimmliða hringur myndast með málminum.

Prófaðu þig

Sumir iðkendur óhefðbundinna lækninga mæla með klómeðferðum við kvillum sem tengjast ekki þungmálmum með skýrum hætti, svo sem krabbameini og einhverfu, þótt mörg vísindasamtök mæli gegn slíkri iðkun. Nefndu að minnsta kosti tvo líffræðilega mikilvæga málma sem klómeðferð gæti raskað.

1

National Council against Health Fraud, *NCAHF Policy Statement on Chelation Therapy*, (Peabody, MA, 2002).

SVAR:

Ca, Fe, Zn og Cu

Bindlar eru einnig notaðir í rafhúðunariðnaði. Þegar málmjónir eru afoxaðar til að framleiða þunna málmhúð geta málmar klumpast saman og myndað klasa og nanóagnir. Þegar málmfléttur eru notaðar halda bindlarnir málmatómunum aðskildum. Í ljós hefur komið að margir málmar mynda sléttara, jafnara, fallegra og viðloðanlegra yfirborð þegar þeir eru húðaðir úr baði sem inniheldur málminn sem flókajón. Því eru fléttur á borð við $[Ag(CN)_2]^-$ og $[Au(CN)_2]^-$ mikið notaðar í rafhúðunariðnaði.

Árið 1965 uppgötvuðu vísindamenn við Michigan State University platínufléttu sem hamlaði frumuskiptingu í ákveðnum örverum. Síðari rannsóknir sýndu að fléttan var cis-díammíndíklóróplatína(II), $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, og að trans-hverfan var ekki virk. Hömlun á frumuskiptingu benti til þess að þetta ferningslaga slétta efnasamband gæti verið krabbameinslyf. Árið 1978 samþykkti Matvæla- og lyfjaeftirlit Bandaríkjanna þetta efnasamband, þekkt sem cisplatín, til notkunar við meðferð á ákveðnum tegundum krabbameins. Síðan þá hafa mörg svipuð platínusambönd verið þróuð til krabbameinsmeðferðar. Í öllum tilvikum eru þetta cis-hverfur og aldrei trans-hverfur. Díammínhlutanum $(NH_3)_2$ er haldið en aðrir hópar koma í stað díklóróhlutans $(Cl)_2$. Nýrri lyf eru meðal annars karbóplatín, oxalíplatín og satraplatín.

19.3 Litrófs- og seguleiginleikar samhæfingarefnasambanda

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- lýsa í grófum dráttum grunnhugmyndum kristalsviðskenningarinnar (CFT)
- greina sameindarúmfræði sem tengist mismunandi klofnunarmynstrum d-svigrúma
- segja fyrir um rafeindaskipan klofinna d-svigrúma fyrir valin atóm eða jónir hliðarmálma
- útskýra litrófs- og seguleiginleika út frá hugtökum kristalsviðskenningarinnar

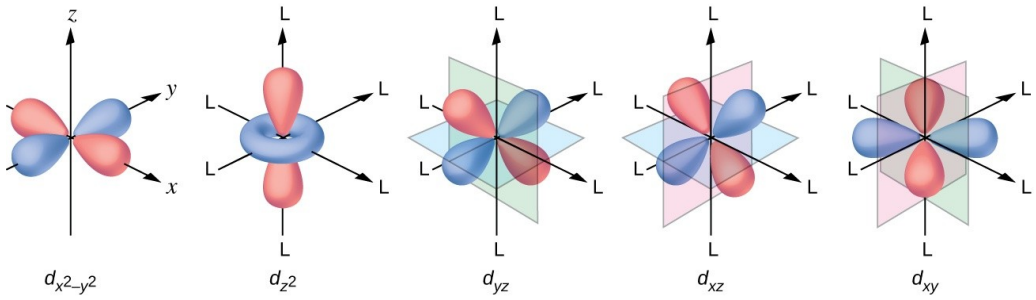
Ekki er hægt að útskýra hegðun samhæfingarefnasambanda á fullnægjandi hátt með sömu kenningum og notaðar eru í efnafræði aðalflokka. Sú rúmfræði sem mælist í fléttum samræmist ekki því að blönduð svigrúm á miðlæga málminum skarist við svigrúm bindla, eins og gildistengjakenningin myndi spá fyrir um. Litirnir sem sjást benda til þess að d-svigrúmin séu oft á mismunandi orkuþrepum í stað þess að vera öll jafngild, það er að segja með sömu orku, líkt og p-svigrúmin þrjú. Til að útskýra stöðugleika, byggingu, liti og seguleiginleika flétta hliðarmálma hefur annað tengjalíkan verið þróað. Rétt eins og gildistengjakenningin útskýrir marga þætti efnatengja í efnafræði aðalflokka, kemur kristalsviðskenningin að góðum notum við að skilja og spá fyrir um hegðun flétta hliðarmálma.

Kristalsviðskenningin

Til að skýra hegðun flétta hliðarmálma, til dæmis hvernig litir myndast, hefur verið þróað líkan sem byggist á rafstöðuáhrifum milli rafeinda bindlanna og rafeinda í óblönduðum d-svigrúmum miðlæga málmatómsins. Þetta rafstöðulíkan er kristalsviðskenningin (CFT). Hún gerir okkur kleift að skilja, túlka og spá fyrir um liti, seguleiginleika og tilteknar byggingar samhæfingarefnasambanda hliðarmálma.

Kristalsviðskenningin (CFT) beinist að ótengdum rafeindum miðlægu málmjónarinnar í fléttum, ekki að tengjum milli málms og bindla. Líkt og gildistengjakenningin segir CFT aðeins hluta sögunnar um hegðun flétta. Hún lýsir þó þeim hluta sem gildistengjakenningin nær ekki yfir. Í sinni hreinustu mynd hunsar CFT öll samgild tengi milli bindla og málmjóna. Bæði bindillinn og málmurinn eru þá meðhöndluð sem örsmáar punkthleðslur.

Allar rafeindir eru neikvætt hlaðnar og því hrinda rafeindirnar sem bindlarnir gefa frá sér rafeindum miðmálmsins frá sér. Skoðum nú hegðun rafeindanna í óblönduðum d-svigrúmum í áttflötungsflóka. d-svigrúmin fimm samanstanda af blaðlaga svæðum og raðast í rými eins og sýnt er á mynd 19.33. Í áttflötungsflóka tengjast bindlarnir sex eftir ásunum.



Mynd 19.33 Hér eru sýndir stefnueiginleikar d-svigrúmanna fimm. Skyggðu hlutarnir sýna fasa svigrúmanna. Bindlarnir (L) raðast eftir ásunum. Til skýrleika hafa bindlarnir verið fjarlægðir úr svigrúminu svo hægt sé að sýna ásamerkingarnar.$d_{x^2-y^2}$

Í ófléttaðri málmjón í gasfasa dreifast rafeindirnar á d-svigrúmin fimm í samræmi við reglu Hunds, þar sem öll svigrúmin hafa sömu orku. Þegar bindlar tengjast málmjóninni er orka d-svigrúmanna hins vegar ekki lengur sú sama.

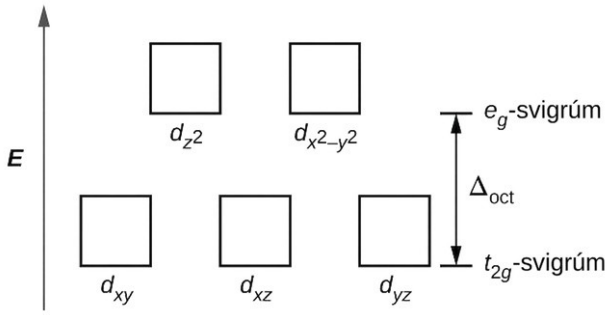
Í áttflötungsflókum beinast blöð tveggja af fimm d-svigrúmunum, d_z²- og d_x²–y²-svigrúmanna, að bindlunum (mynd 19.33). Þessi tvö svigrúm kallast e_g-svigrúm. Táknið vísar í raun til samhverfu svigrúmanna, en hér notum við það sem hentugt heiti yfir þessi tvö svigrúm í áttflötungsflóka. Hin þrjú svigrúmin, d_xy, d_xz og d_yz, hafa blöð sem beinast á milli bindlanna og kallast t2g-svigrúm. Þegar sex bindlar nálgast málmjónina eftir ásum áttflötungsins hrinda punkthleðslur þeirra frá sér rafeindunum í d-svigrúmum málmjónarinnar. Fráhrindingin milli rafeindanna í e_g-svigrúmunum (d_z² og d_x²–y²) og bindlanna er meiri en fráhrindingin milli rafeindanna í t2g-svigrúmunum (d_xy, d_xz og d_yz) og bindlanna. Þetta stafar af því að blöð e_g-svigrúmanna beinast beint að bindlunum, en blöð t2g-svigrúmanna beinast á milli þeirra. Þannig hafa rafeindir í e_g-svigrúmum málmjónar í áttflötungsflóka hærri stöðuorku en rafeindir í t2g-svigrúmunum. Orkumuninn má setja fram eins og sýnt er á mynd 19.34.

d_{z^2}

$d_{x^2-y^2}$

d_{z^2}

$d_{x^2-y^2}$



Í áttflötungsflókum verða e_g-svigrúmin óstöðugri og hærri í orku en t2g-svigrúmin, vegna þess að bindlarnir víxlverka sterkar við d-svigrúmin sem beinast beint að þeim.

Orkumunurinn á milli e_g- og t2g-svigrúmanna kallast kristalsviðsklofnun og er táknaður með Δ_oct, þar sem oct stendur fyrir áttflötung (e. octahedral).

Stærð Δ_oct ræðst af mörgum þáttum, þar á meðal eðli bindlanna sex sem umlykja miðlægu málmjónina, hleðslu málmsins og því hvort málmurinn notar 3d-, 4d- eða 5d-svigrúm. Mismunandi bindlar valda mismikilli kristalsviðsklofnun. Vaxandi kristalsviðsklofnun af völdum bindla er sett fram í litrófsefnafræðilegu röðinni; stutt útgáfa hennar er gefin hér:

$$I^- < Br^- < Cl^- < F^- < H_2O < NH_3 < en < NO_2^- < CN^-$$

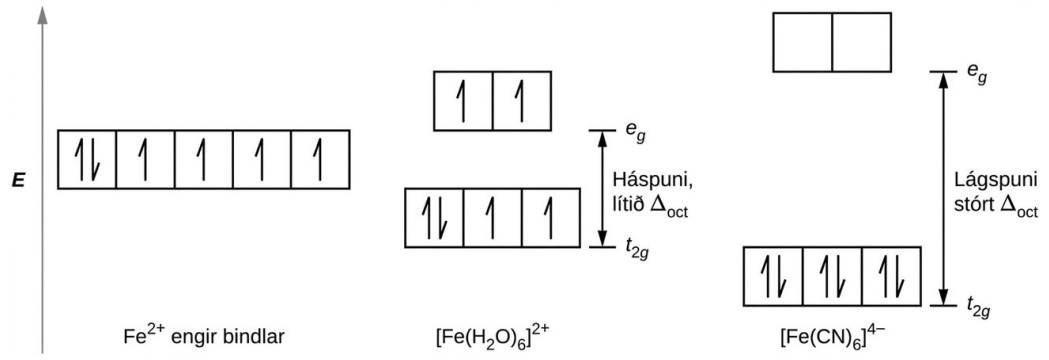
→

a few ligands of the spectrochemical series, in order of increasing field strength of the ligand

Í þessari röð valda bindlar vinstra megin lítilli kristalsviðsklofnun og eru veiksviðsbindlar, en þeir sem eru hægra megin valda meiri klofnun og eru sterksviðsbindlar. Þannig er gildi Δ_oct fyrir áttflötungsflóka með joðíðbindlum (I^-) mun minna en gildi Δ_oct fyrir sama málm með sýaníðbindlum (CN^-).

Rafeindir í d-svigrúmum fylgja uppbyggingarreglunni (aufbau-reglunni), sem segir að svigrúmin fyllist þannig að heildarorkan verði sem minnst, rétt eins og í efnafræði aðalflokka. Þegar tvær rafeindir eru í sama svigrúmi hrinda samkynja hleðslur hvor annarri frá sér. Orkan sem þarf til að para tvær rafeindir í einu svigrúmi kallast pörunarorka (P). Rafeindir munu alltaf fylla hvert svigrúm í jafngildu mengi stakar áður en pörun á sér stað. P er af svipaðri stærðargráðu og Δ_oct . Þegar rafeindir fylla d-svigrúmin ráða hlutfallslegar stærðir Δ_oct og P því hvaða svigrúm verða setin.

Í $[Fe(CN)_6]^{4-}$ skapar sterkt svið sex sýaníðbindla stórt Δ_oct. Við þessar aðstæður þurfa rafeindirnar minni orku til að parast en þær þurfa til að örvast upp í e_g-svigrúmin (Δ_oct > P). Sex 3d-rafeindir Fe^{2+}-jónarinnar parast í þremur t2g-svigrúmum (mynd 19.35). Flókar þar sem rafeindirnar eru paraðar vegna mikillar kristalsviðsklofnunar kallast lágspunaflókar, vegna þess að fjöldi óparaðra rafeinda, og þar með spuni, er í lágmarki.



Járn(II)-flókar hafa sex rafeindir í fimm d-svigrúmunum. Ef ekkert kristalsvið er til staðar eru svigrúmin jafngild. Í áttflötungsflókum með sterksviðsbindlum, svo sem $[Fe(CN)_6]^{4-}$, er Δ_oct stærra en P og rafeindirnar parast í lægri t2g-svigrúmunum áður en þær setjast í e_g-svigrúmin. Með veiksviðsbindlum eins og H2O er kristalsviðsklofnunin minni en

pörunarorkan ($\Delta_oct < P$), þannig að rafeindirnar setjast stakar í öll d-svigrúmin áður en pörun hefst.

Í $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ skapar veikt svið vatnssameindanna hins vegar aðeins litla kristalsviðsklofnun ($\Delta_oct < P$). Þar sem það krefst minni orku fyrir rafeindirnar að setjast í e_g-svigrúmin en að parast saman verður ein rafeind í hverju af fimm 3d-svigrúmunum áður en pörun á sér stað. Fyrir d-rafeindirnar sex á járn(II)-miðjunni í $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ verður eitt rafeindapar og fjórar óparaðar rafeindir (mynd 19.35). Flókar eins og $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$-jónin, þar sem rafeindirnar eru óparaðar vegna þess að kristalsviðsklofnunin er ekki nægilega mikil til að valda pörun, kallast háspunaflókar vegna þess að fjöldi óparaðra rafeinda, og þar með spuni, er í hámarki.

Svipuð röksemdafærsla sýnir hvers vegna $[Fe(CN)_6]^{3-}$-jónin er lágspunaflóki með aðeins eina óparaða rafeind, en bæði $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$- og $[FeF_6]^{3-}$-jónirnar eru háspunaflókar með fimm óparaðar rafeindir.

DÆMI 19.7

Há- og lágspunaflókar

Spáðu fyrir um fjölda óparaðra rafeinda.

(a) $K_3[CrI_6]$

(b) $[Cu(en)_2(H_2O)_2]Cl_2$

(c) $Na_3[Co(NO_2)_6]$

Lausn

Flókarnir eru áttflötungar.

(a) Cr^{3+} hefur d^3-rafeindaskipan. Allar þessar rafeindir verða óparaðar.

(b) Cu^{2+} er d^9 og því verður ein ópöruð rafeind.

(c) Co^{3+} hefur d^6-gildisrafeindir og því ræður kristalsviðsklofnunin því hversu margar þeirra eru paraðar. Nítrít er sterksviðsbindill og því verður flókinn lágspunaflóki. Sex rafeindir fara í t_{2g}-svigrúmin og engar verða óparaðar.

Prófaðu þig

Stærð kristalsviðsklofnunarinnar hefur aðeins áhrif á röðun rafeinda þegar val stendur á milli þess að para rafeindir eða fylla svigrúm með hærri orku. Fyrir hvaða d-rafeindaskipanir verður munur á há- og lágspunaskipan í áttflötungsfléttum?

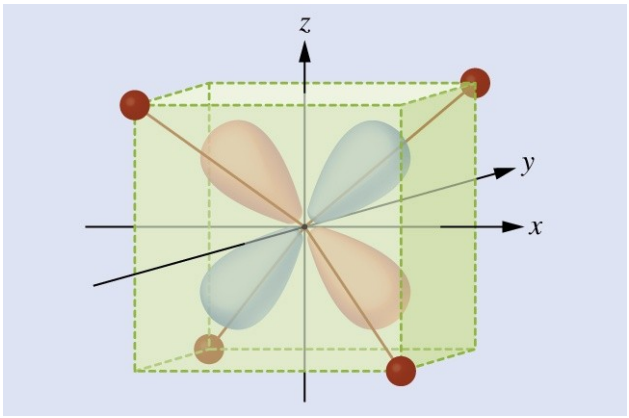
SVAR:

d^4, d^5, d^6, and d^7

DÆMI 19.8

Kristalsviðskenning fyrir aðrar rúmgerðir

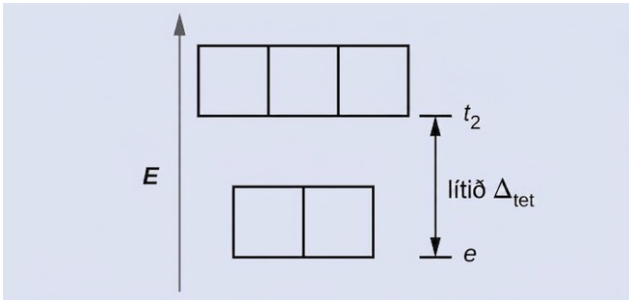
Kristalsviðskenningin á einnig við um sameindir með aðra lögun en áttflötungslögun. Í áttflötungsfléttum beinast blöð e_g-settsins beint að bindlunum. Í fjórflötungsflókum haldast d-svigrúmin á sínum stað, en nú eru aðeins fjórir bindlar staðsettir á milli ásanna (mynd 19.36). Ekkert svigrúmanna beinist beint að fjórflötungsbindlunum. Hins vegar skarast e_g-settið, sem liggur eftir Descartes-ásunum, minna við bindlana en t2g-settið. Með hliðsjón af áttflötungstilvikinu skaltu spá fyrir um orkuritið fyrir d-svigrúmin í fjórflötungskristalsviði. Til að forðast rugling verður áttflötungs-e_g-settið að fjórflötungs-e-setti og áttflötungs-t2g-settið verður að t2-setti.



Mynd 19.36 Þessi mynd sýnir stefnu fjórflötungsbindla miðað við ásakerfi svigrúmanna.

Lausn

Þar sem kristalsviðskenningin (CFT) byggist á rafstöðufráhrindingu verða svigrúmin sem eru nær bindlunum óstöðugri og hækka í orku miðað við hitt sett svigrúma. Klofnunin er minni en í áttflötungsflókum vegna þess að skörunin er minni; því er Δ_tet venjulega lítið (Δ_tet = $\left(\Delta_{\text{tet}} = \frac{4}{9}\Delta_{\text{oct}}\right)$:



4/9 Δ_oct):

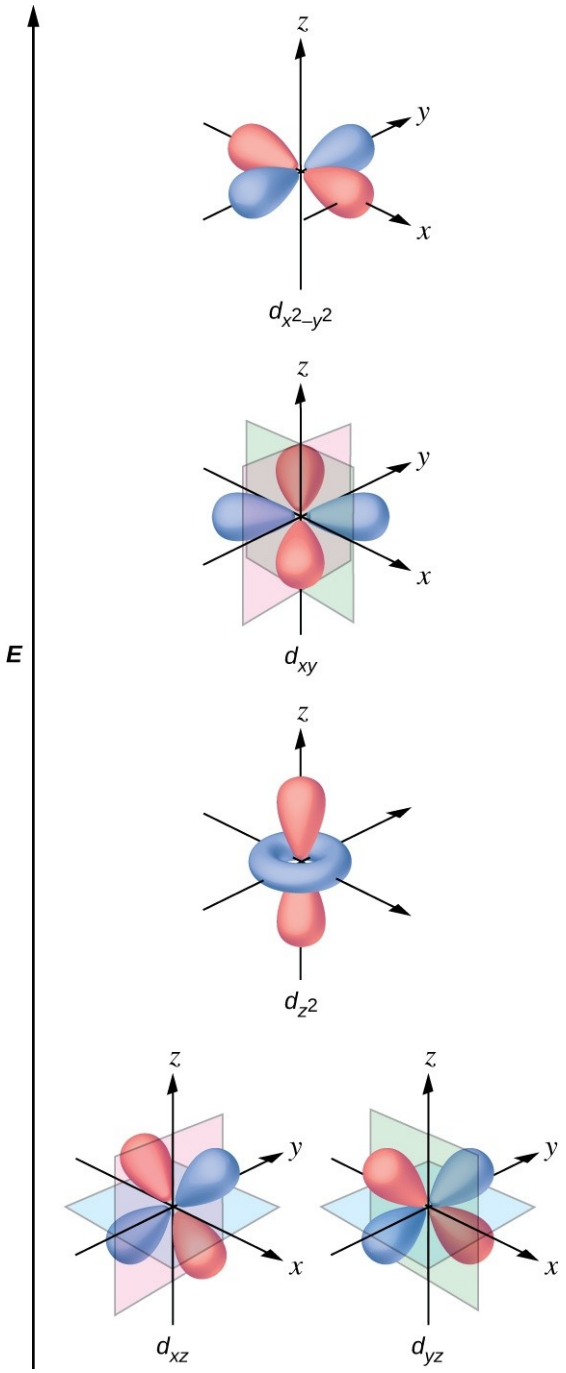
Prófaðu þig

Útskýrðu hversu margar óparaðar rafeindir fjórflötungs-d^4-jón mun hafa.

SVAR:

4; vegna þess að Δ_tet er lítið eru allir fjórflötungsflókar háspunaflókar og rafeindirnar fara í t_2-svigrúmin áður en þær parast.

Hin algenga rúmfræðin er ferningslaga slétt. Hægt er að líta á ferningslaga slétta rúmfræði sem áttflötungsbyggingu þar sem pari trans-bindla hefur verið sleppt. Gert er ráð fyrir að bindlarnir sem fjarlægðir voru hafi legið á z-ásnum. Þetta breytir dreifingu d-svigrúmanna: svigrúm á eða nálægt z-ásnum verða stöðugri, en svigrúm á eða nálægt x- eða y-ásunum verða óstöðugri. Þetta leiðir til þess að áttflötungssettin t_2g og e_g klofna og mynda flóknara mynstur, eins og sýnt er hér að neðan:



Segulvægi sameinda og jóna

Tilraunagögn úr segulmælingum styðja kenninguna um há- og lágspunaflóka. Hafa ber í huga að sameindir á borð við O_2, sem innihalda óparaðar rafeindir, eru meðseglandi. Ef allar rafeindir eru paraðar er efnið mótseglandi og veikist lítillega í segulsviði. Ef ein eða fleiri óparaðar rafeindir eru til staðar er efnið meðseglandi og dregst að segulsviði.

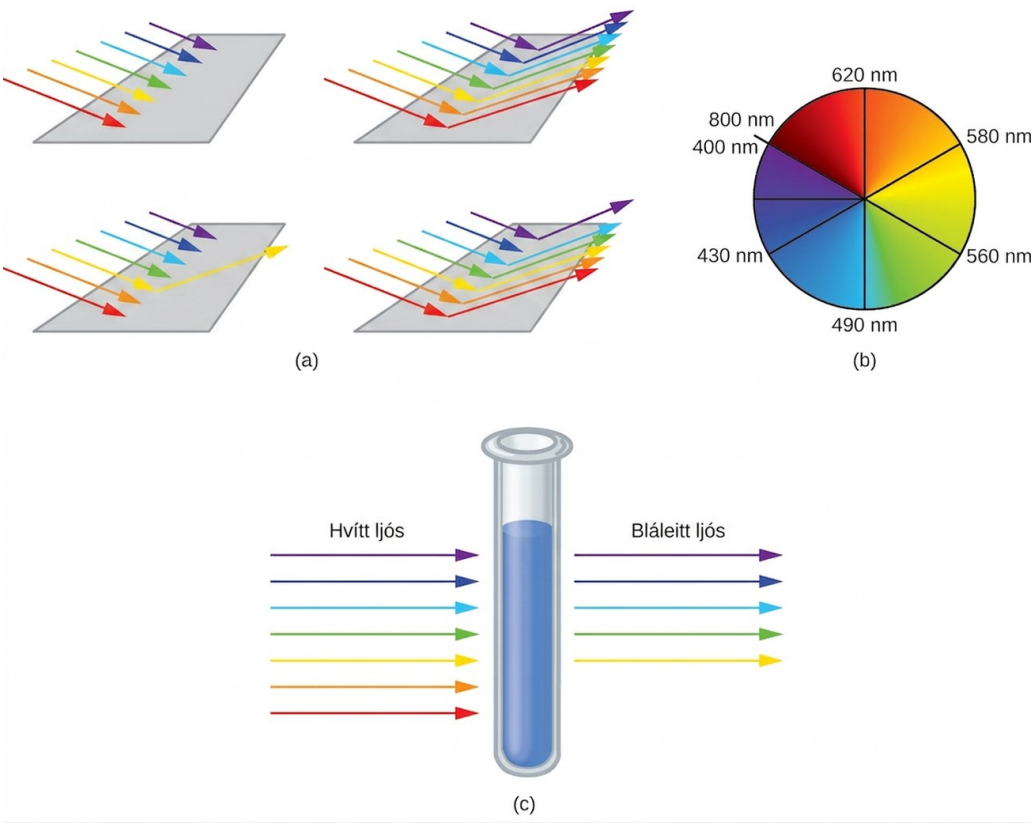
Þegar rafeind í atómi eða jón er ópöruð gerir segulvægið vegna spuna hennar allt atómið eða jónina meðseglandi. Stærð segulvægis í kerfi sem inniheldur óparaðar rafeindir tengist beint fjölda slíkra rafeinda: því fleiri sem ópöruðu rafeindirnar eru, því stærra er segulvægið. Þess vegna er mælt segulvægi notað til að ákvarða fjölda óparaðra rafeinda sem eru til staðar.

Mælt segulvægi lágspuna $[Fe(CN)_6]^{4-}$ staðfestir að flókinn er mótseglandi, en mælt segulvægi háspuna $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ sýnir fjórar óparaðar rafeindir og staðfestir þá uppröðun.

Litir hliðarmálmsfléttna

Þegar atóm eða sameindir gleypa ljós á réttri tíðni örvast rafeindir þeirra upp í svigrúm með hærri orku. Fyrir mörg atóm og margar sameindir aðalflokka eru gleyptu ljóseindirnar á útfjólublá sviði rafsegulrófsins, sem mannsaugað getur ekki greint. Í fléttum gerir orkumunurinn milli d-svigrúmanna það oft að verkum að ljóseindir á sýnilega sviðinu gleypast.

Mannsaugað skynjar blöndu allra lita, í þeim hlutföllum sem eru í sólarljósi, sem hvítt ljós. Fyllilitir, þeir sem eru staðsettir andspænis hvor öðrum á litahjóli, nýtast einnig í litaskynjun. Augað skynjar blöndu tveggja fyllilita, í réttum hlutföllum, sem hvítt ljós. Sömuleiðis sér augað fyllilit þegar einn lit vantar í hvítt ljós. Til dæmis, þegar rauðar ljóseindir gleypast úr hvítu ljósi, sjá augun grænan lit. Þegar fjólubláar ljóseindir eru fjarlægðar úr hvítu ljósi, sjá augun sítrónugulan lit. Blái liturinn á $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$-jóninni stafar af því að þessi jón gleypir appelsínugult og rautt ljós, sem skilur eftir fyllilitina bláan og grænan (mynd 19.37).



(a) Hlutur er svartur ef hann gleypir alla liti ljóss. Ef hann endurkastar öllum litum ljóss er hann hvítur. Hlutur hefur lit ef hann gleypir alla liti nema einn, eins og þessi guli borði. Borðinn virðist einnig gulur ef hann gleypir fyllilitinn úr hvítu ljósi, í þessu tilfelli indígóbláan. (b) Fyllilitir eru beint andspænis hvor öðrum á litahjólinu. (c) Lausn af

$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$-jónum gleypir rautt og appelsínugult ljós, þannig að ljósið sem fer í gegn virðist blátt, sem er fyllililturinn.

DÆMI 19.9

Litir flóka

Áttflötungsflókinn $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ hefur eina d-rafeind. Til að örva þessa rafeind úr grunnástands-t_{2g}-svigrúminu yfir í e_g-svigrúmið gleypir flókinn ljós frá 450 til 600 nm. Mesta gleypnin samsvarar Δ_oct og á sér stað við 499 nm. Reiknaðu gildið á Δ_oct í júlum og spáðu fyrir um hvaða lit lausnin mun sýna.

Lausn

Með því að nota jöfnu Plancks (sjá kaflann um rafsegulorku) reiknum við:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \text{ so } \frac{3.00 \times 10^{8}\ \text{m/s}}{\frac{499\ \text{nm} \times 1\ \text{m}}{10^{9}\ \text{nm}}} = 6.01 \times 10^{14}\ \text{Hz}$$

$$E = h\nu \text{ so } 6.63 \times 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s} \times 6.01 \times 10^{14}\ \text{Hz} = 3.99 \times 10^{-19}\ \text{Joules/ion}$$

Þar sem flókinn gleypir ljós á bilinu frá 600 nm (appelsínugult) til 450 nm (blátt) berast bylgjulengdir indígóblás, fjólublás og rauðs ljóss í gegn og flókinn sýnist því fjólublár.

Prófaðu þig

Hvaða bylgjulengdir ljóseinda gleypir flóki sem sýnist grænn?

SVAR:

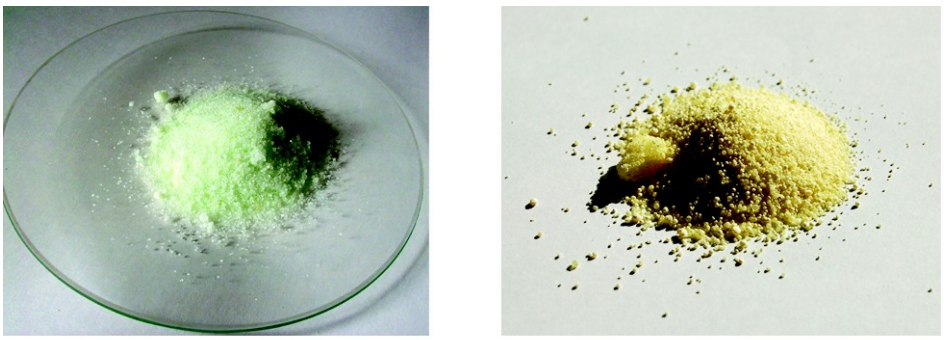
rautt ljós, 620–800 nm

Smávægilegar breytingar á hlutfallslegri orku svigrúmanna sem rafeindir færast á milli geta leitt til mikilla breytinga á lit þess ljóss sem gleypt er. Þess vegna ráðast litir samhæfingarefnasambanda af mörgum þáttum. Eins og sýnt er á mynd 19.38 geta mismunandi málmjónir í vatnslausn haft mismunandi liti. Að auki geta mismunandi oxunarstig sama málms kallað fram mismunandi liti, eins og sýnt er fyrir vanadínflókana í tenglinum hér að neðan.



Mynd 19.38 Hlutfyllt d-svigrúm stöðugu jónanna Cr3+(aq), Fe3+(aq) og Co2+(aq) (til vinstri, í miðju og til hægri) valda mismunandi litum. (mynd: Sahar Atwa)

Þeir tilteknu bindlar sem tengjast málmmiðjunni hafa einnig áhrif á lit flétta. Til dæmis sýnist járn(II)-flókinn $[Fe(H_2O)_6]SO_4$ blágrænn vegna þess að háspunaflókinn gleypir ljóseindir á rauðum bylgjulengdum (mynd 19.39). Aftur á móti sýnist lágspuna járn(II)-flókinn $K_4[Fe(CN)_6]$ ljósgulur vegna þess að hann gleypir orkumeiri fjólubláar ljóseindir.



(a) (b)

Bæði (a) hexaakvajárn(II)súlfat og (b) kalíumhexasýanóferrat(II) innihalda d^6 áttflötungs-járn(II)-málmmiðjur, en þau gleypa ljóseindir á mismunandi bilum sýnilega rófsins.

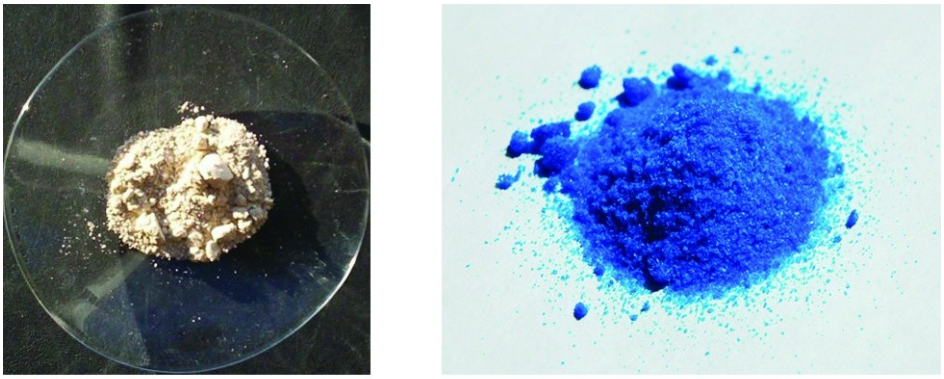
TENGILL Á NÁMSEFNI

Horfðu á þetta myndband um afoxun vanadínflóka til að sjá litrík áhrif þess að breyta oxunarstigum.

Almennt valda sterksviðsbindlar mikilli klofnun á orku d-svigrúma miðlæga málmatómsins (stóru Δ_oct). Samhæfingarefnasambönd hliðarmálma með þessum bindlum eru gul, appelsínugul eða rauð vegna þess að þau gleypa fjólublátt eða blátt ljós sem hefur meiri orku. Aftur á móti eru samhæfingarefnasambönd hliðarmálma með veiksviðsbindlum oft blágræn, blá eða indígóblá vegna þess að þau gleypa gult, appelsínugult eða rautt ljós sem hefur minni orku.

Samhæfingarefnasamband Cu^+-jónarinnar hefur d^{10}-rafeindaskipan og öll e_g-svigrúmin eru full. Til að örva rafeind upp á hærra orkuþrep, til dæmis 4p-svigrúmið, þarf ljóseindir

með mjög mikla orku. Þessi orka samsvarar mjög stuttum bylgjulengdum á útfjólublåa hluta litrófsins. Ekkert sýnilegt ljós gleypist, þannig að augað greinir enga breytingu og efnasambandið virðist hvítt eða litlaust. Lausn sem inniheldur $[Cu(CN)_2]^-$ er til dæmis litlaus. Aftur á móti hafa áttflötungs Cu^{2+}-flókar laust plåss í e_g-svigrúmunum og hægt er að örva rafeindir upp á það þrep. Bylgjulengd ljóssins sem gleypist samsvarar sýnilega hluta litrófsins og Cu^{2+}-flókar eru næstum alltaf litaðir: bláir, blágrænir, fjólubláir eða gulir (mynd 19.40).



Mynd 19.40 (a) Kopar(I)-komplexar með d10 rafeindaskipan, svo sem CuI, eru yfirleitt litlausir, en (b) d9 kopar(II)-komplexar, svo sem Cu(NO3)2·5H2O, eru skærlitir.

Lykilhugtök

aktiníðaflokkur
(einnig aktinóíðaflokkur) aktíníum og frumefnin í annarri röð f-blokkarinnar, með sætistölurnar 89–103

tvítenntur bindill
bindill sem tengist einum miðmálmi með samhæfðum samgildum tengjum frá tveimur mismunandi gjafaatómum

miðmálmur
jón eða atóm sem einn eða fleiri bindlar tengjast með samhæfðum samgildum tengjum

klóflóki
flóki sem myndast þegar fjöltenntur bindill tengist miðmálmi

klóbindill
bindill sem tengist miðlægri málmjón með tengjum frá tveimur eða fleiri gjafaatómum

***cis*-stilling**
stilling rúmhverfu þar sem tveir áþekkir hópar eru sömu megin við ímyndaða viðmiðunarlínu í sameindinni

samhæfingarefnasamband
stöðugt efnasamband þar sem miðlægt málmatóm eða miðlæg málmjón verkar sem Lewis-sýra og tekur við einu eða fleiri rafeindapörum

samhæfingarefnasamband
efni sem samanstendur af atómum, sameindum eða jónum sem tengjast miðlægu atómi með Lewis-sýru-basa-víxlverkunum

tengitala
fjöldi samhæfðra samgildra tengja við miðlægt málmatóm í flóka eða fjöldi næstu granna við atóm í kristalformi

fléttuhvolf
miðlægt málmatóm eða miðlæg málmjón ásamt tengdum bindlum flóka

kristalsviðsklofnun (Δ_oct)
orkumunurinn milli t2g- og e_g-settanna eða milli t2- og e-setta svigrúma

kristalsviðskenning
líkan sem skýrir orku svigrúma í hliðarmálmum út frá rafstöðu-víxlverkunum við bindla en tekur ekki með tengi milli málms og bindils

d-blokkarfrumefni
frumefni í flokkum 3–11 með gildisrafeindir í d-svigrúmum

gjafaatóm
atóm í bindli með stakt rafeindapar sem myndar samhæft samgilt tengi við miðmálm

e_g-svigrúm
sett tveggja d-svigrúma sem liggja eftir Descartes-ásunum í samhæfingarefnasamböndum; í áttflötungsflókum hafa þau hærri orku en t2g-svigrúmin

f-blokkarfrumefni
(einnig innri hliðarmálmur) frumefni með sætistölurnar 58–71 eða 90–103 sem hafa gildisrafeindir í f-svigrúmum; þau eru oft sýnd aðskilin fyrir neðan lotukerfið

fyrsta hliðarmálmaröðin
hliðarmálmar í fjórðu lotu lotukerfisins, fyrsta röð d-blokkarinnar, með sætistölurnar 21–29

fjórða hliðarmálmaröðin
hliðarmálmar í sjöundu lotu lotukerfisins, fjórða röð d-blokkarinnar, með sætistöluna 89 og sætistölurnar 104–111

rúmhverfur
hverfur sem eru ólíkar að því leyti hvernig atóm raðast í rými miðað við hvert annað, sem leiðir til mismunandi eðlis- og efnaeiginleika

háspunaflóki
flóki þar sem rafeindir hámarka heildarrafeindaspuna með því að setjast stakar í öll viðeigandi svigrúm áður en tvær rafeindir parast í lægri orku svigrúmum

vatnsmálmvinnsla
ferli þar sem málmur er aðskilinn frá blöndu með því að breyta honum fyrst í leysanlegar jónir, draga jónirnar út og afoxa þær síðan svo hreini málmurinn falli út

jónunarhverfa
(eða hnitunarhverfa) hverfa þar sem anjónískum bindli í innra fléttuhvolfinu er skipt út fyrir mótejón

lantaníðaflokkur
(einnig lantanóíðaflokkur) lantan og frumefnin í fyrstu röð f-blokkarinnar, með sætistölurnar 57–71

bindill
jón eða hlutlaus sameind sem tengist miðlægri málmjón í samhæfingarefnasambandi

tengihverfa
samhæfingarefnasamband sem inniheldur bindil sem getur tengst hliðarmálmi á tvo mismunandi vegu, til dæmis CN^- eða NC^-

lágspunaflóki
flóki þar sem rafeindir lágmarka heildarrafeindaspuna með því að parast í lægri orku svigrúmum áður en þær setjast í hærri orku svigrúm

eintenntur bindill
bindill sem tengist miðmálmi með aðeins einu samhæfðu samgildu tengi

spegilhverfa
(einnig ljósvirk hverfa) sameind sem er ósamfellanleg spegilmynd annarrar og hefur sömu efna- og eðliseiginleika, nema þegar hún hvarfast við aðrar spegilhverfur

pörunarorka (P)
orka sem þarf til að koma tveimur rafeindum með andstæðan spuna fyrir í sama svigrúmi

platínumálmar
hópur sex hliðarmálma, rúþeníums, osmíums, ródíums, iridíums, palladíums og platínu, sem finnast oft í sömu steindum og hafa svipaða efnaeiginleika

fjöltenntur bindill
bindill sem tengist miðlægri málmjón með tengjum frá tveimur eða fleiri gjafaatómum; forskeyti geta tilgreint fjölda gjafaatóma, til dæmis sextenntur bindill sem myndar sex samhæfð samgild tengi

sjaldgæfur jarðmálmur
eitt af 17 frumefnum, þar á meðal lantaníðum, skandíni og yttríni, sem finnast oft saman og hafa svipaða efnaeiginleika, sem gerir aðskilnað þeirra erfiðan

önnur hliðarmálmaröðin
hliðarmálmar í fimmtu lotu lotukerfisins, önnur röð d-blokkarinnar, með sætistölurnar 39–47

málmbræðsla
ferli til að vinna hreinan málm úr bráðnu málmgrýti

litrófsefnafræðileg röð
röðun bindla eftir stærð kristalsviðsklofnunarinnar sem þeir valda

stál
efni unnið úr járni með því að fjarlægja óhreinindi og bæta við efnum sem mynda málmblöndur með eiginleika sem henta tiltekinni notkun

sterksviðsbindill
bindill sem veldur meiri kristalsviðsklofnun

ofurleiðari
efni sem leiðir rafmagn án viðnáms

t_{2g}-svigrúm
sett þriggja d-svigrúma sem liggja á milli Descartes-ásanna í samhæfingarefnasamböndum; í áttflötungsflókum hafa þau lægri orku en e_g-svigrúmin samkvæmt kristalsviðskenningunni

þriðja hliðarmálmaröðin
hliðarmálmar í sjöttu lotu lotukerfisins, þriðja röð d-blokkarinnar, með sætistöluna 57 og sætistölurnar 72–79

***trans*-stilling**
stilling rúmhverfu þar sem tveir áþekkir hópar eru hvor sínum megin við ímyndaða viðmiðunarlínu í sameindinni

veiksviðsbindill
bindill sem veldur lítilli kristalsviðsklofnun

Samantekt

19.1 Útbreiðsla, framleiðsla og eiginleikar hliðarmálma og efnasambanda þeirra

Hliðarmálmar eru frumefni með d-svigrúm sem eru aðeins að hluta til fyllt og eru staðsett í d-blokk lotukerfisins. Hvarfgirni hliðarmálma er mjög breytileg, allt frá mjög hvarfgjörnum málmum eins og skandíum og járni til næstum óhvarfgjarnra frumefna, svo sem platínumálmanna. Sú efnafræði sem notuð er við að einangra frumefnin úr málmgrýti þeirra

fer eftir styrk frumefnisins í málmgrýtinu og því hversu erfitt er að afoxa jónir frumefnanna í málma. Hvarfgjarnari málma er erfiðara að afoxa.

Hliðarmálmar sýna efnahegðun sem er dæmigerð fyrir málma. Til dæmis oxast þeir í lofti við hitun og hvarfast við halógen á frumefnaformi og mynda halíð. Frumefni sem standa ofar en vetni í virkniröðinni hvarfast við sýrur og mynda sölt og vetnisgas. Oxíð, hýdroxíð og karbónöt hliðarmálmasambanda með lág oxunarstig eru basísk. Halíð og önnur sölt eru almennt stöðug í vatni, þótt útiloka þurfi súrefni í sumum tilfellum. Flestir hliðarmálmar mynda mörg stöðug oxunarstig og geta því sýnt mjög fjölbreytta efnahvarfgirni.

19.2 Samhæfingarefnafræði hliðarmálma

Hliðarmálmar og frumefni aðalflokka geta myndað samhæfingarefnasambönd, eða flóka, þar sem miðlægt málmatóm eða miðlæg málmjón tengist einum eða fleiri bindlum með samhæfðum samgildum tengjum. Bindlar með fleiri en eitt gjafaatóm kallast fjöltenntir bindlar og mynda klóflóka. Algengustu rúmgerðir flóka eru fjórflötungslögun og ferningslaga slétt lögun, báðar með tengitöluna fjóra, og áttflötungslögun, með tengitöluna sex. Cis- og trans-stillingar eru mögulegar í sumum áttflötungsflókum og ferningslaga sléttum flókum. Auk þessara rúmhverfa geta spegilhverfur, það er sameindir eða jónir sem eru ósamfellanlegar spegilmyndir hvor annarrar, komið fyrir í ákveðnum áttflötungsflókum. Samhæfingarefnasambönd hafa fjölbreytt notagildi, meðal annars við súrefnisflutning í blóði, vatnshreinsun og lyfjagerð.

19.3 Litrófs- og seguleiginleikar samhæfingarefnasambanda

Kristalsviðskenningin lýsir víxlverkunum milli rafeinda á málminum og bindlanna sem einföldum rafstöðuáhrifum. Nærvera bindlanna nálægt málmjóninni breytir orku d-svigrúma málmsins miðað við orku þeirra í frjálsri jón. Bæði lit og seguleiginleika flóka má rekja til kristalsviðsklofnunarinnar. Stærð klofnunarinnar (Δ_oct) ræðst af eðli bindlanna sem tengjast málminum. Sterksviðsbindlar valda mikilli klofnun og stuðla að lágspunaflókum, þar sem t_{2g}-svigrúmin fyllast alveg áður en rafeindir fara í e_g-svigrúmin. Veiksviðsbindlar stuðla að myndun háspunaflóka. Þá eru t_{2g}- og e_g-svigrúmin setin stökum rafeindum áður en nokkurt þeirra verður tvísetið.

Æfingar

19.1 Útbreiðsla, framleiðsla og eiginleikar hliðarmálma og efnasambanda þeirra

1. Skrifaðu rafeindaskipan fyrir hvert eftirfarandi frumefni:

(a) Sc

(b) Ti
(c) Cr
(d) Fe
(e) Ru

2. Skrifaðu rafeindaskipan fyrir hvert eftirfarandi frumefni og jónir þess:

(a) Ti
(b) Ti^{2+}
(c) Ti^{3+}
(d) Ti^{4+}

3. Skrifaðu rafeindaskipan fyrir hvert eftirfarandi frumefni og 3+ jónir þess:

(a) La
(b) Sm
(c) Lu

4. Hvers vegna finnast lantaníðar ekki í náttúrunni í frumefnaformi?

5. Hvaða eftirfarandi frumefni er líklegast til að nýtast við framleiðslu La með afoxun á La_2O_3: Al, C eða Fe? Hvers vegna?

6. Hver eftirfarandi tegunda er sterkasti oxarinn: VO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, eða MnO_4^{-}?

$$VO_4^{\ 3},$$

$$CrO_4^{\ 2-},$$

$$MnO_4^{\ -}?$$

7. Hvaða eftirfarandi frumefni er líklegast til að mynda oxíð með formúluna MO_3: Zr, Nb eða Mo?

8. Eftirfarandi efnahvörf eiga sér öll stað í háofni. Hver þeirra eru oxunar-afoxunarhvörf?

(a) $3Fe_2O_3(s) + CO(g) \rightarrow 2Fe_3O_4(s) + CO_2(g)$
(b) $Fe_3O_4(s) + CO(g) \rightarrow 3FeO(s) + CO_2(g)$
(c) $FeO(s) + CO(g) \rightarrow Fe(l) + CO_2(g)$
(d) $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$
(e) $C(s) + CO_2(g) \rightarrow 2CO(g)$
(f) $CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$
(g) $CaO(s) + SiO_2(s) \rightarrow CaSiO_3(l)$

9. Hvers vegna er myndun gjalls gagnleg við bræðslu járns?

10. Myndir þú búast við því að vatnslausn mangan(VII)oxíðs hefði sýrustig (pH) hærra eða lægra en 7,0? Rökstyddu svarið.

11. Hægt er að oxa járn(II) í járn(III) með tvíkrómatjón, sem afoxast í króm(III) í súrri lausn. Sýni af járngrýti sem vegur 2,5000 g er leyst upp og járninu breytt í járn(II). Nákvæmlega 19,17 mL af 0,0100 M $Na_2Cr_2O_7$ þarf til títrunarinnar. Hversu stórt massahlutfall grýtissýnisins var járn?

12. Hversu mörg rúmfet af lofti við þrýstinginn 760 torr og 0 °C þarf fyrir hvert tonn af Fe_2O_3 til að breyta því Fe_2O_3 í járn í háofni? Í þessu dæmi skal gera ráð fyrir að loft sé 19% súrefni miðað við rúmmál.

13. Finndu íspennu eftirfarandi rafsellu:

$$\mathrm{Cd} \mid \mathrm{Cd^{2+}},\ M = 0.10 \parallel \mathrm{Ni^{2+}},\ M = 0.50 \mid \mathrm{Ni}$$

14. Sýni af hreinu, föstu alkalímálmklóríði sem vegur 2,5624 g er leyst upp í vatni og blandað við umframmagn af silfurnítrati. Botnfallið sem myndast er síað og þurrkað, og vegur það 3,03707 g. Hvert var massahlutfall klóríðjónar í upprunalega efnasambandinu? Hvaða salt er hér um að ræða?

15. Staðalafoxunarspenna fyrir efnahvarfið $[Co(H_2O)_6]^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow [Co(H_2O)_6]^{2+}(aq)$ er um það bil 1,8 V. Afoxunarspennan fyrir efnahvarfið $[Co(NH_3)_6]^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow [Co(NH_3)_6]^{2+}(aq)$ er +0,1 V. Reiknaðu íspennuna til að sýna hvort flókajónirnar, $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ og/eða $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, geti oxast í samsvarandi kóbalt(III) flóka með súrefni.

$$[\mathrm{Co(H_2O)_6}]^{3+}(aq) + \mathrm{e^-} \rightarrow [\mathrm{Co(H_2O)_6}]^{2+}(aq)$$

$$[\mathrm{Co(NH_3)_6}]^{3+}(aq) + \mathrm{e^-} \rightarrow [\mathrm{Co(NH_3)_6}]^{2+}(aq)$$

16. Spáðu fyrir um myndefnin í hverju af eftirfarandi efnahvörfum. (Athugið: Auk þess að nota upplýsingarnar í þessum kafla skaltu einnig nýta þá þekkingu sem þú hefur aflað þér á þessu stigi námsins, þar á meðal upplýsingar um spár fyrir myndefni.)

(a) $\mathrm{MnCO_3}(s) + \mathrm{HI}(aq) \rightarrow$

(b) $\mathrm{CoO}(s) + \mathrm{O_2}(g) \rightarrow$

(c) $\mathrm{La}(s) + \mathrm{O_2}(g) \rightarrow$

(d) $\mathrm{V}(s) + \mathrm{VCl_4}(s) \rightarrow$

(e) $\mathrm{Co}(s) + x\,s\,\mathrm{F_2}(g) \rightarrow$

(f) $\mathrm{CrO_3}(s) + \mathrm{CsOH}(aq) \rightarrow$

17. Spáðu fyrir um myndefnin í hverju af eftirfarandi efnahvörfum. (Athugið: Auk þess að nota upplýsingarnar í þessum kafla skaltu einnig nýta þá þekkingu sem þú hefur aflað þér á þessu stigi námsins, þar á meðal upplýsingar um spár fyrir myndefni.)

(a) $\mathrm{Fe}(s) + \mathrm{H_2SO_4}(aq) \rightarrow$

(b) $\mathrm{FeCl_3}(aq) + \mathrm{NaOH}(aq) \rightarrow$

(c) $\mathrm{Mn(OH)_2}(s) + \mathrm{HBr}(aq) \rightarrow$

(d) $\mathrm{Cr}(s) + \mathrm{O_2}(g) \rightarrow$

(e) $Mn_2O_3(s) + HCl(aq) \rightarrow$

(f) $Ti(s) + xsF_2(g) \rightarrow$

18. Lýstu rafgreiningarferlinu sem notað er til að vinna kopar.

19. Spáðu fyrir um myndefnin eftirfarandi efnahvarfa og stilltu efnajöfnurnar.

(a) Zn er bætt út í lausn af $Cr_2(SO_4)_3$ í sýru.

(b) $FeCl_2$ er bætt út í lausn sem inniheldur umframmagn af $Cr_2O_7^{2-}$ í saltsýru.$Cr_2O_7^{2-}$

(c) Cr^{2+} er bætt við $Cr_2O_7^{2-}$ í súrri lausn.$Cr_2O_7^{2-}$

(d) Mn er hitað með CrO_3.

(e) CrO er bætt við $2HNO_3$ í vatni.

(f) $FeCl_3$ er bætt við vatnslausn af NaOH.

20. Hvaða gas myndast þegar járn(II)súlfíð er meðhöndlað með óoxandi sýru?

21. Spáðu fyrir um myndefnin eftirfarandi efnahvarfa og stilltu síðan efnajöfnurnar.

(a) Fe er hitað í andrúmslofti vatnsgufu.

(b) NaOH er bætt við lausn af $Fe(NO_3)_3$.

(c) $FeSO_4$ er bætt við súra lausn af $KMnO_4$.

(d) Fe er bætt við þynnta lausn af H_2SO_4.

(e) Lausn af $Fe(NO_3)_2$ og HNO_3 er látin standa í lofti.

(f) $FeCO_3$ er bætt við lausn af $HClO_4$.

(g) Fe er hitað í lofti.

22. Stilltu eftirfarandi jöfnur með oxunar-afoxunaraðferðum; athugaðu að þrjú frumefni breyta um oxunarástand. $Co(NO_3)_2(s) \longrightarrow Co_2O_3(s) + NO_2(g) + O_2(g)$
$Co(NO_3)_2(s) \rightarrow Co_2O_3(s) + NO_2(g) + O_2(g)$

23. Þunnri natríumsýaníðlausn er drýpt hægt ofan í silfurnítratlausn sem er hrærð hægt. Hvítt botnfall myndast tímabundið en leysist upp þegar meira natríumsýaníði er bætt við. Notaðu efnajöfnur til að útskýra þessa athugun. Silfursýaníð er svipað silfurklóríði hvað varðar leysni.

24. Spáðu fyrir um hvort $[CrO_4]^{2-}$ eða $[WO_4]^{2-}$ sé stöðugra, og útskýrðu hvers vegna.

25. Gefðu upp oxunarástand málmsins fyrir hvert af eftirfarandi oxíðum úr fyrstu hliðarmálmaröðinni. (Ábending: Oxíð með formúluna M_3O_4 eru dæmi um efnasambönd með blandað gildi þar sem málmjónin er til staðar í fleiri en einu oxunarástandi. Hægt er að skrifa formúlur þessara efnasambanda á jafngilda forminu $MO \cdot M_2O_3$, til að auðvelda mat á tveimur oxunarástöndum málmsins.)

(a) Sc_2O_3

(b) TiO_2

(c) V_2O_5

(d) CrO_3

(e) MnO_2

(f) Fe_3O_4

(g) Co_3O_4
(h) NiO
(i) Cu_2O

19.2 Samhæfingarefnafræði hliðarmálma

26. Tilgreindu tengitölu miðlæga málmatómsins í hverju af eftirfarandi samhæfingarefnasamböndum:

(a) $[Pt(H_2O)_2Br_2]$
(b) $[Pt(NH_3)(py)(Cl)(Br)]$ (py = pýridín, C_5H_5N)
(c) $[Zn(NH_3)_2Cl_2]$
(d) $[Zn(NH_3)(py)(Cl)(Br)]$
(e) $[Ni(H_2O)_4Cl_2]$
(f) $[Fe(en)_2(CN)_2]^+$ (en = etýlendíamín, $C_2H_8N_2$)

27. Gefðu upp tengitölur og skrifaðu formúlur fyrir hvert af eftirfarandi, ásamt öllum hverfum þar sem við á:

(a) tetrahýdroxósinkat(II)-jón (fjórflötungslaga)
(b) hexasýanópalladat(IV)-jón
(c) díklóróaurat(I)-jón (athugið að aurum er latneska orðið yfir „gull“)
(d) díammíndíklóróplatína(II)
(e) kalíumdíammíntetraklórókrómat(III)
(f) hexaammínkóbalt(III) hexasýanókrómat(III)
(g) díbrómóbís(etýlendíamín)kóbalt(III)nítrat

28. Gefðu upp tengitölu hverrar málmjónar í eftirfarandi efnasamböndum:

(a) $[Co(CO_3)_3]^{3-}$ (athugaðu að CO_3^{2-} er tvítennt í þessu samhæfingarefnasambandi)
(b) $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$
(c) $[Co(NH_3)_4Br_2]_2(SO_4)$
(d) $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$
(e) $[Cr(en)_3](NO_3)_3$
(f) $[Pd(NH_3)_2Br_2]$ (ferningsflatt)
(g) $K_3[Cu(Cl)_5]$
(h) $[Zn(NH_3)_2Cl_2]$

29. Teiknaðu byggingu eftirfarandi flóka. Tilgreindu allar cis-, trans- og spegilhverfur.

(a) $[Pt(H_2O)_2Br_2]$ (square planar)
(b) $[Pt(NH_3)(py)(Cl)(Br)]$ (ferningsflatt, py = pýridín, C_5H_5N)
(c) $[Zn(NH_3)_3Cl]^+$ (tetrahedral)
(d) $[Pt(NH_3)_3Cl]^+$ (ferningsflatt)
(e) $[Ni(H_2O)_4Cl_2]$

(f) $[Co(C_2O_4)_2Cl_2]^{3-}$ (athugið að $C_2O_4^{2-}$ er tvítennta oxalatjónin, $^{-}O_2CCO_2^{-}$)

$$C_2O_4^{2-}$$

$$-O_2CCO_2^{-})$$

30. Teiknaðu myndir af öllum cis-, trans- og spegilhverfum sem gætu verið til fyrir eftirfarandi (en er etýlendíamín):

(a) $[Co(en)_2(NO_2)Cl]^+$
(b) $[Co(en)_2Cl_2]^+$
(c) $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$
(d) $[Cr(en)_3]^{3+}$
(e) $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$

31. Nefndu hvert þeirra efnasambanda eða jóna sem gefin eru í æfingu 19.28, þar á meðal oxunarstig málmsins.

32. Nefndu hvert þeirra efnasambanda eða jóna sem gefin eru í æfingu 19.30.

33. Tilgreindu hvort eftirfarandi flókar hafa hverfur.

(a) tetrahedral $[Ni(CO)_2(Cl)_2]$
(b) þríhyrnd tvípýramídalögun $[Mn(CO)_4NO]$
(c) $[Pt(en)_2Cl_2]Cl_2$

34. Spáðu fyrir um hvort karbónatbindillinn CO_3^{2-} muni tengjast málmmiðju sem eintenntur, tvítenntur eða þrítenntur bindill.CO_3^{2-}

35. Teiknaðu rúmhverfur, tengihverfur og jónunarhverfur fyrir $[CoCl_5CN][CN]$.

19.3 Litrófs- og seguleiginleikar samhæfingarefnasambanda

36. Ákvarðaðu fjölda óparaðra rafeinda sem búast má við fyrir $[Fe(NO_2)_6]^{3-}$ og fyrir $[FeF_6]^{3-}$ út frá kristalsviðskenningunni.

37. Teiknaðu kristalsviðsmyndir fyrir $[Fe(NO_2)_6]^{4-}$ og $[FeF_6]^{3-}$. Tilgreindu hvort hver flóki sé háspunaflóki eða lágspunaflóki, meðseglandi eða mótseglandi, og berðu saman Δ_{oct} og P fyrir hvorn flóka.

38. Gefðu upp oxunarstig málmsins, fjölda d-rafeinda og fjölda óparaðra rafeinda sem búast má við fyrir $[Co(NH_3)_6]Cl_3$.

39. Vatnslausa fasta efnið $CoCl_2$ er blátt á litinn. Þar sem það dregur auðveldlega í sig vatn úr loftinu er það notað sem rakavísir til að fylgjast með hvort búnaður (eins og farsími) hafi orðið fyrir of miklum raka. Spáðu fyrir um hvaða myndefni myndast við þetta hvarf og hversu margar óparaðar rafeindir þessi flóki mun hafa.

40. Er mögulegt fyrir flóka málms í hliðarmálmaröðinni að hafa sex óparaðar rafeindir? Útskýrðu.

41. Hversu margar óparaðar rafeindir eru í hverju af eftirfarandi?

(a) $[CoF_6]^{3-}$ (high spin)
(b) $[Mn(CN)_6]^{3-}$ (low spin)
(c) $[Mn(CN)_6]^{4-}$ (low spin)
(d) $[MnCl_6]^{4-}$ (high spin)
(e) $[RhCl_6]^{3-}$ (low spin)

42. Útskýrðu hvernig tvífosfatjónin, $[O_3P{-}O{-}PO_3]^{4-}$, getur virkað sem vatnsmýkir sem kemur í veg fyrir útfellingu Fe^{2+} sem óleysanlegs járnsalts.

43. Fyrir flóka sömu málmjónar án breytingar á oxunartölu eykst stöðugleikinn eftir því sem fjöldi rafeinda í t_{2g}-svigrúmunum eykst. Hvor flókinn í hverju af eftirfarandi pörum flóka er stöðugri?

(a) $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ or $[Fe(CN)_6]^{4-}$
(b) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ or $[CoF_6]^{3-}$
(c) $[Mn(CN)_6]^{4-}$ or $[MnCl_6]^{4-}$

44. Þrímetýlfosfín, $P(CH_3)_3$, getur virkað sem bindill með því að gefa staka rafeindaparið á fosfóratóminu. Ef þrímetýlfosfíni er bætt við lausn af nikkel(II)klóríði í asetóni er hægt að einangra blátt efnasamband sem hefur mólmassa um það bil 270 g og inniheldur 21,5% Ni, 26,0% Cl og 52,5% $P(CH_3)_3$. Þetta bláa efnasamband hefur engin hverfuform. Hver er rúmfræði og sameindaformúla bláa efnasambandsins?

45. Myndir þú búast við því að flókinn $[Co(en)_3]Cl_3$ hefði einhverjar óparaðar rafeindir? Einhverjar hverfur?

46. Myndir þú búast við því að $Mg_3[Cr(CN)_6]_2$ væri mótseglandi eða meðseglandi? Rökstuddu svarið.

47. Myndir þú búast við því að sölt af gull(I) jóninni, Au^+, væru lituð? Útskýrðu.

48. $[CuCl_4]^{2-}$ er grænt. $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ er blátt. Hvort gleypir ljóseindir með hærri orku? Hvort er talið hafa meiri kristalsviðsklofnun?

20. KAFLI

Lífræn efnafræði



Mynd 20.1 Öll lífræn efnasambönd innihalda kolefni og flest þeirra myndast í lífverum, þótt þau geti einnig myndast við jarðfræðileg og manngerð ferli. (mynd vinstra megin: breytt verk eftir Jon Sullivan; mynd vinstra megin í miðju: breytt verk eftir Deb Tremper; mynd hægra megin í miðju: breytt verk eftir „annszyp“/Wikimedia Commons; mynd hægra megin: breytt verk eftir George Shuklin)

Yfirlit kaflans

- 20.1 Kolvetni
- 20.2 Alkóhól og eterar
- 20.3 Aldehýð, ketón, karboxýlsýrur og esterar
- 20.4 Amín og amíð

Inngangur

Allar lífverur á jörðinni eru að mestu leyti myndaðar úr kolefnissamböndum. Algengi kolefnissambanda í lífverum hefur leitt til orðasambandsins „kolefnisbyggt“ líf. Raunin er sú að við þekkjum enga aðra tegund lífs. Fyrstu efnafræðingarnir litu á efni sem einangruð voru úr lífverum, það er plöntum og dýrum, sem annars konar efni sem ekki væri hægt að smíða á tilbúinn hátt; þessi efni kölluðust því lífræn efnasambönd. Sú útbreidda trú, sem kölluð var lífhyggja, hélt því fram að lífræn efnasambönd mynduðust fyrir tilstilli lífskrafts sem væri aðeins til staðar í lifandi lífverum. Þýski efnafræðingurinn Friedrich Wöhler var einn af fyrstu efnafræðingunum til að hrekja þennan þátt lífhyggjunnar þegar hann greindi frá því árið 1828 að honum hefði tekist að smíða þvagefni, efni sem er hluti margra líkamsvökva, úr efnum sem komu ekki úr lífverum. Síðan þá hefur verið viðurkennt að lífrænar sameindir lúta

sömu náttúrulögmálum og ólífræn efni, og flokkur lífrænna efnasambanda hefur þróast þannig að hann nær yfir bæði náttúruleg og manngerð efnasambönd sem innihalda kolefni. Sum kolefnissambönd flokkast þó ekki sem lífræn, til dæmis karbónöt og sýaníð, og einföld oxíð eins og CO og CO_2. Þótt efnafræðingar hafi enn ekki komið sér saman um eina nákvæma skilgreiningu eru flestir sammála um að einkennandi þáttur lífrænna sameinda sé að kolefni sé meginfrumefnið og tengist vetni og öðrum kolefnisatómum.

Í dag eru lífræn efnasambönd lykilþættir í plasti, sápum, ilmvötnum, sætuefnum, vefnaðarvörum, lyfjum og mörgum öðrum efnum sem við notum daglega. Gildi lífrænna efnasambanda fyrir okkur tryggir að lífræn efnafræði er mikilvæg fræðigrein innan efnafræðinnar í heild. Í þessum kafla ræðum við hvers vegna frumefnið kolefni gefur af sér svo mikinn fjölda og svo mikla fjölbreytni efnasambanda, hvernig þessi efnasambönd eru flokkuð og hvaða hlutverki lífræn efnasambönd gegna í dæmigerðu líffræðilegu og iðnaðarlegu umhverfi.

20.1 Kolvetni

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- útskýra mikilvægi kolvetna og ástæðuna fyrir fjölbreytileika þeirra
- nefna mettuð og ómettuð kolvetni og sameindir sem eru afleiddar af þeim
- lýsa einkennandi efnahvörfum mettaðra og ómettaðra kolvetna
- bera kennsl á byggingar- og rúmhverfur kolvetna

Stærsti gagnagrunnur[1] yfir lífræn efnasambönd telur um 10 milljónir efna. Þar á meðal eru efnasambönd sem eiga uppruna sinn í lifandi lífverum og önnur sem efnafræðingar hafa framleitt. Fjöldi mögulegra lífrænna efnasambanda hefur verið áætlaður[2] um 10^{60}, sem er stjarnfræðilega há tala. Tilvist svo margra lífrænna sameinda stafar af getu kolefnisatóma til að mynda allt að fjögur sterk efnatengi við önnur kolefnisatóm. Þetta leiðir af sér keðjur og hringi af mjög mismunandi stærð, lögun og flækjustigi.

1 Þetta er Beilstein-gagnagrunnurinn, sem er nú aðgengilegur í gegnum Reaxys-vefinn (www.elsevier.com/online-tools/reaxys).

2 Peplow, Mark. “Organic Synthesis: The Robo-Chemist,” *Nature* 512 (2014): 20–2.

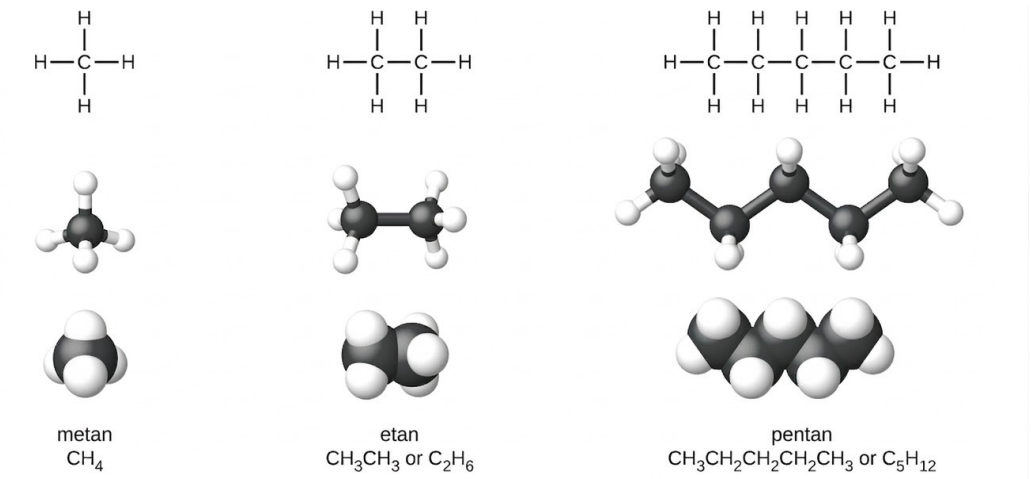
Einföldustu lífrænu efnasamböndin innihalda aðeins frumefnin kolefni og vetni og kallast kolvetni. Þótt þau samanstandi aðeins af tveimur tegundum atóma er til mikill fjöldi mismunandi kolvetna. Það er vegna þess að þau geta samanstaðið af mislöngum keðjum, greinóttum keðjum og hringjum úr kolefnisatómum, eða blöndu af þessum byggingum. Að auki geta kolvetni verið breytileg eftir því hvaða tegundir kolefnis-kolefnistengja eru til staðar í sameindum þeirra. Mörg kolvetni finnast í plöntum, dýrum og steingervingum þeirra. Önnur kolvetni hafa verið framleidd á rannsóknarstofu. Við notum kolvetni á hverjum degi, aðallega sem eldsneyti, svo sem jarðgas, asetýlen, própan, bútán og helstu innihaldsefni

bensíns, dísilolíu og brennsluolíu. Hin þekktu plastefni pólýetýlen, pólýprópýlen og pólýstýren eru einnig kolvetni. Við getum greint á milli nokkurra tegunda kolvetna út frá mismunandi tengjum milli kolefnisatóma. Þetta leiðir til mismunar í rúmfræði og svigrúmablöndun kolefnis.

Alkanar

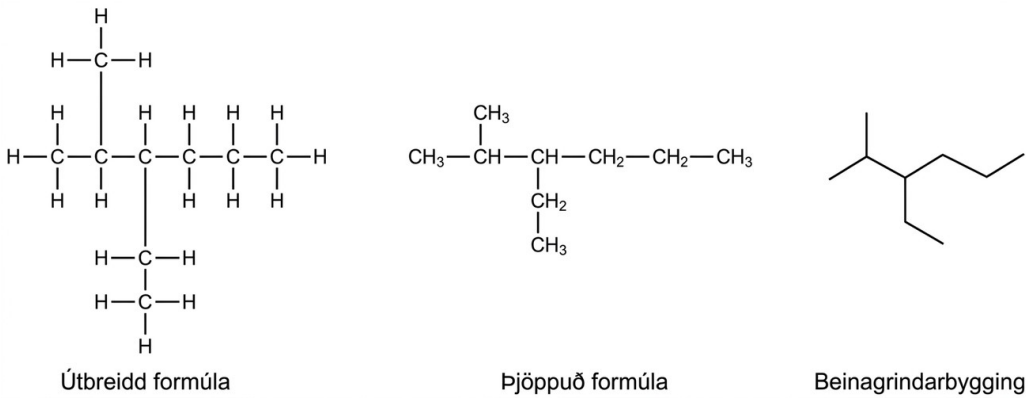
Alkanar, eða mettuð kolvetni, innihalda aðeins eintengi milli kolefnisatóma. Hvert kolefnisatóm í alkani hefur sp^3-blandsvigrúm og tengist fjórum öðrum atómum, sem hvert um sig er annaðhvort kolefni eða vetni. Lewis-byggingar og líkön af metani, etani og pentani eru sýnd á mynd 20.2. Kolefniskeðjur eru venjulega teiknaðar sem beinar línur í Lewis-byggingum. Hins vegar verður að muna að Lewis-byggingum er ekki ætlað að sýna rúmfræði sameinda. Taktu eftir að kolefnisatómin í byggingarlíkönum (kúlu-og-strikalíkönum og rýmislíkönum) af pentansameindinni liggja ekki í beinni línu. Vegna sp^3-svigrúmablöndunarinnar eru tengjahornin í kolefniskeðjum nálægt 109,5°, sem gefur slíkum keðjum í alkani sikksakk-lögun.

Byggingar alkana og annarra lífrænna sameinda má einnig sýna á minna nákvæman hátt með þjöppuðum byggingarformúlum (eða einfaldlega þjöppuðum formúlum). Í stað venjulegs sniðs efnaformúlna þar sem hvert frumefnistákn birtist aðeins einu sinni, er þjöppuð formúla skrifuð til að gefa til kynna tengin í sameindinni. Þessar formúlur líta út eins og Lewis-bygging þar sem flest eða öll tengjatákn hafa verið fjarlægð. Þjappaðar byggingarformúlur fyrir etan og pentan eru sýndar neðst á mynd 20.2 og nokkur fleiri dæmi eru gefin í æfingunum í lok þessa kafla.



Mynd 20.2 Hér sjást Lewis-byggingar, kúlu-og-strikalíkön og rýmislíkön fyrir sameindir metans, etans og pentans.

Algeng aðferð sem lífrænir efnafræðingar nota til að einfalda teikningar af stærri sameindum er að nota beinagrindarbyggingu (einnig kölluð línubygging). Í þessari gerð byggingar eru kolefnisatóm ekki táknuð með C, heldur með hverjum enda línu eða broti í línu. Vetnisatóm eru ekki teiknuð ef þau tengjast kolefni. Önnur atóm en kolefni og vetni eru táknuð með frumefnistáknum sínum. Mynd 20.3 sýnir þrjár mismunandi leiðir til að teikna sömu byggingu.

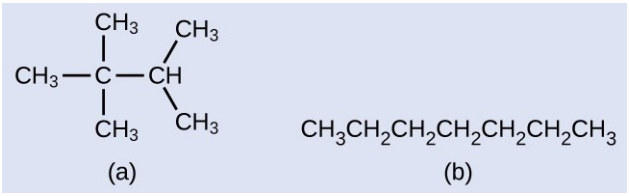


Mynd 20.3 Sömu byggingu má sýna á þrjá mismunandi vegu: sem útbreidda formúlu, þjappaða formúlu og beinagrindarbyggingu.

DÆMI 20.1

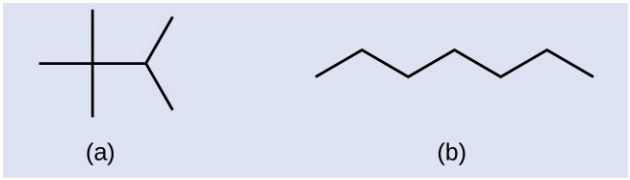
Að teikna beinagrindarbyggingar

Teiknaðu beinagrindarbyggingar fyrir þessar tvær sameindir:



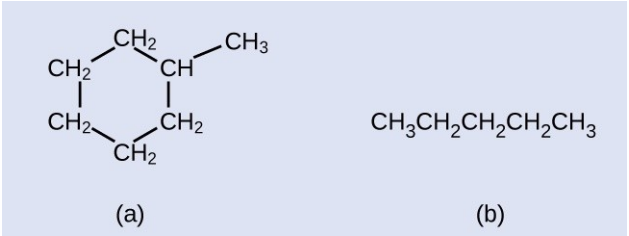
Lausn

Hverju kolefnisatómi er breytt í enda á striki eða skurðpunkt strika. Öllum vetnisatómum sem tengjast kolefnisatómunum er sleppt úr byggingunni, þótt við verðum enn að gera okkur grein fyrir því að þau séu þar:

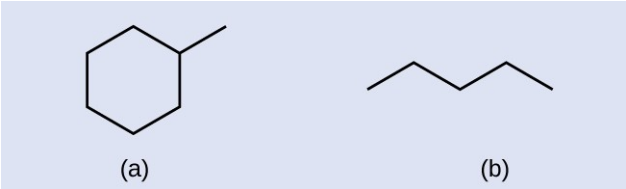


Prófaðu þig

Teiknaðu beinagrindarbyggingar fyrir þessar tvær sameindir:



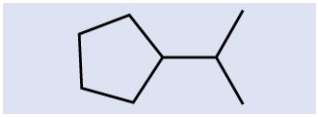
SVAR:



DÆMI 20.2

Túlkun beinagrindarformúla

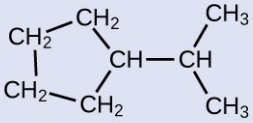
Finndu efnaformúlu sameindarinnar sem sýnd er hér:



Lausn

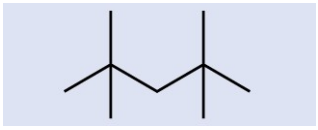
Það eru átta staðir þar sem strik skerast eða enda, sem þýðir að það eru átta kolefnisatóm í sameindinni. Þar sem við vitum að kolefnisatóm mynda að jafnaði fjögur tengi, mun hvert kolefnisatóm hafa þann fjölda vetnisatóma sem þarf til að mynda fjögur tengi. Þetta efnasamband inniheldur 16 vetnisatóm og hefur því sameindaformúluna C_8H_{16}.

Staðsetning vetnisatómanna í sameindinni:



Prófaðu þig

Finndu efnaformúlu sameindarinnar sem sýnd er hér:



SVAR:

C_9H_{20}

Allir alkanar samanstanda af kolefnis- og vetnisatómum og hafa svipuð tengi, byggingu og formúlur. Óhringlaga alkanar hafa allir formúluna C_nH_{2n+2}. Fjöldi kolefnisatóma í alkönum er ótakmarkaður. Meiri fjöldi atóma í sameindunum leiðir til sterkari millisameindakrafta (dreifikrafta) og þar með mismunandi eðliseiginleika sameindanna. Eiginleikar á borð við bræðslumark og suðumark (tafla 20.1) breytast venjulega jafnt og þétt og með fyrirsjáanlegum hætti eftir því sem fjöldi kolefnis- og vetnisatóma í sameindunum breytist.

Properties of Some Alkanes3

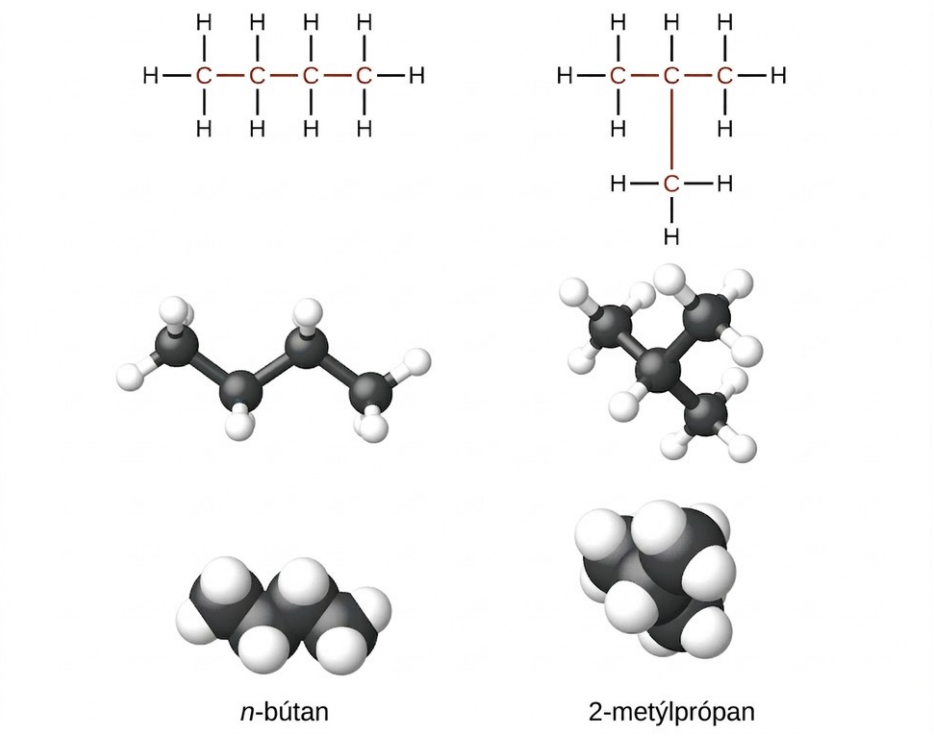
3

Eðliseiginleikar C4H10 og þyngri sameinda miðast við venjulegu hverfuna, n-bútan, n-pentan o.s.frv.

Alkan	Sameindaformúla	Bræðslumark (°C)	Suðumark (°C)	Fasi við STP[4] 4 STP merkir hitastig 0 °C og þrýsting 1 atm.	Fjöldi byggingarhverfa
metan	CH_4	−182.5	−161.5	lofttegund	1
etan	C_2H_6	−183.3	−88.6	lofttegund	1
própan	C_3H_8	−187.7	−42.1	lofttegund	1
bútan	C_4H_{10}	−138.3	−0.5	lofttegund	2
pentan	C_5H_{12}	−129.7	36.1	vökvi	3
hexan	C_6H_{14}	−95.3	68.7	vökvi	5
heptan	C_7H_{16}	−90.6	98.4	vökvi	9
oktan	C_8H_{18}	−56.8	125.7	vökvi	18
nónan	C_9H_{20}	−53.6	150.8	vökvi	35
dekan	$C_{10}H_{22}$	−29.7	174.0	vökvi	75
tetradekan	$C_{14}H_{30}$	5.9	253.5	fast efni	1858
oktadekan	$C_{18}H_{38}$	28.2	316.1	fast efni	60,523

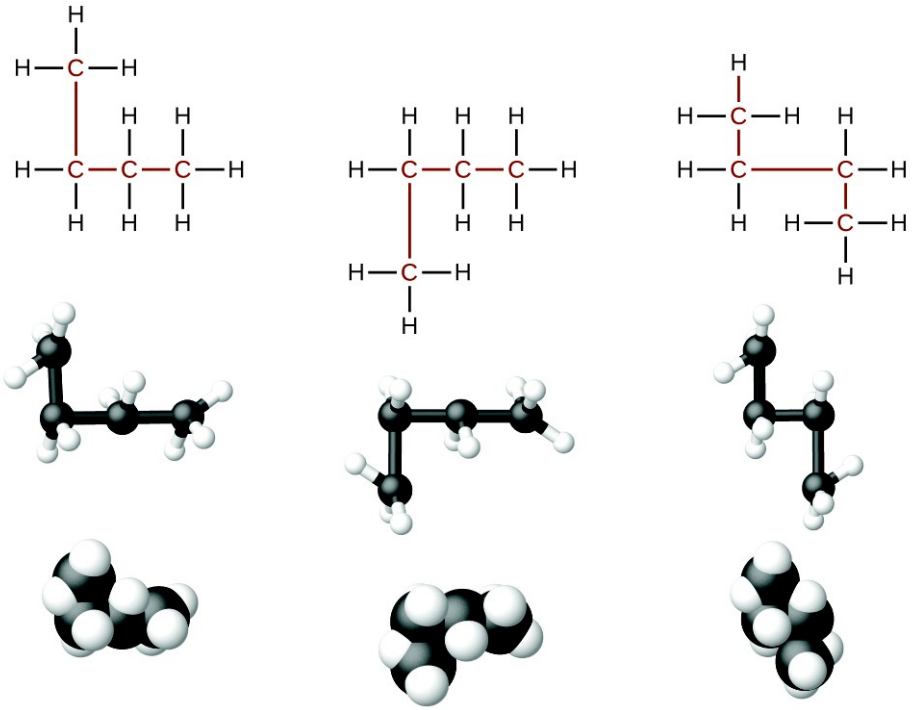
töflu 20.1

Kolvetni með sömu formúlu, þar á meðal alkanar, geta haft mismunandi byggingu. Til dæmis hafa tveir alkanar formúluna C4H10: Þeir kallast n-bútan og 2-metýlprópan (eða ísóbútan) og hafa eftirfarandi Lewis-byggingar:



Efnasamböndin n-bútan og 2-metýlprópan eru byggingarhverfur (hugtakið formgerðarhverfur er einnig oft notað). Formgerðarhverfur hafa sömu sameindaformúlu en mismunandi tengiröð atóma í sameindum sínum. Sameind n-bútans inniheldur ógreinda keðju, sem þýðir að ekkert kolefnisatóm er tengt fleiri en tveimur öðrum kolefnisatómum. Við notum hugtakið venjulegt, eða forskeytið n, til að vísa til ógreindrar keðju kolefnisatóma. Efnasambandið 2-metýlprópan hefur greinda keðju; kolefnisatómið í miðju Lewis-byggingarinnar er tengt þremur öðrum kolefnisatómum.

Það er ekki eins auðvelt og það sýnist að bera kennsl á hverfur út frá Lewis-byggingum. Lewis-byggingar sem líta út fyrir að vera mismunandi geta í raun táknað sömu hverfurnar. Til dæmis tákna byggingarnar þrjár á mynd 20.4 allar sömu sameindina, n-bútan, og eru því ekki mismunandi hverfur. Þær eru nákvæmlega eins vegna þess að hver þeirra inniheldur ógreinda keðju fjögurra kolefnisatóma.

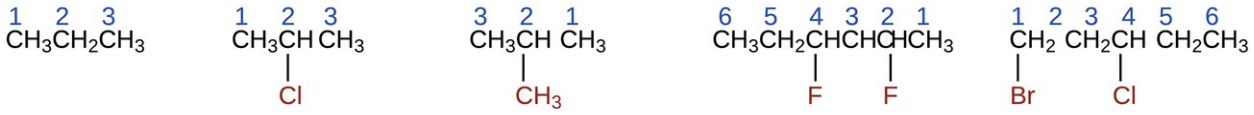


Mynd 20.4 Þessar þrjár framsetningar á byggingu n-bútans eru ekki hverfur vegna þess að þær innihalda allar sömu röðun atóma og efnatengja.

Grunnatriði lífrænnar nafnakerfisfræði: Nafngiftir alkana

Alþjóðasamtök um hreina og hagnýta efnafræði (IUPAC) hafa þróað nafnakerfi sem hefst á nöfnum alkana og hægt er að aðlaga þaðan til að taka tillit til flóknari bygginga. Nafnakerfi alkana byggist á tveimur reglum:

1. Til að nefna alkan skal fyrst finna lengstu keðju kolefnisatóma í byggingu þess. Tveggja kolefna keðja kallast etan; þriggja kolefna keðja própan; og fjögurra kolefna keðja bútan. Lengri keðjur eru nefndar sem hér segir: pentan (fimm kolefna keðja), hexan (6), heptan (7), oktan (8), nónan (9) og dekan (10). Þessi forskeyti má sjá í nöfnum alkananna sem lýst er í töflu 20.1.
2. Bætið forskeytum við nafn lengstu keðjunnar til að gefa til kynna staðsetningar og nöfn tengihópa. Tengihópar eru greinar eða virkir hópar sem koma í stað vetnisatóma á keðju. Staðsetning tengihóps eða greinar er auðkennd með númeri þess kolefnisatóms sem hann er tengdur við í keðjunni. Við tölusetjum kolefnisatómin í keðjunni með því að telja frá þeim enda keðjunnar sem er næst tengihópunum. Margir tengihópar eru nefndir hver fyrir sig og settir í stafrófsröð fremst í nafnið.



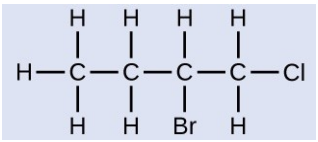
própan 2-klóróprópan 2-metýlprópan 2,4-díflúoróhexan 1-brómó-3-klóróhexan

Þegar fleiri en einn tengihópur er til staðar, annaðhvort á sama kolefnisatómi eða á mismunandi kolefnisatómum, eru tengihóparnir taldir upp í stafrófsröð. Þar sem tölusetning kolefnisatóma hefst á þeim enda sem er næst tengihópi er lengsta kolefniskeðjan tölusett þannig að tengihóparnir fái sem lægstar tölur. Endingin -ó kemur í stað -íð í lok heitis rafneikvæðs tengihóps. Í jónaefnum endar neikvætt hlaðna jónin á -íð, eins og klóríð; í lífrænum efnasamböndum er litið á slík atóm sem tengihópa og endingin -ó er notuð. Fjöldi tengihópa af sömu gerð er tilgreindur með forskeytunum dí- (tveir), trí- (þrír), tetra- (fjórir) og svo framvegis; til dæmis merkir díflúoró- tvo flúortengihópa.

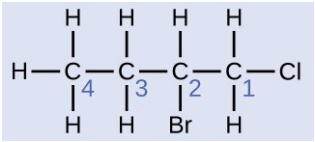
DÆMI 20.3

Að nefna halógensetta alkana

Nefndu sameindina sem hefur bygginguna sem sýnd er hér:



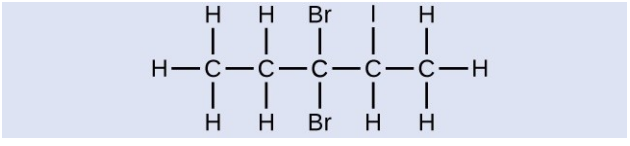
Lausn



Fjögurra kolefna keðjan er tölusett frá þeim enda þar sem klóratómið er. Þetta setur tengihópana í stöður 1 og 2; ef tölusett væri frá hinum endanum myndu tengihóparnir lenda í stöðum 3 og 4. Fjögur kolefnisatóm þýða að grunnheiti þessa efnasambands verður bútan. Brómið í stöðu 2 er tilgreint með því að bæta við 2-brómó-. Það kemur fremst í heitið þar sem brómó- kemur á undan klóró- í stafrófsröð. Klórið í stöðu 1 er tilgreint með 1-klóró-, sem leiðir til þess að heiti sameindarinnar verður 2-brómó-1-klóróbútan.

Prófaðu þig

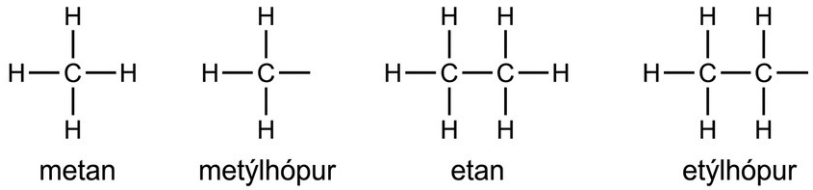
Nefndu eftirfarandi sameind:



SVAR:

3,3-díbrómó-2-joðópentan

Tengihópur sem inniheldur einu vetni minna en samsvarandi alkan kallast alkýlhópur. Heiti alkýlhóps er myndað með því að fella niður endinguna -an úr heiti alkansins og bæta við -ýl:

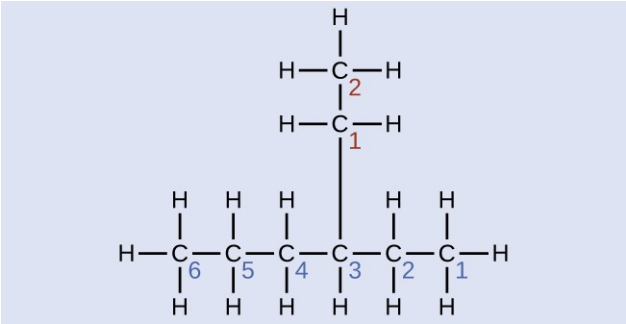


Opnu tengin í metýl- og etýlhópunum gefa til kynna að þessir alkýlhópar séu tengdir öðru atómi.

DÆMI 20.4

Nafngiftir útskiptra alkana

Nefndu sameindina sem hefur bygginguna sem sýnd er hér:

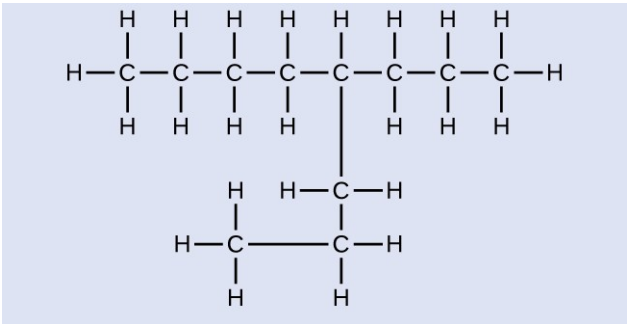


Lausn

Lengsta kolefniskeðjan liggur lárétt yfir síðuna og inniheldur sex kolefnisatóm. Þetta gerir grunnnafnið að hexani, en við þurfum einnig að fella inn nafn greinarinnar. Í þessu tilviki viljum við tölusetja frá hægri til vinstri, eins og bláu tölurnar sýna, þannig að greinin tengist kolefni 3. Ef tölusett væri frá vinstri til hægri lenti greinin á kolefni 4, sem brýtur í bág við reglurnar. Greinin sem tengist stöðu 3 á keðjunni inniheldur tvö kolefnisatóm, tölusett með rauðu, þannig að við tökum stofninn et- fyrir tvö kolefni og bætum við endingunni -ýl til að sýna að um grein er að ræða. Þegar allt þetta er sett saman er sameindin 3-etýlhexan.

Prófaðu þig

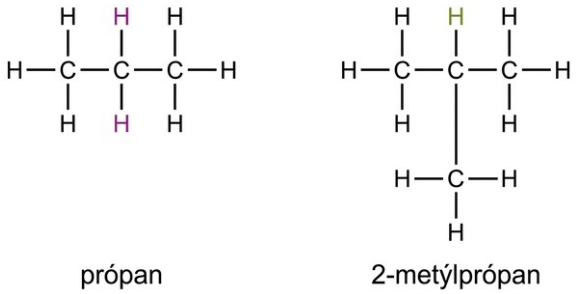
Nefndu eftirfarandi sameind:



SVAR:

4-própýloktan

Sum kolvetni geta myndað fleiri en eina tegund alkýlhópa þegar vetnisatómin sem fjarlægja á hafa mismunandi „umhverfi“ í sameindinni. Þennan fjölbreytileika mögulegra alkýlhópa má greina á eftirfarandi hátt: Vetnisatómin fjögur í metansameind eru jafngild; þau hafa öll sama umhverfi. Þau eru jafngild vegna þess að hvert þeirra tengist sama kolefnisatóminu, sem tengist þremur vetnisatómum. Hugsanlega er auðveldara að sjá þetta jafngildi í kúlu- og prikalíkönunum á mynd 20.2. Ef eitt af vetnisatómunum fjórum er fjarlægt úr metani myndast metýlhópur. Sömuleiðis eru vetnisatómin sex í etani jafngild (mynd 20.2), og ef eitt þeirra er fjarlægt myndast etýlhópur. Hvert þessara sex vetnisatóma tengist kolefnisatómi sem aftur tengist tveimur öðrum vetnisatómum og einu kolefnisatómi. Hins vegar eru vetnisatóm í tvenns konar umhverfi í bæði própani og 2-metýlpróp ani, sem aðgreinast af nálægum atómum eða atómahópum:



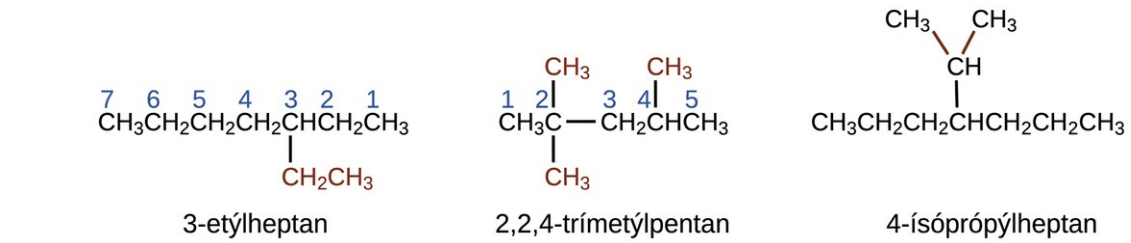
própan 2-metýlprópan

Hvert hinna sex jafngildu vetnisatóma af fyrri gerðinni í própani og hvert hinna níu jafngildu vetnisatóma af sömu gerð í 2-metýlprópani, sem öll eru sýnd með svörtu, tengist kolefnisatómi sem tengist aðeins einu öðru kolefnisatómi. Fjólublá u vetnisatómin tvö í própani eru af annarri gerð. Þau eru frábrugðin vetnisatómunum sex af fyrri gerðinni að því leyti að þau tengjast kolefnisatómi sem tengist tveimur öðrum kolefnisatómum. Græna vetnisatómið í 2-metýlprópani er frábrugðið hinum níu vetnisatómunum í þeirri sameind og fjólublá u vetnisatómunum í própani. Græna vetnisatómið í 2-metýlprópani tengist kolefnisatómi sem tengist þremur öðrum kolefnisatómum. Hægt er að mynda tvo mismunandi alkýlhópa úr hvorri þessara sameinda, allt eftir því hvaða vetnisatóm er fjarlægt. Nöfn og bygging þessara og nokkurra annarra alkýlhópa eru talin upp á mynd 20.5.

Alkýlhópur	Bygging
metýl	$CH_3—$
etýl	$CH_3CH_2—$
n-própýl	$CH_3CH_2CH_2—$
ísóprópýl	CH_3CHCH_3 (CH₃ á miðju)
n-bútýl	$CH_3CH_2CH_2CH_2—$
sec-bútýl	$CH_3CH_2CHCH_3$ (CH₃ á miðju)
ísóbútýl	$CH_3CHCH_2—$ með CH_3 undir miðju
tert-bútýl	CH_3CCH_3 með CH_3 undir miðju

Mynd 20.5 Þessi listi sýnir nöfn og formúlur ýmissa alkýlhópa sem myndast þegar vetnisatóm eru fjarlægð af mismunandi stöðum.

Athugið að alkýlhópar eru ekki til sem stöðugar, sjálfstæðar einingar. Þeir eru alltaf hluti af stærri sameind. Staðsetning alkýlhóps á kolvetniskeðju er tilgreind á sama hátt og fyrir aðra tengihópa:

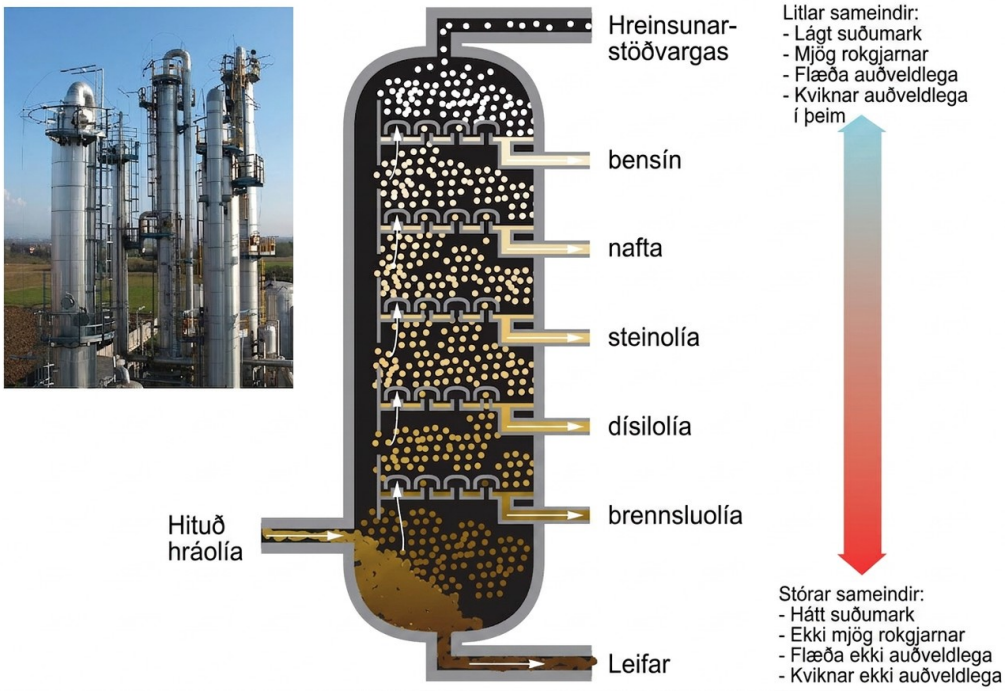


Alkanar eru tiltölulega stöðugar sameindir, en hiti eða ljós getur komið af stað efnahvörfum sem fela í sér rof á C–H eða C–C eintengjum. Bruni er dæmi um slíkt efnahvarf:

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$$

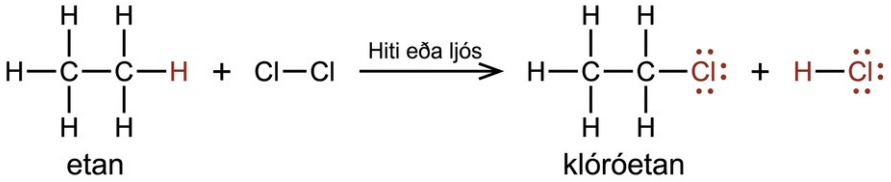
Alkanar brenna í návist súrefnis, sem er mjög útvermið oxunar- og afoxunarhvarf þar sem koldíoxíð og vatn myndast. Þar af leiðandi eru alkanar frábært eldsneyti. Til dæmis er metan, CH_4, helsti efnisþáttur jarðgass. Bútan, C_4H_{10}, sem notað er í útileguprímusa og kveikjara, er alkan. Bensín er fljótandi blanda af alkönum með beinum og greinóttum keðjum, sem hver inniheldur fimm til níu kolefnisatóm, auk ýmissa aukaefna til að bæta eiginleika þess sem eldsneytis. Steinolía, dísilolía og brennsluolía eru fyrst og fremst blöndur alkana með meiri mólmassa. Helsta uppspretta þessa fljótandi alkanaeldsneytis er hráolía, sem er flókin blanda

sem aðskilin er með brotaeimingu. Brotaeiming nýtir sér mismunandi suðumark efnisþátta blöndunnar (sjá mynd 20.6). Þú mannst ef til vill að suðumark er háð millisameindakröftum, sem fjallað var um í kaflanum um lausnir og kvoður.



Mynd 20.6 Í eimingarsúlu fyrir hráolíu gufar olía, sem hituð hefur verið í um 425 °C í ofninum, upp þegar hún fer inn í botn turnsins. Gufurnar stíga upp í gegnum bólulok á röð af bökkum í turninum. Eftir því sem gufurnar kólna smám saman þéttast eimingarbrot með hærra, og síðan lægra, suðumark í vökva og eru tekin út. (mynd til vinstri: breytt verk eftir Luigi Chiesa)

Í skiptihvarfi, sem er annað dæmigert efnahvarf alkana, er einu eða fleiri vetnisatómum alkansins skipt út fyrir annað atóm eða atómahóp. Engin kolefnis-kolefnistengi rofna í þessum efnahvörfum og svigrúmablöndun kolefnisatómanna breytist ekki. Til dæmis er efnahvarfið milli etans og klórsameindar sem sýnt er hér skiptihvarf:



C–Cl hluti klóróetansameindarinnar er dæmi um virkan hóp, þann hluta sameindar sem ljær henni ákveðna efnafræðilega hvarfgirni. Þær tegundir virkra hópa sem eru til staðar í lífrænni sameind ráða miklu um efnaeiginleika hennar. Þeir eru jafnframt notaðir til að flokka lífræn efnasambönd, eins og nánar er lýst í síðari hlutum þessa kafla.

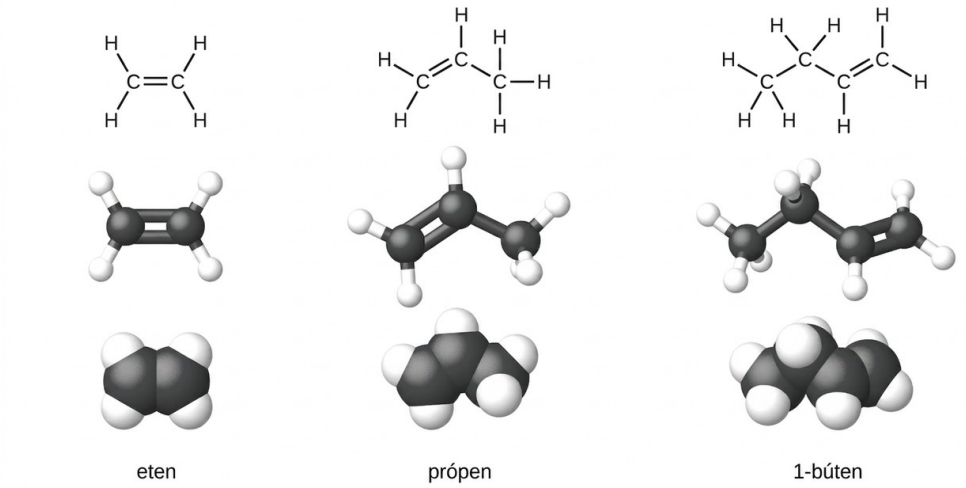
TENGILL Á NÁMSEFNI

Viltu æfa þig meira í að nefna alkana? Horfðu á þetta stutta kennslumyndband til að rifja upp nafngiftarferlið.

Alkenar

Lífræn efnasambönd sem innihalda eitt eða fleiri tvítengi eða þrítengi milli kolefnisatóma kallast ómettuð. Þú hefur líklega heyrt um ómettaða fitu. Hún samanstendur af flóknum lífrænum sameindum með löngum keðjum kolefnisatóma sem innihalda að minnsta kosti eitt tvítengi milli kolefnisatóma. Ómettaðar kolvetnissameindir sem innihalda eitt eða fleiri tvítengi kallast alkenar. Kolefnisatóm sem tengjast með tvítengi eru bundin saman með tveimur tengjum, einu σ-tengi og einu π-tengi. Tvítengi og þrítengi valda annarri rúmfræði í kringum þau kolefnisatóm sem taka þátt í þeim. Þetta leiðir til mikilvægs munar á lögun og eiginleikum sameinda. Þessi ólíka rúmfræði veldur mismunandi eiginleikum ómettaðrar og mettaðrar fitu.

Eten, C_2H_4, er einfaldasti alkeninn. Hvert kolefnisatóm í eteni, sem oftast kallast etýlen, hefur þríhyrnda planbyggingu. Annar meðlimur raðarinnar er própen (própýlen) (mynd 20.7). Þar á eftir koma hverfur bútens. Fjögur kolefnisatóm í keðju bútens gera kleift að mynda hverfur sem byggjast á staðsetningu tvítengisins, auk nýrrar tegundar hverfni.



Mynd 20.7 Sýndar eru útvíkkaðar byggingarformúlur, kúlu-og-strikalíkön og rýmislíkön fyrir alkenana eten, própen og 1-búten.

Etýlen (almennt iðnaðarheiti á eteni) er grunnhráefni í framleiðslu á pólýetýleni og öðrum mikilvægum efnasamböndum. Yfir 135 milljónir tonna af etýleni voru framleiddar á heimsvísu árið 2010 til notkunar í fjölliðu-, jarðolíu- og plastiðnaði. Etýlen er framleitt í iðnaði með ferli sem kallast krökkun, þar sem langar kolvetniskeðjur í jarðolíublöndu eru brotnar niður í smærri sameindir.

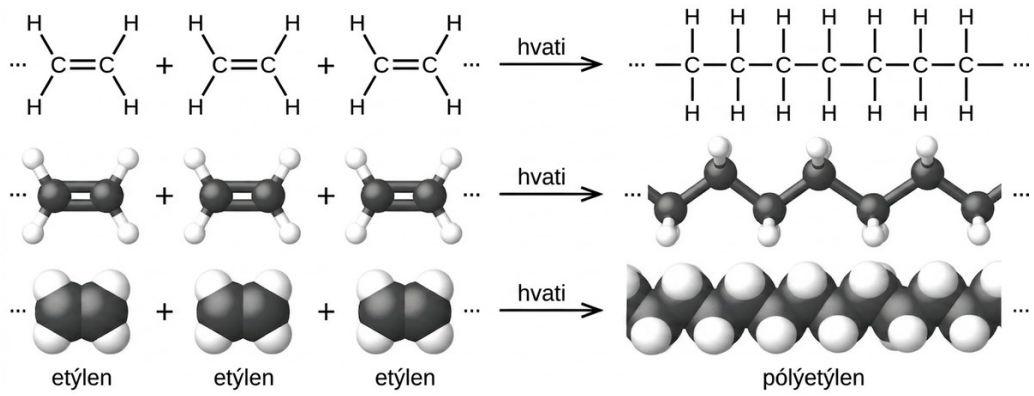
EFNAFRÆÐI Í DAGLEGU LÍFI

Endurvinnsla plasts

Fjölliður (úr grísku orðunum poly sem þýðir „mörg“ og mer sem þýðir „hlutar“) eru stórar sameindir sem samanstanda af endurteknum einingum, sem kallast einliðir. Fjölliður geta verið náttúrulegar (sterkja er fjölliða úr sykurleifum og prótein eru fjölliður úr amínósýrum) eða tilbúnar [eins og pólýetýlen, pólývínýlklóríð (PVC) og pólýstýren]. Fjölbreytileiki í byggingu fjölliða skilar sér í miklu úrvali eiginleika og notkunarmöguleika sem gera þær að

ómissandi hluta af daglegu lífi okkar. Ef virkum hópum er bætt við byggingu fjölliðu getur það leitt til verulega ólíkra eiginleika (sjá umfjöllun um Kevlar síðar í þessum kafla).

Dæmi um fjölliðunarhvarf er sýnt á mynd 20.8. Einliðan etýlen (C_2H_4) er gas við stofuhita, en þegar hún er fjölliðuð með hjálp hvatans úr hliðarmálmi breytist hún í fast efni sem samanstendur af löngum keðjum af $–CH_2–$ einingum og kallast pólýetýlen. Pólýetýlen er algengt plast sem er aðallega notað í umbúðir (poka og filmur).



Mynd 20.8 Hér sést efnahvarfið þegar etýlen fjölliðast í pólýetýlen.

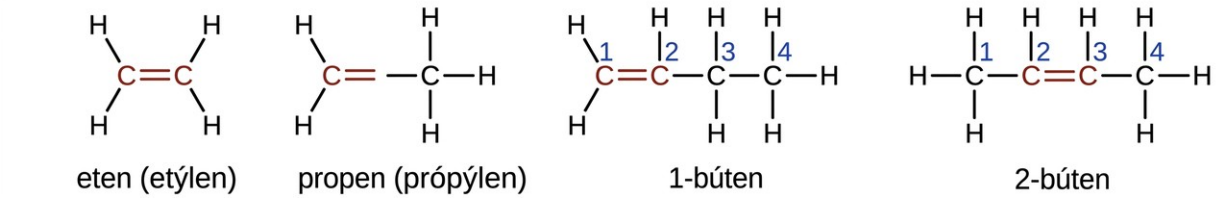
Pólýetýlen tilheyrir undirflokki gervifjölliða sem flokkast sem plast. Plast er gervilífrænt fast efni sem hægt er að móta; það er yfirleitt lífræn fjölliða með háan mólmassa. Flestar einliðurnar sem fara í algengt plast (etýlen, própýlen, vínýlklóríð, stýren og etýlentereftalat) eru unnar úr jarðolíu og eru ekki mjög lífbrjótanlegar, sem gerir þær að hentugum efnum til endurvinnslu. Endurvinnsla plasts hjálpar til við að draga úr þörfinni á að nota meira af jarðolíubirgðum og lágmarkar einnig umhverfisskaðann sem hlýst af því að henda þessum ólífbrjótanlegu efnum.

Endurvinnsla plasts felst í að safna úrgangsplasti, afskurði eða notuðu plasti og vinna efnið aftur í nytsamlegar vörur. Til dæmis má bræða pólýetýlentereftalat (gosflöskur) og nota það í plasthúsgögn, teppi eða aðrar vörur. Önnur plastefni, svo sem pólýetýlen (pokar) og pólýprópýlen (bollar og plastílát undir matvæli), má endurvinna eða vinna aftur til notkunar. Víða eru endurvinnsluáætlanir sem beinast að einni eða fleiri algengum nytjaplasttegundum sem hafa fengið endurvinnslukóða (sjá mynd 20.9). Slíkar aðgerðir hafa verið við lýði síðan á áttunda áratug 20. aldar og hafa gert framleiðslu sumra plastefna að einni skilvirkustu iðnaðarframleiðslu nútímans.

1 PETE **pólýetýlentereftalat (PETE)**	Gosflöskur og matarílát tilbúin í ofn
2 HDPE **háþéttni-pólýetýlen (HDPE)**	Flöskur undir mjólk og uppþvottalög
3 V **pólývínýlklóríð (PVC)**	Matarílát, plastfilma, flöskur undir sódavatn og sjampó
4 LDPE **lágþéttni-pólýetýlen (LDPE)**	Innkaupapokar og ruslapokar
5 PP **pólýprópýlen (PP)**	Smjörlíkisílát, matarílát sem má setja í örbylgjuofn
6 PS **pólýstýren (PS)**	Jógúrtílát, frauðplastbakkar undir kjöt, eggjabakkar, sjálfsala-bollar, plasthnífapör, umbúðir utan um raftæki og leikföng
7 ANNAÐ **öll önnur plastefni (ANNAÐ)**	Plastefni sem falla ekki í neinn af ofangreindum flokkum Eitt dæmi er melamínkvoða (plastdiskar, plastbollar)

Mynd 20.9 Hver tegund af endurvinnanlegu plasti er merkt með kóða til að auðvelda auðkenningu.

Nafn alkens er dregið af nafni alkansins með sama fjölda kolefnisatóma. Tilvist tvítengisins er gefin til kynna með því að skipta út endingunni -an fyrir endinguna -en. Staðsetning tvítengisins er tilgreind með því að nefna minni töluna af þeim kolefnisatómum sem taka þátt í tvítenginu:

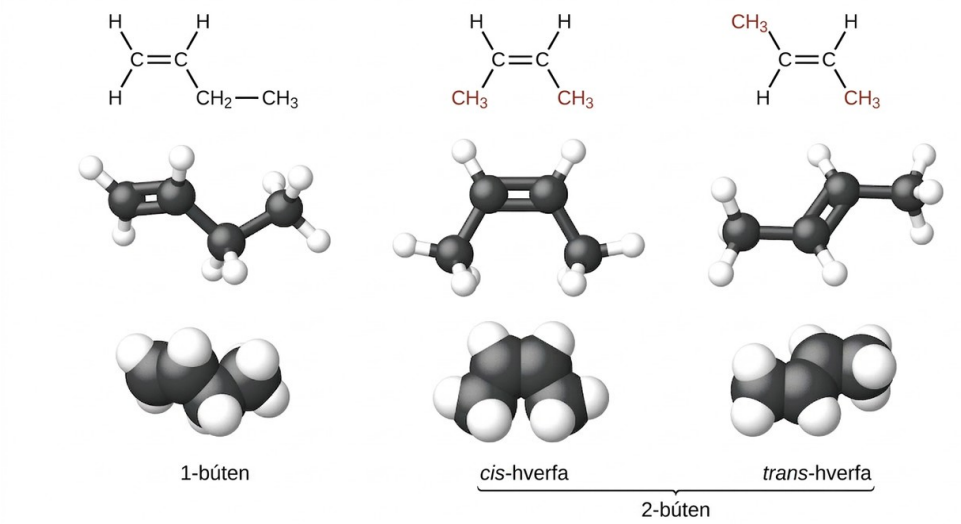


Ísómerur alkena

Sameindir af 1-búteni og 2-búteni eru byggingarhverfur; uppröðun atómanna í þessum tveimur sameindum er ólík. Sem dæmi um mun á uppröðun er fyrsta kolefnisatómið í 1-búteni tengt tveimur vetnisatómum; fyrsta kolefnisatómið í 2-búteni er tengt þremur vetnisatómum.

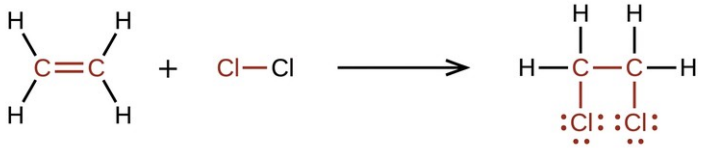
Efnasambandið 2-búten og sum önnur alken mynda einnig aðra tegund hverfa sem kallast rúmhverfur. Í hópi rúmhverfa eru sömu tegundir atóma tengdar hver annarri í sömu röð, en rúmfræði sameindanna tveggja er ólík. Rúmhverfur alkena eru ólíkar hvað varðar stefnu hópanna hvorum megin við C=C tengið.C = C

Kolefnisatóm geta snúist frjálst um eintengi en ekki um tvítengi; tvítengi er stíft. Þetta gerir það að verkum að hægt er að hafa tvær hverfur af 2-búteni, aðra með báða metýlhópana sömu megin við tvítengið og hina með metýlhópana hvorum megin við það. Þegar byggingar bútens eru teiknaðar með 120° tengihornum í kringum sp²-blönduðu kolefnisatómin sem taka þátt í tvítenginu verða hverfurnar augljósar. Hverfan af 2-búteni þar sem metýlhóparnir tveir eru sömu megin kallast cis-hverfa; sú þar sem metýlhóparnir tveir eru hvorum megin kallast trans-hverfa (mynd 20.10). Ólík rúmfræði hefur í för með sér ólíka eðliseiginleika, svo sem suðumark, sem getur gert það mögulegt að aðskilja hverfurnar:



Mynd 20.10 Þessi sameindalíkön sýna byggingar- og rúmhverfur bútens.

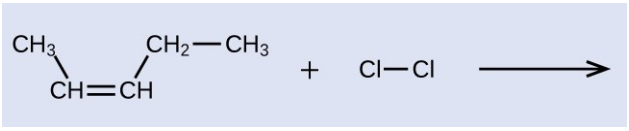
Alken eru mun hvarfgjarnari en alkanar vegna þess að C=C-hlutinn er hvarfgjarn virkur hópur. Þar sem π-tengi er veikara tengi rofnar það mun auðveldar en σ-tengi. Því gangast alken undir einkennandi efnahvarf þar sem π-tengið rofnar og tvö σ-tengi koma í þess stað. Þetta efnahvarf kallast samlagningarhvarf. Svigrúmablöndun kolefnisatómanna í tvítengi alkens breytist úr sp² í sp³ við samlagningarhvarf. Til dæmis leggjast halógenar á tvítengið í alkeni í stað þess að koma í stað vetnis, eins og gerist í alkani:C = C



DÆMI 20.5

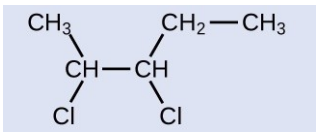
Hvarfgirni og nafnakerfi alkena

Gefðu upp IUPAC-heiti fyrir hvarfefni og myndefni halógenunarhvarfsins sem hér er sýnt:



Lausn

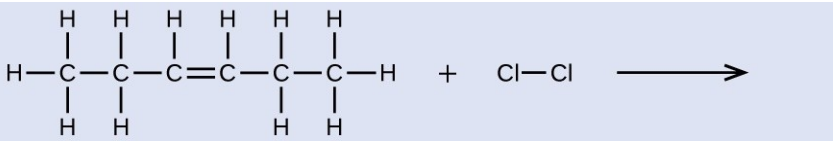
Hvarfefnið er fimm kolefna keðja sem inniheldur kolefnis-kolefnis-tvítengi, þannig að grunnheitið verður penten. Við byrjum að telja á þeim enda keðjunnar sem er næst tvítenginu, í þessu tilviki frá vinstri. Tvítengið spannar kolefni 2 og 3, svo heitið verður 2-penten. Þar sem tveir kolefnishópar eru tengdir við kolefnisatómin tvö í tvítenginu og eru sömu megin við tvítengið er þessi sameind cis-hverfan, og heiti upphaflega alkensins er cis-2-penten. Myndefni halógenunarhvarfsins hefur tvö klóratóm tengd við kolefnisatómin sem voru hluti af kolefnis-kolefnis-tvítenginu:



Þessi sameind er nú útskiptur alkani og fær heiti í samræmi við það. Grunnnöfnið verður pentan. Við teljum frá þeim enda sem gefur kolefnisatómunum sem klóratómin tengjast tölurnar 2 og 3, sem gerir heiti myndefnisins að 2,3-díklórópentan.

Prófaðu þig

Gefðu upp heiti hvarfefnisins og myndefnisins í efnahvarfinu sem sýnt er:



SVAR:

hvarfefni: cis-3-hexen; myndefni: 3,4-díklóróhexan

Alkýn

Kolvetnissameindir með eitt eða fleiri þrítengi kallast alkýnar; þær mynda annan flokk ómettaðra kolvetna. Tvö kolefnisatóm sem tengjast með þrítengi eru bundin saman með einu σ-tengi og tveimur π-tengjum. Kolefnisatómin með sp-svigrúmablöndun sem mynda þrítengið hafa tengjahornið 180°, sem gefur þessari tegund tengja línulega, stanglaga lögun.

Einfaldasta efnið í flokki alkýna er etýn, C_2H_2, sem oftast er kallað asetýlen. Lewis-bygging etýns, sem er línuleg sameind, er svohljóðandi:



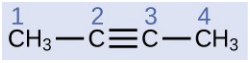
etýn (asetýlen)

IUPAC-nafnakerfið fyrir alkýn er svipað og fyrir alken, að því undanskildu að viðskeytið -ýn er notað til að gefa til kynna þrítengi í keðjunni. Til dæmis kallast $CH_3CH_2C\equiv CH$ 1-bútýn.
$CH_3CH_2C\equiv CH$

DÆMI 20.6

Bygging alkýna

Lýstu rúmfræði og svigrúmablöndun kolefnisatómanna í eftirfarandi sameind:

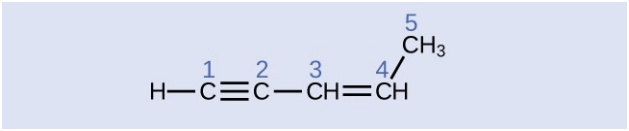


Lausn

Kolefnisatómin 1 og 4 hafa fjögur eintengi og eru því fjórflötungslaga með sp^3-svigrúmablöndun. Kolefnisatómin 2 og 3 taka þátt í þrítenginu, þannig að þau hafa línulega lögun og flokkast sem sp-blandsvigrúm.

Prófaðu þig

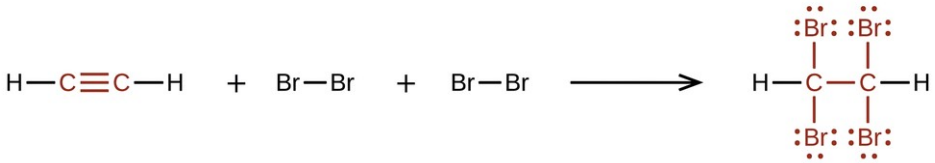
Greindu svigrúmablöndun og tengjahorn kolefnisatómanna í sýndri sameind:



SVAR:

kolefni 1: sp, 180°; kolefni 2: sp, 180°; kolefni 3: sp^2, 120°; kolefni 4: sp^2, 120°; kolefni 5: sp^3, 109,5°

Efnafræðilega eru alkýn svipuð alkenum. Þar sem virki hópurinn $C\equiv C$ hefur tvö π-tengi, hvarfast alkýn venjulega enn auðveldar og hvarfast við tvöfalt meira magn hvarfefnis í samlagningarhvörfum. Hvarf asetýlens við bróm er dæmigert:$C\equiv C$

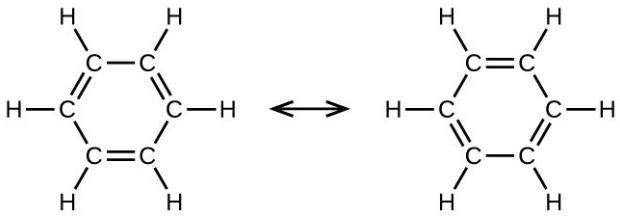


1,1,2,2-tetrabrómetan

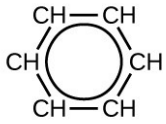
Asetýlen og önnur alkýn brenna einnig auðveldlega. Asetýlenbrennari nýtir sér hinn háa brunahita asetýlens.

Arómatísk kolvetni

Bensen, C_6H_6, er einfaldasta efnið í stórri fjölskyldu kolvetna sem kallast arómatísk kolvetni. Þessi efnasambönd innihalda hringbyggingar og sýna efnatengi sem lýsa verður með hugtakinu um samhljómunarblending í gildistengjakenningunni eða hugtakinu um afstaðsetningu í sameindasvigrúmakenningunni. (Til að rifja upp þessi hugtök er bent á fyrri kafla um efnatengi). Samhljómunarbyggingar bensens, C_6H_6, eru:

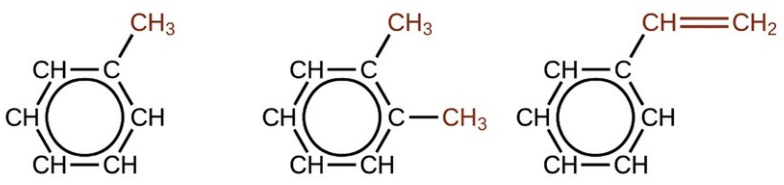


Gildistengjakenningin lýsir bensensameindinni og öðrum flötum arómatískum kolvetnasameindum sem sexhyrndum hringjum af sp^2-blönduðum kolefnisatómum þar sem óblandað p-svigrúm hvers kolefnisatóms er hornrétt á flöt hringsins. Þrjár gildisrafeindir í sp^2-blandsvigrúmum hvers kolefnisatóms og gildisrafeind hvers vetnisatóms mynda grind σ-tengja í bensensameindinni. Fjórðu gildisrafeind hvers kolefnisatóms er deilt með aðliggjandi kolefnisatómi í óblönduðum p-svigrúmum þeirra til að mynda π-tengin. Bensen sýnir þó ekki þá eiginleika sem eru dæmigerðir fyrir alkena. Hvert af sex tengjum milli kolefnisatóma þess er jafngilt og sýnir eiginleika sem eru mitt á milli C–C-eintengis og C=C-tvítengis. Til að sýna þessi sérstöku tengi eru byggingarformúlur fyrir bensen og afleiður þess venjulega teiknaðar með eintengjum milli kolefnisatómanna og hring inni í hringnum eins og sýnt er á mynd 20.11.C=C



Mynd 20.11 Þessi þjappaða formúla sýnir hina sérstöku tengjabyggingu bensens.

Til eru margar afleiður bensens. Hægt er að skipta vetnisatómunum út fyrir marga mismunandi tengihópa. Arómatísk efnasambönd ganga frekar í skiptihvörf en samlagningarhvörf; ef einu vetnisatómi er skipt út fyrir annan tengihóp haldast afstaðsettu tvítengin óskert. Eftirfarandi eru dæmigerð dæmi um útskiptar bensenafleiður:

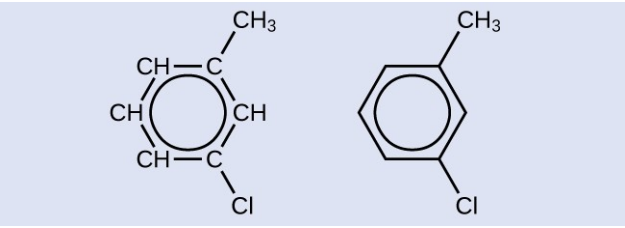


Tólúen og xýlen eru mikilvæg leysiefni og hráefni í efnaiðnaði. Stýren er notað til að framleiða fjölliðuna pólýstýren.

DÆMI 20.7

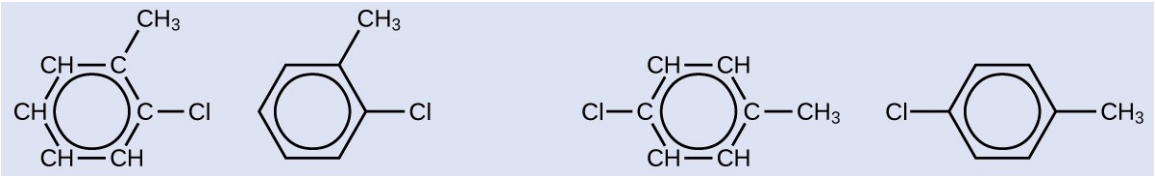
Bygging arómatískra kolvetna

Hér er sýnd ein möguleg hverfa sem verður til við skiptihvarf þar sem vetnisatómi, sem tengt er arómatíska hringnum í tólúeni, er skipt út fyrir klóratóm. Teiknaðu tvær aðrar mögulegar hverfur þar sem klóratómið kemur í stað annars vetnisatóms sem tengt er arómatíska hringnum:



Lausn

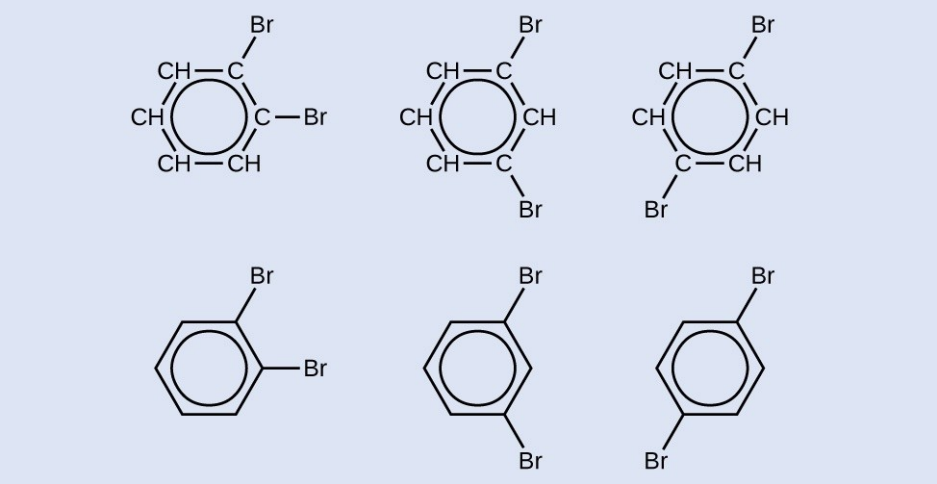
Þar sem sex kolefna hringur með tvítengjum á víxl er nauðsynlegur til að sameindin flokkist sem arómatísk, er aðeins hægt að mynda viðeigandi hverfur með því að breyta stöðu klórtengihópsins miðað við metýltengihópinn:



Prófaðu þig

Teiknaðu þrjár hverfur af sex atóma arómatísku hringefni sem er útskipt með tveimur brómatómum.

SVAR:



20.2 Alkóhól og eterar

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- lýsa byggingu og eiginleikum alkóhóla
- lýsa byggingu og eiginleikum etra
- nefna og teikna byggingu alkóhóla og etra

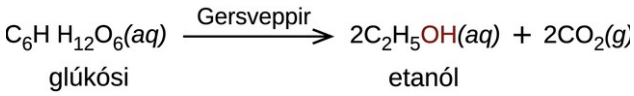
Í þessum kafla fjöllum við um alkóhól og etera.

Alkóhól

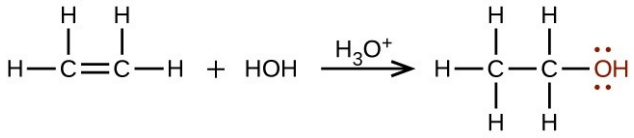
Þegar súrefnisatóm er fellt inn í sameindir sem innihalda kolefni og vetni verða til nýir virkir hópar og nýir flokkar efnasambanda. Þegar súrefnisatómið tengist með eintengjum er sameindin annaðhvort alkóhól eða eter.

Alkóhól eru afleiður kolvetna þar sem –OH-hópur hefur komið í stað vetnisatóms. Þótt öll alkóhól hafi einn eða fleiri hýdroxýlhópa (–OH) sem virka hópa hegða þau sér ekki eins og basar á borð við NaOH og KOH. NaOH og KOH eru jónasambönd sem innihalda OH^--jónir. Alkóhól eru samgildar sameindir; –OH-hópurinn í alkóhólsameind tengist kolefnisatómi með samgildu tengi.

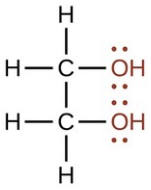
Etanól, CH_3CH_2OH, einnig kallað etýlalkóhól, er sérstaklega mikilvægt alkóhól til mannanota. Etanól er það alkóhól sem sumar tegundir gersveppa framleiða og finnst í víni, bjór og eimuðum drykkjum. Menn hafa lengi framleitt það með því að nýta efnaskipti gersveppa við gerjun ýmissa sykra:



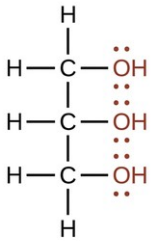
Mikið magn etanóls er framleitt með samlagningarhvarfi vatns við etýlen þar sem sýra er notuð sem hvati:



Hægt er að framleiða alkóhól sem innihalda tvo eða fleiri hýdroxýlhópa. Dæmi eru 1,2-etandíól (etýlenglýkól, notað í frostlög) og 1,2,3-própantríól (glýserín, notað sem leysir í snyrtivörum og lyfjum):



1,2-etandíól



1,2,3-própantríól

Nafngiftir alkóhóla

Nafn alkóhóls er dregið af því kolvetni sem það er afleitt af. Endingu heitis kolvetnisins er skipt út fyrir -ól, og kolefnisatómið sem –OH-hópurinn tengist er tilgreint með tölu fyrir framan heitið.[5]

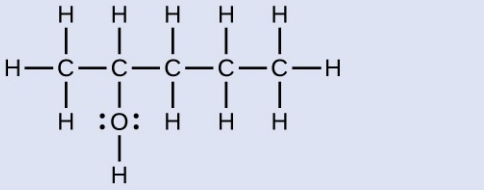
5

IUPAC samþykkti nýjar nafnareglur árið 2013 sem krefjast þess að þessi tala sé sett sem „innskot“ fremur en forskeyti. Til dæmis yrði nýja heitið á 2-própanóli própan-2-ól. Það mun taka tíma þar til þessar nýju nafnareglur verða almennt teknar upp og nemendur eru hvattir til að þekkja bæði eldri og nýrri nafnakerfi.

DÆMI 20.8

Nafngiftir alkóhóla

Skoðum eftirfarandi dæmi. Hvernig ætti að nefna það?

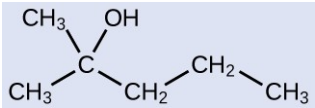


Lausn

Kolefniskeðjan inniheldur fimm kolefnisatóm. Ef hýdroxýlhópurinn væri ekki til staðar hefðum við nefnt þessa sameind pentan. Til að gefa til kynna að hýdroxýlhópurinn sé til

staðar breytum við endingu heitisins í -ól. Þar sem –OH-hópurinn er tengdur við kolefni 2 í keðjunni nefnist sameindin 2-pentanól.

Prófaðu þig

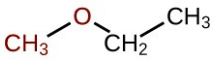
Nefndu eftirfarandi sameind: 

SVAR:

2-metýl-2-pentanól

Eterar

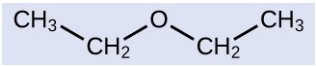
Eterar eru efnasambönd sem innihalda virka hópinn –O–. Eterar hafa ekki sérstakt viðskeyti eins og aðrar tegundir sameinda sem við höfum nefnt hingað til. Í IUPAC-kerfinu eru súrefnisatómið og minni kolefnisgreinin nefnd sem alkoxýhópur, en afgangur sameindarinnar sem grunnkeðja, líkt og í alkönum. Eins og sýnt er í eftirfarandi efnasambandi tákna rauðu táknin minni alkýlhópinn og súrefnisatómið, sem yrði nefnt „metoxý“. Stærri kolefnisgreinin væri etan, sem gerir sameindina að metoxýetani. Margir eterar eru nefndir með almennum heitum í stað IUPAC-heita. Í almennum heitum eru greinarnar tvær sem tengjast súrefnisatóminu nefndar hvor í sínu lagi og síðan kemur orðið „eter“. Almenna heitið fyrir efnasambandið sem sýnt er í dæmi 20.9 er etýlmetýleter:



DÆMI 20.9

Nafngiftir etera

Gefðu upp IUPAC-heiti og almennt heiti fyrir eterinn sem sýndur er hér:



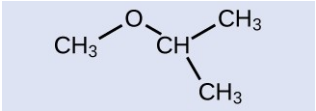
Lausn

IUPAC: Sameindin samanstendur af etoxý-hópi sem tengist etankeðju, þannig að IUPAC-heitið væri etoxýetan.

Almennt heiti: Hóparnir sem tengjast súrefnisatóminu eru báðir etýlhópar, þannig að almenna heitið er díetýleter.

Prófaðu þig

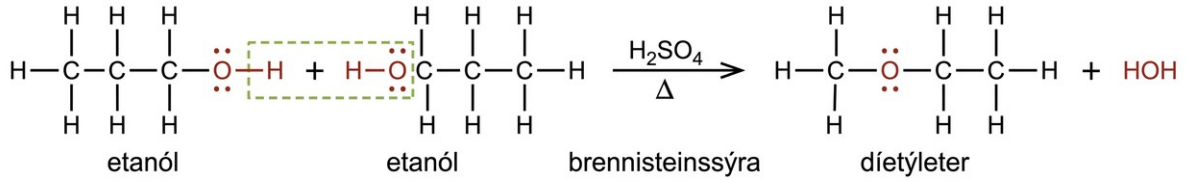
Gefðu upp IUPAC-heiti og almennt heiti fyrir eterinn sem sýndur er:



SVAR:

IUPAC: 2-metoxýprópan; almennt heiti: ísóprópýlmetýleter

Hægt er að fá etera úr alkóhólum með því að kljúfa vatnssameind frá tveimur alkóhólsameindum. Þegar etanól er til dæmis meðhöndlað með takmörkuðu magni af brennisteinssýru og hitað í 140 °C myndast díetýleter og vatn:



Í almennri formúlu etera, R–O–R, geta kolvetnishóparnir (R) verið eins eða mismunandi. Díetýleter, mest notaða efnasambandið í þessum flokki, er litlaus og rokgjarn vökvi sem er mjög eldfimur. Hann var fyrst notaður árið 1846 sem svæfingarlyf, en betri svæfingarlyf hafa nú að mestu tekið við af honum. Díetýleter og aðrir eterar eru nú aðallega notaðir sem leysiefni fyrir gúmmí, fitu, vax og kvoðu. Tertíer-bútýlmetýleter, $C_4H_9OCH_3$ (skammstafað MTBE; skáletruðu hlutar heitanna teljast ekki með þegar hópunum er raðað í stafrófsröð, þannig að bútýl kemur á undan metýl í almenna heitinu), er notaður sem íblöndunarefni í bensín. MTBE tilheyrir flokki efna sem kallast súrefnisgjafar vegna getu þeirra til að auka súrefnisinnihald bensíns.

TENGILL Á NÁMSEFNI

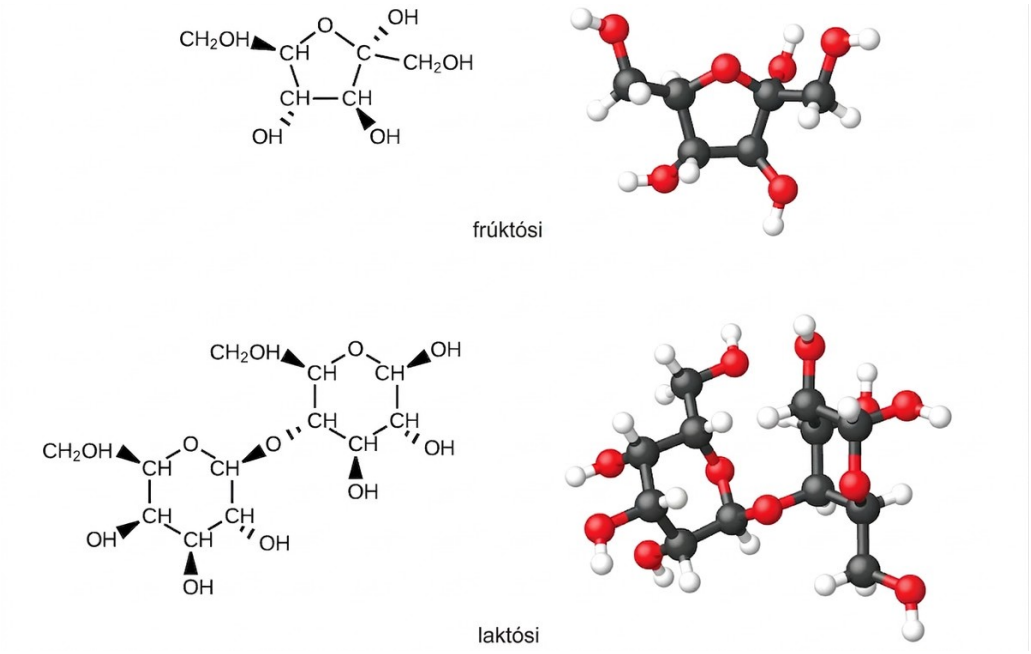
Viltu æfa þig meira í að nefna etera? Þetta stutta yfirlitsmyndband tekur saman nafnakerfi etera.

EFNAFRÆÐI Í DAGLEGU LÍFI

Kolvetni og sykursýki

Kolvetni eru stórar lífsameindir sem samanstanda af kolefni, vetni og súrefni. Í fæðu finnast kolvetni í matvælum sem eru rík af þessum sameindum, svo sem pasta, brauði og sælgæti. Heitið „kolvetni“ kemur frá formúlu sameindanna, sem hægt er að lýsa með almennu formúlunni $C_m(H_2O)_n$. Hún sýnir að þær eru í vissum skilningi „kolefni og vatn“ eða „vötnuð kolefni“. Í mörgum tilfellum hafa m og n sama gildi, en þau geta einnig verið mismunandi. Minni kolvetni kallast almennt „sykrur“, en lífefnafræðilegt heiti þessa flokks sameinda er „sakkaríð“, úr gríska orðinu yfir sykur (mynd 20.12). Eftir því hversu margar sykureiningar tengjast saman má flokka þau sem einsykrur (ein sykureining), tvísykrur (tvær sykureiningar), fásykrur (nokkrar sykrur) eða fjölsykrur (fjölliðugerð sykra; fjölliðum var lýst í upplýsingareitnum um endurvinnslu plasts fyrr í þessum kafla). Vísindaheiti sykra má þekkja á viðskeytinu -ósi í lok heitisins. Til dæmis er ávaxtasykur einsykra sem kallast frúktósi, og mjólkursykur er tvísykra sem kallast laktósi og er gerð úr tveimur einsykrum, glúkósa og galaktósa, sem tengjast saman. Sykrur innihalda suma af þeim virku hópum sem

við höfum rætt. Taktu eftir alkóhólhópunum í byggingunum og hvernig einsykrueiningar tengjast og mynda tvísykru með myndun etertengis.



Mynd 20.12 Myndirnar sýna sameindabyggingu frúktósa, fimm kolefna einsykru, og laktósa, tvísykru sem samanstendur af tveimur hverfum sex kolefna sykra.

Lífverur nota kolvetni til margvíslegra hluta. Kolvetni geta geymt orku, líkt og fjölsykrurnar glýkógen í dýrum og sterkja í plöntum. Þau veita einnig byggingarstuðning, eins og fjölsykran beðmi í plöntum og breytta fjölsykran kítín í sveppum og dýrum. Sykrurnar ríbósi og deoxýríbósi eru hlutar af uppistöðu RNA og DNA. Aðrar sykrur gegna lykilhlutverki í starfsemi ónæmiskerfisins, í frumuþekkjingu og í mörgum öðrum líffræðilegum ferlum.

Sykursýki er hópur efnaskiptasjúkdóma þar sem einstaklingur hefur háan sykurstyrk í blóði (mynd 20.13). Sykursýki getur orsakast af ónógri insúlínframleiðslu í brisi eða af því að frumur líkamans bregðast ekki rétt við því insúlíni sem framleitt er. Í heilbrigðum einstaklingi er insúlín framleitt þegar þess er þörf og flytur glúkósa úr blóðinu inn í frumurnar þar sem hann nýtist sem orka. Langtímafylgikvillar sykursýki geta meðal annars verið sjónmissir, hjartasjúkdómar og nýrnabilun.

Árið 2013 var áætlað að um það bil 3,3% mannkyns (um 380 milljónir manna) þjáðist af sykursýki, sem leiddi til yfir milljón dauðsfalla árlega. Forvarnir fela í sér heilbrigt mataræði, næga hreyfingu og að viðhalda eðlilegri líkamsþyngd. Meðferð felur í sér alla þessa lífsstílsþætti og getur krafist insúlínsprautna.

Jafnvel eftir að meðferðarúrræði komu til sögunnar var þörfin á að fylgjast stöðugt með glúkósagildum áskorun fyrir fólk með sykursýki. Fyrstu prófin kröfðust læknis eða rannsóknarstofu og takmörkuðu því aðgengi og tíðni. Að lokum þróuðu vísindamenn litlar töflur sem brugðust við glúkósa í þvagi, en þær kröfðust samt tiltölulega flókins ferlis. Efnafræðingurinn Helen Free, sem vann að endurbótum á töflunum, hannaði einfaldara tæki: lítinn prófunarstrimil. Ásamt eiginmanni sínum og rannsóknarfélaga, Alfred Free, framleiddi

hún fyrstu slíka vöru til að mæla glúkósa. Skömmu síðar útvíkkaði hún tæknina til að bjóða upp á prófunarstrimla fyrir önnur efnasambönd og sjúkdóma. Þótt nýlegar framfarir, svo sem öndunarpróf sem rædd voru fyrr í textanum, lofi góðu um að koma í stað prófunarstrimla hafa þeir verið mikið notaðir í áratugi og eru enn mikilvæg aðferð í dag.



Mynd 20.13 Sykursýki er sjúkdómur sem einkennist af háum styrk glúkósa í blóði. Meðferð við sykursýki felur í sér lífsstílsbreytingar, vöktun á blóðsykri og stundum insúlínsprautur. (mynd: „Blausen Medical Communications“/Wikimedia Commons)

20.3 Aldehýð, ketón, karboxýlsýrur og estrar

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- lýsa byggingu og eiginleikum aldehýða, ketóna, karboxýlsýra og estera

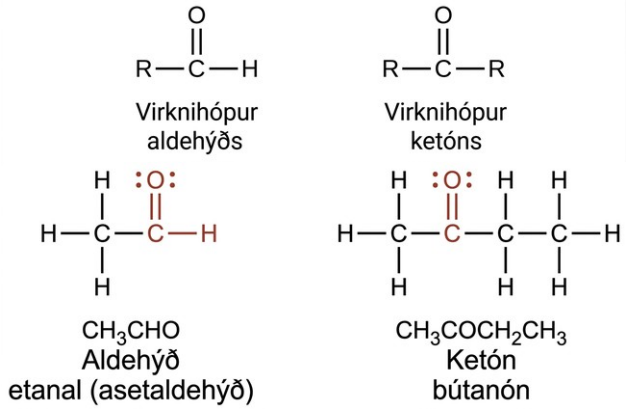
Annar flokkur lífrænna sameinda inniheldur kolefnisatóm sem tengist súrefnisatómi með tvítengi. Þetta er venjulega kallað karbónýlhópur. Þríhyrnt flata kolefnisatómið í karbónýlhópnum getur tengst tveimur öðrum tengihópum, sem leiðir til nokkurra undirflokka sem lýst er í þessum kafla: aldehýða, ketóna, karboxýlsýra og estera.

Aldehýð og ketón

Bæði aldehýð og ketón innihalda karbónýlhóp, sem er virkur hópur með tvítengi milli kolefnis og súrefnis. Nöfn aldehýð- og ketónefnasambanda eru mynduð samkvæmt svipuðum nafnareglum og gilda um alkana og alkóhól. Þau innihalda viðskeytin -al og -ón, sem auðkenna flokkana:



Í aldehýði tengist karbónýlhópurinn að minnsta kosti einu vetnisatómi. Í ketóni tengist karbónýlhópurinn tveimur kolefnisatómum:



Í texta er aldehýðhópur táknaður sem –CHO, en ketón er táknað sem –C(O)– eða –CO–.

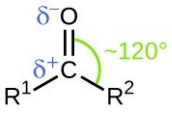
Í bæði aldehýðum og ketónum er rúmfræðin umhverfis kolefnisatómið í karbónýlhópnum þríhyrnd og flöt. Kolefnisatómið sýnir sp^2-svigrúmablöndun. Tvö af sp^2-svigrúmunum á kolefnisatóminu í karbónýlhópnum eru notuð til að mynda σ-tengi við önnur kolefnis- eða vetnisatóm í sameindinni. Eftirstandandi sp^2-blandsvigrúmið myndar σ-tengi við súrefnisatómið. Óblandaða p-svigrúmið á kolefnisatóminu í karbónýlhópnum skarast við p-svigrúm á súrefnisatóminu til að mynda π-tengið í tvítenginu.

Líkt og C=O-tengið í koldíoxíði er C=O-tengi karbónýlhóps skautað. Súrefni er mun rafneikvæðara en kolefni og sameiginlegu rafeindirnar dragast að súrefnisatóminu og burt frá kolefnisatóminu. Mörg efnahvörf aldehýða og ketóna hefjast á hvarfi milli Lewis-basa og kolefnisatómsins á jákvæða enda skautaða C=O-tengisins. Þetta gefur af sér óstöðugt millistig sem síðan gengst undir eina eða fleiri byggingarlegar endurraðanir til að mynda lokaafurðina (mynd 20.14).

C=O

C=O

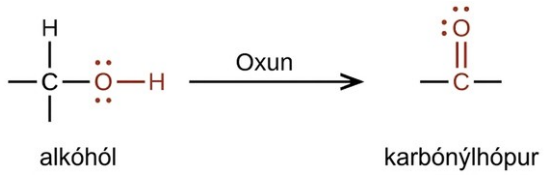
C=O



Mynd 20.14 Karbónýlhópurinn er skautaður og rúmfræði tengjanna umhverfis miðjukolefnið er þríhyrnd flöt.

Mikilvægi sameindabyggingar fyrir hvarfgirni lífrænna efnasambanda sést vel á hvörfunum sem mynda aldehýð og ketón. Hægt er að útbúa karbónýlhóp með oxun alkóhóls. Í lífrænum sameindum er sagt að kolefnisatóm oxist þegar kolefnis-súrefnistengi kemur í stað kolefnis-vetnistengis. Öfuga hvarfið, þar sem kolefnis-vetnistengi kemur í stað kolefnis-súrefnistengis,

er afoxun viðkomandi kolefnisatóms. Hafa ber í huga að súrefni fær almennt oxunartöluna –2 nema það sé á frumefnisformi eða tengt flúori. Vetni fær almennt oxunartöluna +1 nema það sé tengt málmi. Þar sem engin hleðsla er á lífrænni sameind verður summa oxunartalna allra atóma hennar að vera núll.



DÆMI 20.10

Oxun og afoxun í lífrænni efnafræði

Metan er fullafoxað form lífrænnar sameindar sem inniheldur eitt kolefnisatóm. Ef kolefnis-súrefnistengi kæmi í stað hvers kolefnis-vetnistengis í röð myndi það leiða til alkóhóls, síðan aldehýðs, þá karboxýlsýru (sem rædd er síðar) og að lokum koldíoxíðs:

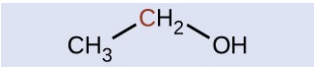
$$CH_4 \rightarrow CH_3OH \rightarrow CH_2O \rightarrow HCO_2H \rightarrow CO_2$$

Hverjar eru oxunartölur kolefnisatómanna í sameindunum sem hér eru sýndar?

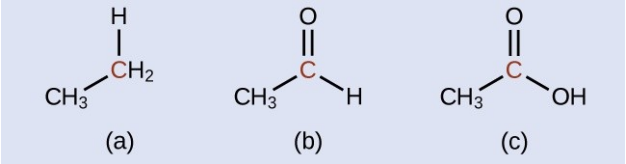
Lausn

Í þessu dæmi getum við reiknað oxunartöluna fyrir kolefnisatómið í hverju tilviki. Rifjaðu upp kaflann um oxunar- og afoxunarhvörf ef þörf krefur. Fyrir CH_4 ber kolefnisatómið oxunartöluna -4: vetnisatómin fá oxunartöluna $+1$ og kolefnisatómið jafnar það út. Fyrir alkóhólið, í þessu tilviki metanól, hefur kolefnisatómið oxunartöluna -2. Súrefnisatómið fær -2, vetnisatómin fjögur fá hvert um sig $+1$ og kolefnisatómið jafnar summuna út. Miðað við kolefnisatómið í CH_4 hefur þetta kolefnisatóm tapað tveimur rafeindum og því oxast það. Fyrir aldehýðið er oxunartala kolefnisatómsins 0. Fyrir karboxýlsýruna er oxunartala kolefnisatómsins $+2$, og fyrir koldíoxíð er oxunartala kolefnisatómsins $+4$.

Prófaðu þig

Tilgreindu hvort merktu kolefnisatómin í sameindunum þremur hér séu oxuð eða afoxuð miðað við merkta kolefnisatómið í etanóli: 

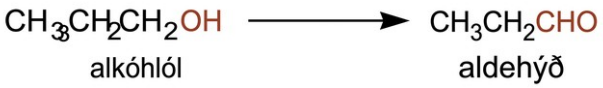
Ekki er þörf á að reikna oxunartölur í þessu tilviki. Þess í stað nægir að bera saman hvaða tegundir atóma tengjast merktu kolefnisatómunum:



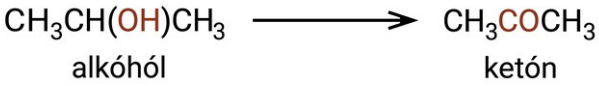
SVAR:

(a) afoxuð (tengi við súrefnisatóm hefur verið skipt út fyrir tengi við vetnisatóm); (b) oxuð (einu tengi við vetnisatóm hefur verið skipt út fyrir eitt tengi við súrefnisatóm); (c) oxuð (tveimur tengjum við vetnisatóm hefur verið skipt út fyrir tengi við súrefnisatóm)

Aldehýð eru gjarnan framleidd með oxun alkóhóla þar sem –OH-hópurinn er staðsettur á kolefnisatóminu á enda kolefniskeðju alkóhólsins:



Til að mynda ketón þarf alkóhól þar sem –OH-hópurinn er í miðri keðjunni, því karbónýlhópurinn þarf að tengjast tveimur öðrum kolefnisatómum:



Alkóhól þar sem –OH-hópurinn tengist kolefnisatómi sem er tengt engu eða einu öðru kolefnisatómi myndar aldehýð. Alkóhól þar sem –OH-hópurinn tengist kolefnisatómi sem er tengt tveimur öðrum kolefnisatómum myndar ketón. Ef þrjú kolefnisatóm tengjast kolefnisatóminu sem ber –OH-hópinn hefur sameindin ekkert C–H-tengi sem hægt er að skipta út og er því ekki næm fyrir oxun.

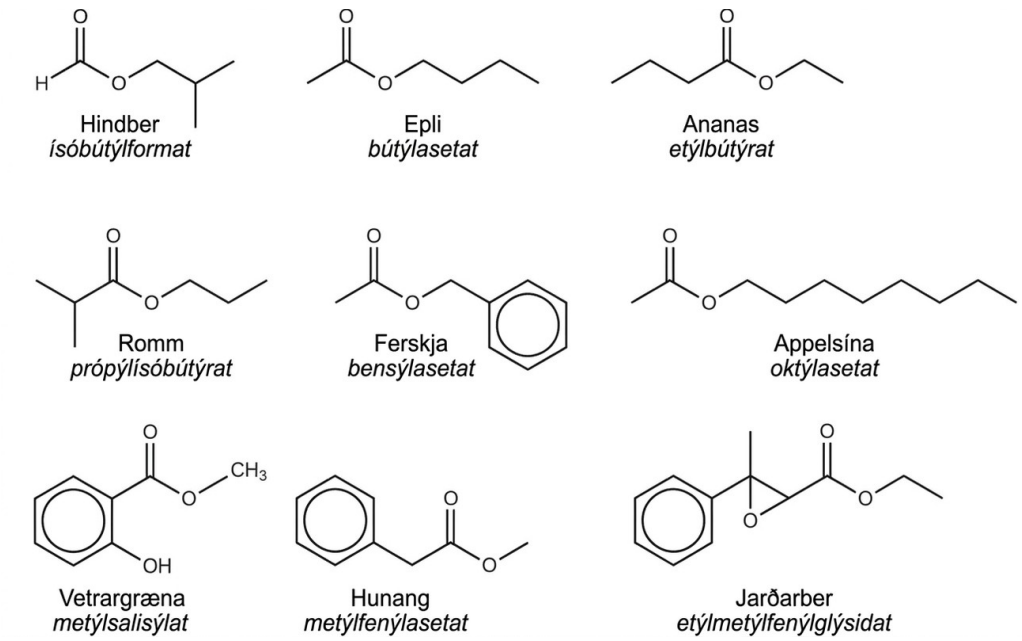
Formaldehýð er aldehýð með formúluna HCHO. Það er litlaus lofttegund með stingandi og ertandi lykt. Það er selt í vatnslausn sem kallast formalín og inniheldur um 37% formaldehýð miðað við massa. Formaldehýð veldur storknun próteina og drepur því bakteríur (og aðrar lífverur) auk þess að stöðva mörg þeirra líffræðilegu ferla sem valda rotnun vefja. Þess vegna er formaldehýð notað til að varðveita vefjasýni og balsama lík. Það er einnig notað til að sótthreinsa jarðveg eða önnur efni. Formaldehýð er notað við framleiðslu á bakelíti, sem er hart plast með mikið efna- og rafþol.

Dímetýlketón, CH_3COCH_3, sem almennt kallast asetón, er einfaldasta ketónið. Það er framleitt í iðnaði með gerjun á maís eða melassa, eða með oxun á 2-própanóli. Asetón er litlaus vökvi. Það hefur margvísleg notagildi, til dæmis sem leysir fyrir lakk (þar á meðal naglalakk), sellulósaasetat, sellulósanítrat, asetýlen, plastefni og fernis. Það er einnig notað sem málningar- og ferniseyðir og sem leysir við framleiðslu á lyfjum og efnavörum.

Karboxýlsýrur og estrar

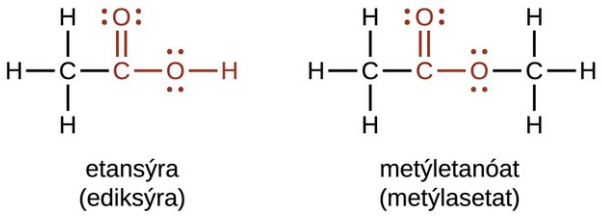
Lyktin af ediki stafar af ediksýru, sem er karboxýlsýra, í edikinu. Lyktin af þroskuðum banönum og mörgum öðrum ávöxtum stafar af estrum, en það eru efnasambönd sem hægt er að framleiða með hvarfi karboxýlsýru við alkóhól. Þar sem estrar mynda ekki vetnistengi milli

sameinda hafa þeir lægri gufuþrýsting en þau alkóhól og karboxýlsýrur sem þeir eru dregnir af (sjá mynd 20.15).



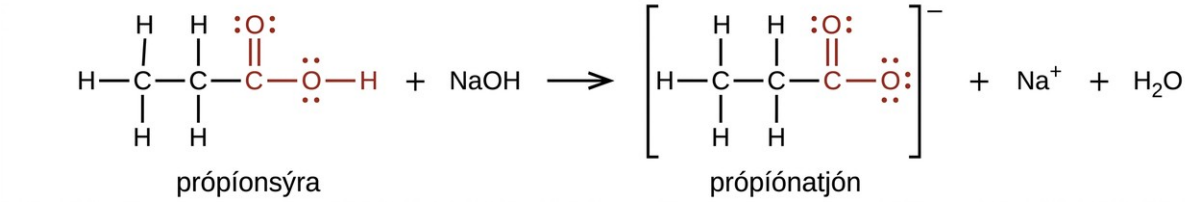
Mynd 20.15 Estrar valda lyktinni sem einkennir ýmsar plöntur og ávexti þeirra.

Bæði karboxýlsýrur og esterar innihalda karbónýlhóp þar sem annað súrefnisatóm tengist kolefnisatóminu í karbónýlhópnum með eintengi. Í karboxýlsýru tengist þetta annað súrefnisatóm einnig vetnisatómi. Í esteri tengist það öðru kolefnisatómi. Nöfn karboxýlsýra og estera innihalda forskeyti sem gefa til kynna lengd kolefniskeðjanna í sameindunum. Þau eru leidd af nafnakerfisreglum sem svipar til þeirra sem gilda um ólífrænar sýrur og sölt (sjá þessi dæmi):



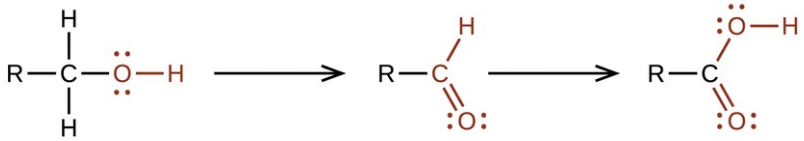
Virku hóparnir fyrir sýru og ester eru sýndir með rauðu í þessum formúlum.

Vetnisatómið í virka hópi karboxýlsýru hvarfast við basa og myndar jónasalt:

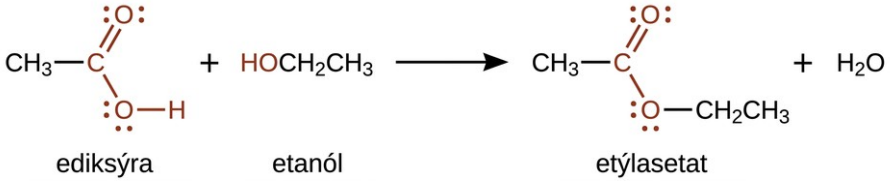


Karboxýlsýrur eru veikar sýrur (sjá kaflann um sýrur og basa), sem þýðir að þær eru ekki 100% jónaðar í vatni. Almennt eru aðeins um 1% sameinda karboxýlsýru sem leyst er upp í vatni jónaðar á hverjum tíma. Eftirstandandi sameindir eru óklofnar í lausninni.

Karboxýlsýrur eru framleiddar með oxun aldehýða eða alkóhóla þar sem –OH-hópurinn er staðsettur á kolefnisatóminu á enda kolefniskeðju alkóhólsins:



Estrar myndast við hvarf sýra við alkóhól. Til dæmis myndast estrinn etýlasetat, $CH_3CO_2CH_2CH_3$, þegar ediksýra hvarfast við etanól:



Einfaldasta karboxýlsýran er maurasýra, HCO_2H, sem hefur verið þekkt síðan 1670. Nafn hennar kemur úr latínu, formicus, sem þýðir „maur“. Hún var fyrst einangruð með eimingu á rauðmaurum. Hún á að hluta þátt í sársauka og ertingu af völdum maura- og geitungastunga og ber ábyrgð á einkennandi lykt af maurum sem stundum má finna í búum þeirra.

Ediksýra, CH_3CO_2H, nemur um 3-6% af ediki. Eplaedik er framleitt með því að láta eplasafa gerjast án þess að súrefni sé til staðar. Gersellur í safanum sjá um gerjunarhvörfin. Gerjunarhvörfin breyta sykrinum í safanum fyrst í etanól og síðan í ediksýru. Hrein ediksýra hefur stingandi lykt og veldur sársaukafullum brunasárum. Hún er frábær leysir fyrir mörg lífræn og sum ólífræn efnasambönd og er nauðsynleg við framleiðslu á sellulósaasetati, sem er hluti af mörgum gervitrefjum eins og rajon.

Einkennandi og aðlaðandi lykt og bragð margra blóma, ilmvatna og þroskaðra ávaxta stafar af tilvist eins eða fleiri estera (mynd 20.16). Meðal mikilvægustu náttúrulegu estranna eru fita (eins og mör, tólg og smjör) og olíur (eins og línfræolía, bómullarfræolía og ólífuolía), sem eru esterar þríhýdroxýlalkóhólsins glýseríns, $C_3H_5(OH)_3$, með stórum karboxýlsýrum, svo sem palmítínsýru, $CH_3(CH_2)_{14}CO_2H$, sterínsýru, $CH_3(CH_2)_{16}CO_2H$, og olíusýru, $CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7CO_2H$. Olíusýra er ómettuð sýra; hún inniheldur C=C tvítengi. Palmítínsýra og sterínsýra eru mettaðar sýrur sem innihalda hvorki tví- né þrítengi.

$$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CO_2H.$$

$$C=C$$



Mynd 20.16 Yfir 350 mismunandi rokgjarnar sameindir (margar úr estrafjölskyldunni) hafa verið greindar í jarðarberjum. (mynd: Rebecca Siegel)

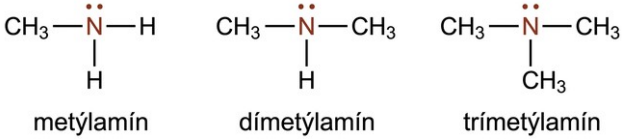
20.4 Amín og amíð

NÁMSMARKMIÐ

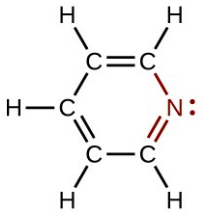
Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- lýsa byggingu og eiginleikum amíns
- lýsa byggingu og eiginleikum amíðs

Amín eru sameindir sem innihalda tengi milli kolefnis og köfnunarefnis. Köfnunarefnisatómið í amíni hefur eitt stakt rafeindapar og þrjú tengi við önnur atóm, ýmist kolefni eða vetni. Ýmis nafnakerfi eru notuð til að leiða út nöfn á amínum, en öll fela þau í sér viðskeytið -amín sem auðkennir flokkinn, eins og sýnt er hér með nokkrum einföldum dæmum:



Í sumum amínum kemur köfnunarefnisatóm í stað kolefnisatóms í arómatísku kolvetni. Pýridín (mynd 20.17) er dæmi um slíkt misleitt hringamín. Misleitt hringefni inniheldur atóm tveggja eða fleiri mismunandi frumefna í hringbyggingu sinni.



Mynd 20.17 Myndin sýnir eina af ómunarmyndum pýridíns.

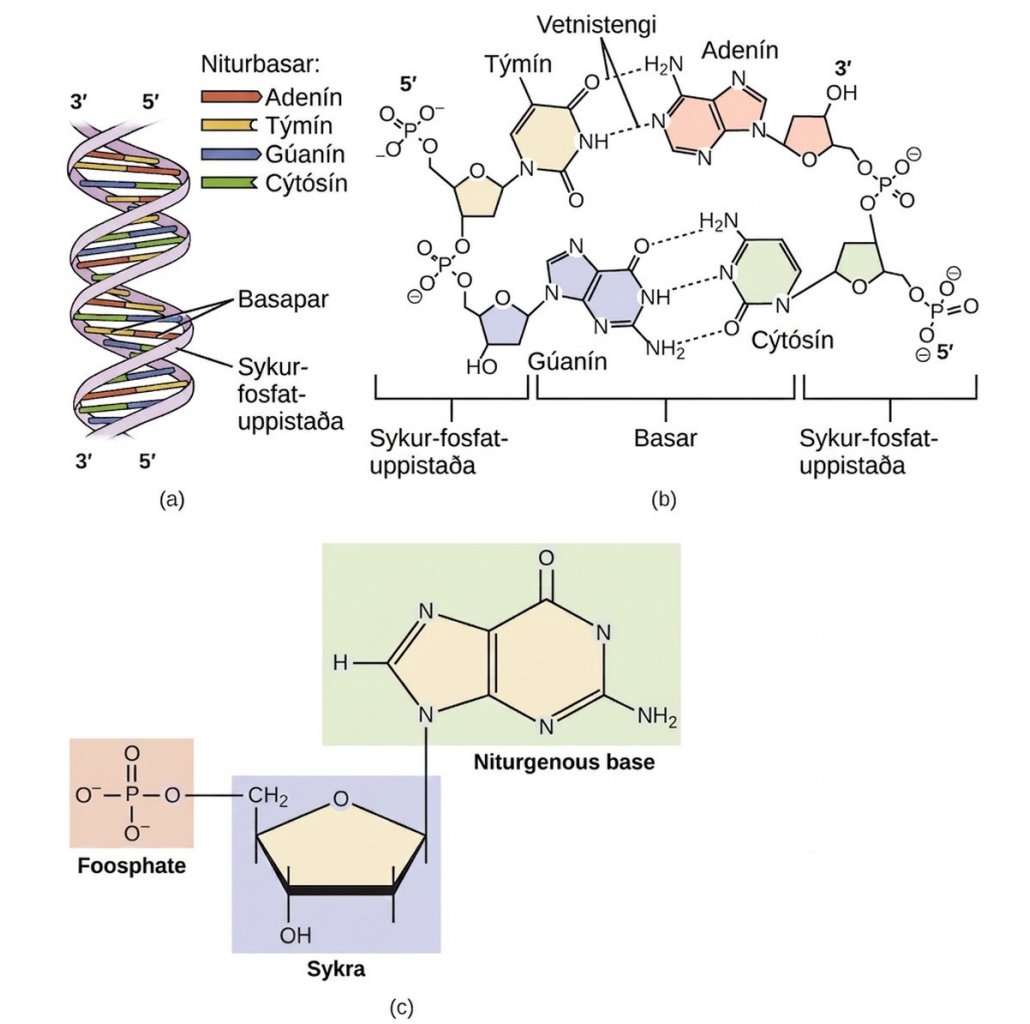
HVERNIG VÍSINDAGREINAR TENGJAST

DNA í réttarrannsóknum og faðernismálum

Erfðaefni allra lífvera er fjölliða úr fjórum mismunandi sameindum, sem sjálfar eru samsettar úr þremur undireiningum. Erfðaupplýsingarnar, sem eru kóðinn fyrir þroskun lífveru, felast í ákveðinni röð þessara fjögurra sameinda. Þetta svipar til þess hvernig raða má bókstöfum stafrófsins til að mynda orð sem miðla upplýsingum. Upplýsingarnar í DNA-röð eru notaðar til að mynda tvær aðrar gerðir fjölliða, en önnur þeirra eru prótín. Prótínin verka hvert á annað og mynda ákveðna tegund lífveru með einstaklingsbundna eiginleika.

Erfðasameindin kallast DNA, sem stendur fyrir deoxýríbóskjarnsýru. Sameindirnar fjórar sem mynda DNA kallast kirni. Hvert kirni samanstendur af sameind með einum eða tveimur hringjum sem inniheldur köfnunarefni, kolefni, súrefni og vetni og kallast niturbasi. Hver basi tengist fimm kolefna sykru sem kallast deoxýríbósi. Sykran tengist síðan fosfathópi ($-PO_4^{3-}$). Þegar nýtt DNA myndast á sér stað fjölliðunarhvarf sem bindur fosfathóp eins kirnis við sykurhóp annars kirnis. Niturbasar hvers kirnis standa út úr þessari sykur-fosfat-uppistöðu. DNA er í raun myndað úr tveimur slíkum fjölliðum sem vefjast hvor um aðra og haldast saman með vetnistengjum milli niturbasanna. Þannig eru uppistöðurnar tvær utan á vafningnum, en basarnir eru að innan. Lögun þráðanna tveggja sem vefjast hvor um annan kallast tvígormur (sjá mynd 20.18).$\left(-PO_4^{3-}\right)$

Það er sennilega rökrétt að röð kirna í DNA hjá ketti sé ólík því sem gerist hjá hundi. En það er einnig rétt að DNA-raðir í frumum tveggja mismunandi mopshunda eru ólíkar. Sömuleiðis er DNA-röð þín ólík röð systkinis þíns (nema þið séuð eineggja tvíburar), rétt eins og hún er ólík röð óskylds einstaklings. Hins vegar eru DNA-raðir tveggja skyldra einstaklinga líkari en raðir tveggja óskyldra einstaklinga, og þessi líkindi í röðum má greina á ýmsan hátt. Þetta er grundvöllur DNA-fingrafaragreiningar, sem er aðferð notuð til að ákvarða hvort tvö DNA-sýni komi frá skyldum (eða sömu) einstaklingum eða óskyldum.



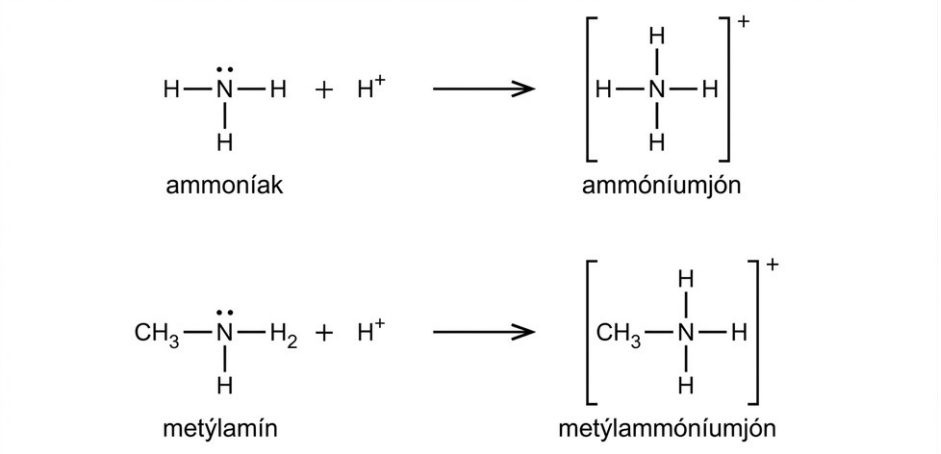
Mynd 20.18 DNA er lífræn sameind og erfðaefni allra lífvera. (a) DNA er tvígormur sem samanstendur af tveimur stökum DNA-þráðum sem tengjast með vetnistengjum við hvern niturbasa. (b) Þessi smámynd sýnir vetnistengin (punktalínur) milli niturbasa á hvorum DNA-þræði og hvernig hvert kirni tengist því næsta, sem myndar uppistöðu úr sykrum og fosfathópum eftir endilöngum þræðinum. (c) Þessi smámynd sýnir byggingu eins af fjórum kirnum sem mynda DNA-fjölliðuna. Hvert kirni samanstendur af niturbasa (sameind með tveimur hringjum í þessu tilfelli), fimm kolefna sykru (deoxýríbósa) og fosfathópi.

Með því að nota líkindi í röðum geta tæknimenn ákvarðað hvort maður sé faðir barns (sjaldnast leikur vafi á því hver móðirin er, nema í tilfelli ættleidds barns og hugsanlegrar kynmóður). Sömuleiðis geta réttarerfðafræðingar ákvarðað hvort sýni af mannsvef af vettvangi glæps, svo sem blóð eða húðfrumur, innihaldi DNA sem passar nákvæmlega við DNA grunaðs manns.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Horfðu á þessa hreyfimynd af því hvernig DNA er pakkað til að fá sjónræna kennslu í byggingu þess.

Líkt og ammoníak eru amín veikir basar vegna staka rafeindaparsins á köfnunarefnisatómum þeirra:



Basaeiginleikar köfnunarefnisatóms amíns gegna mikilvægu hlutverki í stórum hluta efnafræði efnasambandsins. Amínvirknihópar finnast í fjölmörgum efnasamböndum, þar á meðal náttúrulegum og tilbúnum litarefnum, fjölliðum, vítamínum og lyfjum á borð við pensilín og kódein. Þeir finnast einnig í mörgum sameindum sem eru lífsnauðsynlegar, svo sem amínósýrum, hormónum, taugaboðefnum og DNA.

HVERNIG VÍSINDAGREINAR TENGJAST

Ávanabindandi alkalóíðar

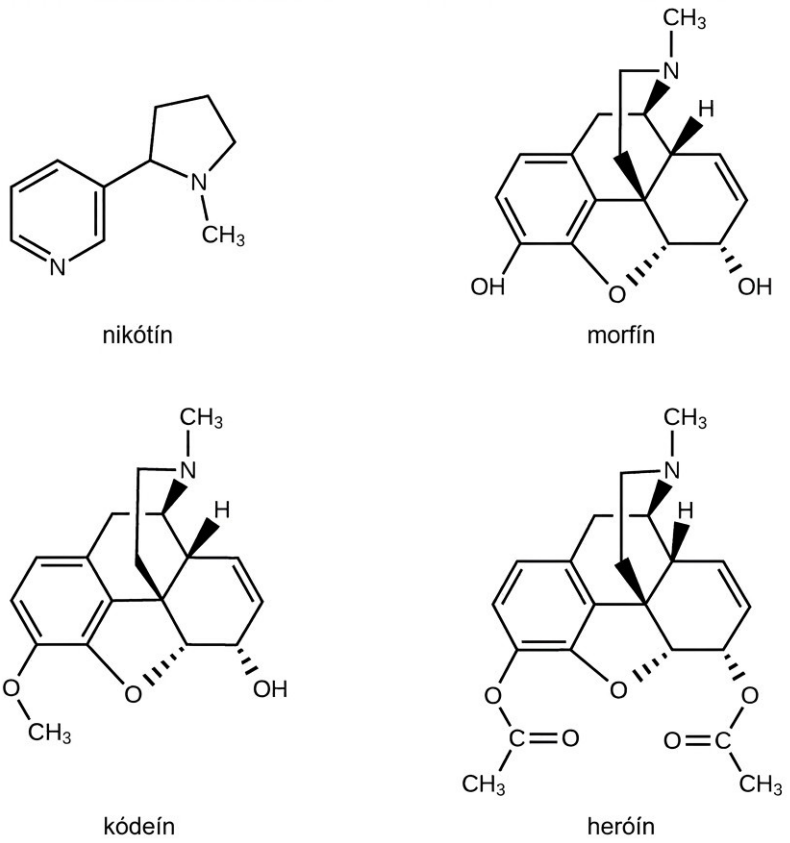
Frá örófi alda hafa plöntur verið notaðar í lækningaskyni. Einn flokkur efna, sem kallast alkalóíðar og finnst í mörgum þessara plantna, hefur verið einangraður. Í ljós hefur komið að þessi efni innihalda hringsameindir með amín-virknihópi. Þessi amín eru basar. Þau geta hvarfast við H_3O^+ í daufri sýru og myndað ammóníumsalt. Þessi eiginleiki er nýttur til að draga þau út úr plöntunni:

$$R_3N + H_3O^+ + Cl^- \rightarrow \left[R_3NH^+\right)Cl^- + H_2O$$

Heitið alkalóíð merkir „eins og alkalí“. Þar af leiðandi hvarfast alkalóíðar við sýru. Hægt er að endurheimta frjálsa efnasambandið eftir útdrátt með því að láta það hvarfast við basa:

$$\left[R_3NH^+\right)Cl^- + OH^- \rightarrow R_3N + H_2O + Cl^-$$

Bygging margra náttúrulegra alkalóíða hefur djúpstæð lífeðlisfræðileg og geðræn áhrif á menn. Dæmi um slík lyf eru nikótín, morfín, kódeín og heróín. Plöntur framleiða þessi efni, sem kallast einu nafni annars stigs plöntuefni, sem efnafræðilegar varnir gegn þeim fjölmörgu meindýrum sem reyna að nærast á þeim:

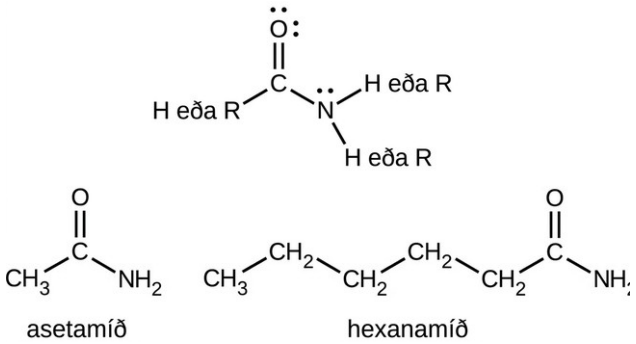


Á þessum skýringarmyndum hefur kolefnisatómum í hringjunum og vetnisatómunum sem tengjast þeim verið sleppt til skýringar, eins og algengt er þegar bygging stórra lífrænna efnasambanda er sýnd. Heilu fleygarnir tákna tengi sem standa út úr blaðsíðunni. Brotnu fleygarnir tákna tengi sem ganga inn í blaðsíðuna. Takið eftir að smávægilegar breytingar á hluta sameindarinnar breyta eiginleikum morfíns, kódeíns og heróíns. Morfín er sterkt fíkniefni sem notað er til verkjastillingar. Það inniheldur tvo hýdroxýlhópa og tertíert amín.

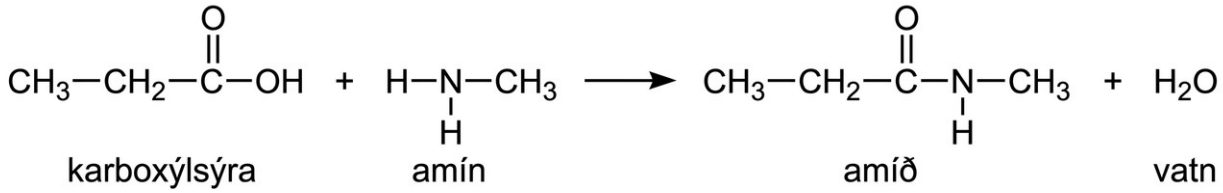


Mynd 20.19 Hægt er að nota valmúa við framleiðslu á ópíumi. Það er mjólkursafi úr plöntunni sem inniheldur morfín, en út frá því er hægt að framleiða önnur ópíöt á borð við heróín. (mynd: Karen Roe)

Amíð eru sameindir sem innihalda köfnunarefnisatóm tengd við kolefnisatóm karbónýlhóps. Líkt og með amín er hægt að nota ýmsar nafnareglur til að nefna amíð, en þær fela allar í sér notkun viðskeytisins -amíð sem er einkennandi fyrir flokkinn:



Amíð geta myndast þegar karboxýlsýrur hvarfast við amín eða ammoníak í ferli sem kallast amíðun. Vatnssameind klofnar frá í hvarfinu og amíðið myndast úr þeim hlutum karboxýlsýrunnar og amínsins sem eftir standa (takið eftir líkindunum við myndun esters úr karboxýlsýru og alkóhóli sem fjallað var um í fyrri kafla):



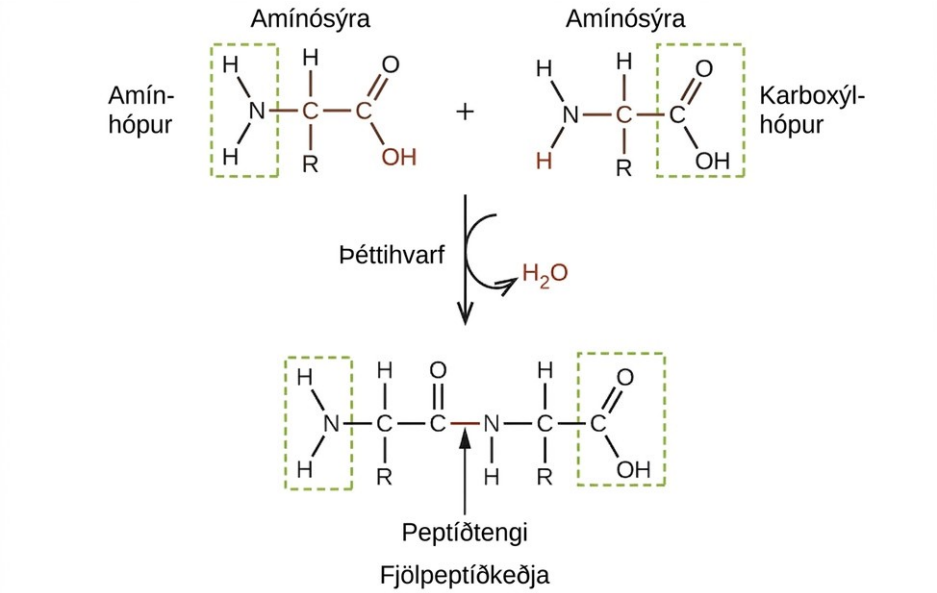
Hvarfið milli amína og karboxýlsýra sem myndar amíð er líffræðilega mikilvægt. Það er fyrir tilstilli þessa hvarfs sem amínósýrur (sameindir sem innihalda bæði amín- og karboxýlsýruhópa) tengjast saman í fjölliðu og mynda prótein.

HVERNIG VÍSINDAGREINAR TENGJAST

Prótein og ensím

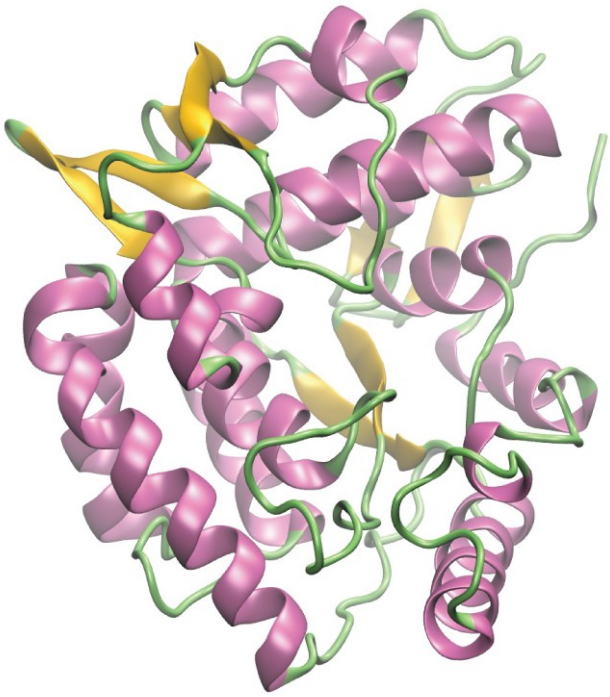
Prótein eru stórar lífrænar sameindir sem samanstanda af löngum keðjum smærri sameinda sem kallast amínósýrur. Lífverur reiða sig á prótein til margvíslegra starfa — prótein flytja sameindir yfir frumuhimnur, afrita DNA og hvata efnaskiptahvörf, svo aðeins fáein dæmi séu nefnd. Eiginleikar próteina ráðast af þeirri samsetningu amínósýra sem þau eru gerð úr og geta verið mjög breytilegir. Víxlverkanir milli amínósýruraða í próteinkeðjunum verða til þess að keðjan brotnar saman í ákveðna, þrívíða byggingu sem ákvarðar virkni próteinsins.

Amínósýrur eru lífrænar sameindir sem innihalda amínvirknihóp (–NH_2), karboxýlsýruvirknihóp (–COOH) og hliðarkeðju sem er sérstök fyrir hverja amínósýru. Flestar lífverur byggja prótein úr sömu 20 mismunandi amínósýrunum. Amínósýrur tengjast með myndun peptíðtengis, sem er samgilt tengi sem myndast milli tveggja amínósýra þegar karboxýlsýruhópur annarrar amínósýrunnar hvarfast við amínhóp hinnar. Myndun tengisins leiðir til þess að vatnssameind verður til. Slík efnahvörf kallast þéttihvörf. Sameindin sem myndast úr tveimur amínósýrum með peptíðtengi kallast tvípeptíð.



Mynd 20.20 Þetta þéttihvarf myndar tvípeptíð úr tveimur amínósýrum og leiðir til myndunar vatns.

Ensím eru stórar lífrænar sameindir, að mestu leyti gerðar úr próteinum, sem bera ábyrgð á þeim þúsundum efnaskiptaferla sem eiga sér stað í lifandi lífverum. Ensím eru mjög sérhæfðir hvatar; þau auka hraða ákveðinna efnahvarfa. Ensím virka með því að lækka virkjunarorku þess efnahvarfs sem þau hvata, sem getur aukið hvarfhraðann gríðarlega. Flest efnahvörf sem hvötuð eru af ensímum hafa hraða sem er milljónum sinnum meiri en óhvataða útgáfan. Líkt og allir hvatar eyðast ensím ekki í þeim efnahvörfum sem þau hvata. Ensím eru þó frábrugðin öðrum hvötum að því leyti hversu sérhæfð þau eru fyrir hvarfefni sín (þær sameindir sem ensím breytir í aðrar afurðir). Hvert ensím getur aðeins aukið hraða eins eða fárra mjög ákveðinna efnahvarfa eða tegunda efnahvarfa. Þar sem virkni ensíma er svo sérhæfð getur skortur eða bilun í ensími haft alvarlegar heilsufarsafleiðingar í för með sér. Einn sjúkdómur sem hlýst af bilun í ensími er fenýlketónmiga. Í þessum sjúkdómi er ensímið sem hvatar fyrsta skrefið í niðurbroti amínósýrunnar fenýlalaníns óvirkt (mynd 20.21). Sé þetta ómeðhöndlað getur það leitt til uppsöfnunar á fenýlalaníni, sem getur valdið þroskahömlun.

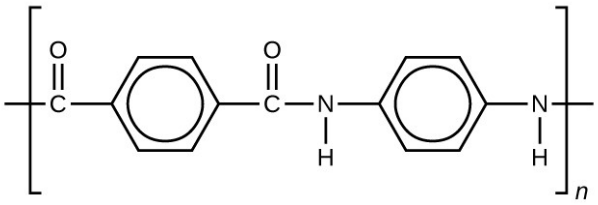


Mynd 20.21 Tölvugerð mynd sýnir þrívíða byggingu ensímsins fenýlalanínhýdroxýlasa. Í sjúkdómnum fenýlketónmigu veldur galli í lögun fenýlalanínhýdroxýlasa því að það missir virkni sína við að brjóta niður fenýlalanín.

EFNAFRÆÐI Í DAGLEGU LÍFI

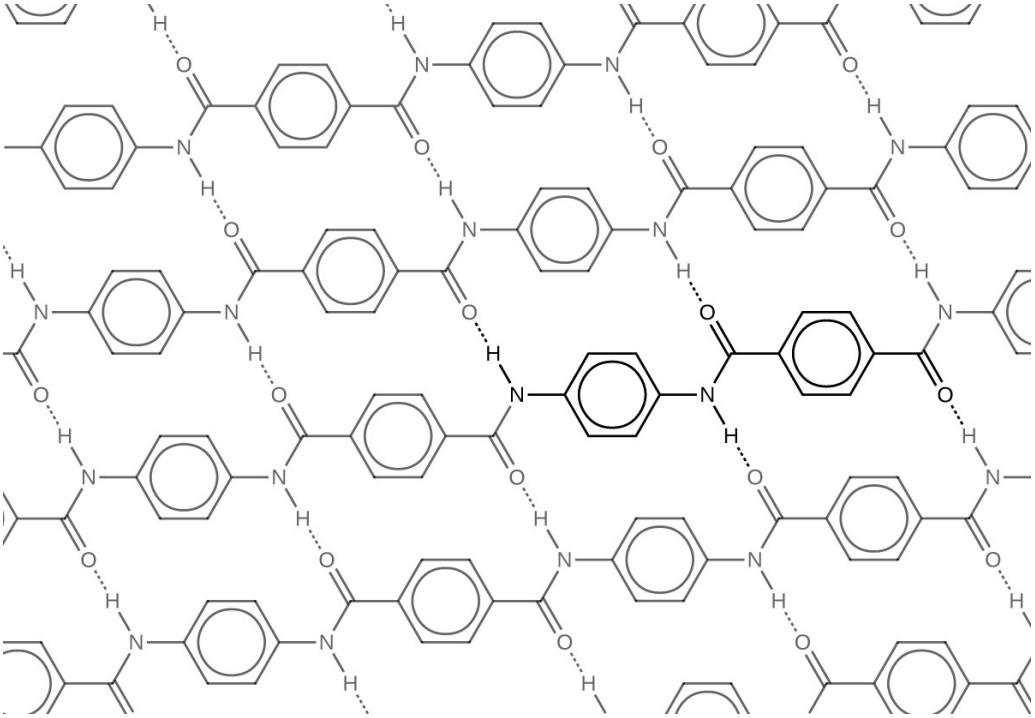
Kevlar

Kevlar (mynd 20.22) er gervifjölliða gerð úr tveimur einliðum, 1,4-fenýlendíamíni og tereftalóýlklóríði (Kevlar er skráð vörumerki DuPont). Efnið var þróað af Stephanie Kwolek þegar hún vann að því að finna staðgengil fyrir stál í dekkjum. Vinna Kwolek fólst í því að framleiða fjölamíð og leysa þau upp í leysum, og spinna síðan lausnina sem myndaðist í trefjar. Ein af lausnum hennar reyndist vera talsvert öðruvísi í upphaflegu útliti og byggingu. Þegar trefjarnar höfðu verið spunnar reyndust þær sérstaklega sterkar. Út frá þessari upphaflegu uppgötvun varð Kevlar til. Efnið hefur hátt hlutfall togstyrks og þyngdar (það er um það bil 5 sinnum sterkara en jafn þungt stál), sem gerir það gagnlegt í margs konar notkun, allt frá reiðhjóladekkjum til segla og skotheldra vesta.



Mynd 20.22 Þessi skýringarmynd sýnir formúluna fyrir fjölliðuna Kevlar.

Efnið á mikinn hluta styrks síns að þakka vetnistengjum milli fjölliðukeðja (sjá kaflann um millisameindakrafta). Þessi tengi myndast milli súrefnisatóms karbónýlhópsins, sem hefur hluthleðslu í mínus vegna rafneikvæðni súrefnis, á einni einliðu og vetnisatómsins með hluthleðslu í plús í N–H-tengi aðliggjandi einliðu í byggingu fjölliðunnar (sjá brotalínu á mynd 20.23). Viðbótarstyrkur fæst úr víxlverkun milli óblandaðra p-svigrúma í sexhyrndu hringjunum, sem kallast arómatísk stöflun.



Mynd 20.23 Skýringarmyndin sýnir fjölliðubyggingu Kevlars, þar sem vetnistengi milli fjölliðukeðja eru táknuð með punktalínum.

Kevlar er líklega þekktast sem efni í skotheldum vestum, bardagahjálmum og andlitshlífum. Frá níunda áratug 20. aldar hefur bandarískí herinn notað Kevlar sem hluta af PASGT-hjálmum og -vestum. Kevlar er einnig notað til að verja brynvagna og flugmóðurskip. Í borgaralegum notum er það meðal annars notað í hlífðarbúnað neyðarþjónustu, svo sem skotheld vesti fyrir lögreglu og hitaþolinn fatnað fyrir slökkviliðsfólk. Fatnaður úr Kevlar er talinn léttari og þynnri en sambærilegur búnaður úr öðrum efnum.

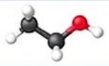
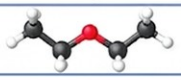
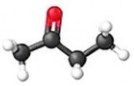
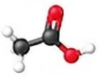
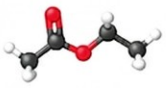
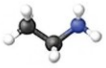
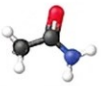


(a) (b) (c)

Mynd 20.24 (a) Þessir hermenn raða brotum úr Kevlar-hjálmi sem hjálpaði til við að taka við sprengikrafti handsprengju. Kevlar er einnig notað til að búa til (b) kanóa og (c) festilínur fyrir skip. (mynd a: breytt verk eftir „Cla68“/Wikimedia Commons; mynd b: breytt verk eftir „OakleyOriginals“/Flickr; mynd c: breytt verk eftir Casey H. Kyhl)

Auk þekktari notkunarmöguleika er Kevlar einnig oft notað í lághitafræði vegna mjög lítillar varmaleiðni (ásamt miklum styrk). Kevlar heldur miklum styrk sínum þegar það er kælt niður í hitastig fljótandi köfnunarefnis (–196 °C).

Taflan hér tekur saman þær byggingar sem fjallað er um í þessum kafla:

Heiti efnasam-bands	Bygging efnasambands og virkur hópur (rauður)	Dæmi	
		Formúla	Heiti
alken	C═C	C_2H_4 	eten
alkýn	C≡C	C_2H_2 	etýn
alkóhól	R—Ö—H	CH_3CH_2OH 	etanól
eter	R—Ö—R′	$(C_2H_5)_2O$ 	díetýleter
aldehýð	R—C(=O)—H	CH_3CHO 	etanal
ketón	R—C(=O)—R′	$CH_3COCH_2CH_3$ 	metýletýlketón
karboxýl-sýra	R—C(=O)—O—H	CH_3COOH 	ediksýra
ester	R—C(=O)—O—R′	$CH_3CO_2CH_2CH_3$ 	etýlasetat
amín	R—N(—H)—H; R—N(—R′)—H; R—N(—R′)—R″	$C_2H_5NH_2$ 	etýlamín
amíð	R—C(=O)—N(—H)—R′	CH_3CONH_2 	asetamíð

Lykilhugtök

samlagningarhvarf

efnahvarf þar sem tvítengi milli kolefnisatóma verður að eintengi við samlagningu hvarfefnis; dæmigert hvarf fyrir alken

alkóhól

lífrænt efnasamband með hýdroxýlhóp (–OH) tengdan við kolefnisatóm

aldehýð

lífrænt efnasamband sem inniheldur karbónýlhóp tengdan við tvö vetnisatóm eða eitt vetnisatóm og einn kolefnisskiptihóp

alkan
sameind sem samanstendur aðeins af kolefnis- og vetnisatómum sem tengjast með eintengjum (σ-tengjum)

alken
sameind sem samanstendur af kolefni og vetni og inniheldur að minnsta kosti eitt tvítengi milli kolefnisatóma

alkýlhópur
skiptihópur sem myndast úr alkani sem vantar eitt vetnisatóm og tengist stærri byggingu

alkýn
sameind sem samanstendur af kolefni og vetni og inniheldur að minnsta kosti eitt þrítengi milli kolefnisatóma

amíð
lífræn sameind þar sem köfnunarefnisatóm er tengt kolefnisatóminu í karbónýlhópi

amín
lífræn sameind þar sem köfnunarefnisatóm er tengt einum eða fleiri alkýlhópum

arómatískt kolvetni
hringsameind úr kolefni og vetni með afstaðbundnum, víxluðum eintengjum og tvítengjum milli kolefnisatóma sem auka stöðugleika sameindarinnar

karbónýlhópur
kolefnisatóm sem er tvítengt súrefnisatómi

karboxýlsýra
lífrænt efnasamband sem inniheldur karbónýlhóp með áföstum hýdroxýlhópi

ester
lífrænt efnasamband sem inniheldur karbónýlhóp með áföstu súrefnisatómi sem er tengt kolefnisskiptihópi

eter
lífrænt efnasamband með súrefnisatóm sem er tengt tveimur kolefnisatómum

virknihópur
hluti lífrænnar sameindar sem gefur sameindinni tiltekna efnafræðilega hvarfgirni

ketón
lífrænt efnasamband sem inniheldur karbónýlhóp með tveimur áföstum kolefnisskiptihópum

lífrænt efnasamband
náttúrulegt eða tilbúið efnasamband sem inniheldur kolefni

mettað kolvetni
sameind sem inniheldur kolefni og vetni og hefur aðeins eintengi milli kolefnisatóma

grindarbygging
stytt aðferð til að teikna lífrænar sameindir þar sem kolefnisatóm eru táknuð með endum lína og hornum milli lína; vetnisatóm sem tengjast kolefnisatómum eru ekki sýnd, en gert er ráð fyrir þeim út frá samhengi byggingarinnar

skiptihópur
grein eða virknihópur sem kemur í stað vetnisatóms eða vetnisatóma í stærri kolvetniskeðju

skiptihvarf
efnahvarf þar sem eitt atóm kemur í stað annars atóms í sameind

Samantekt

20.1 Kolvetni

Sterk og stöðug tengi milli kolefnisatóma mynda flóknar sameindir með keðjum, greinum og hringjum. Efnafræði þessara efnasambanda kallast lífræn efnafræði. Kolvetni eru lífræn efnasambönd sem eru eingöngu gerð úr kolefni og vetni. Alkanar eru mettuð kolvetni, það er kolvetni sem innihalda aðeins eintengi. Alkenar innihalda eitt eða fleiri tvítengi milli kolefnisatóma. Alkýnar innihalda eitt eða fleiri þrítengi milli kolefnisatóma. Arómatísk kolvetni innihalda hringbyggingar með afstaðbundnum π-rafeindakerfum.

20.2 Alkóhól og eterar

Líta má á mörg lífræn efnasambönd sem ekki eru kolvetni sem afleiður kolvetna. Afleiða kolvetnis getur myndast þegar einu eða fleiri vetnisatómum kolvetnis er skipt út fyrir virknihóp sem inniheldur að minnsta kosti eitt atóm annars frumefnis en kolefnis eða vetnis. Eiginleikar kolvetnisafleiða ráðast að miklu leyti af virknihópnum. –OH-hópurinn er virknihópur alkóhóls. –R–O–R– hópurinn er virknihópur eters.

20.3 Aldehýð, ketón, karboxýlsýrur og esterar

Virknihópar sem tengjast karbónýlhópnum eru meðal annars –CHO-hópur aldehýðs, –CO– hópur ketóns, $–CO_2H$-hópur karboxýlsýru og $–CO_2R$-hópur esters. Karbónýlhópurinn, tvítengi milli kolefnis og súrefnis, er lykilbyggingin í þessum flokkum lífrænna sameinda. Aldehýð innihalda að minnsta kosti eitt vetnisatóm tengt karbónýlkolefninu. Ketón innihalda tvo kolefnishópa sem tengjast karbónýlkolefninu. Karboxýlsýrur innihalda hýdroxýlhóp sem tengist karbónýlkolefninu og esterar innihalda súrefnisatóm sem tengist öðrum kolefnishópi, sem aftur er tengdur karbónýlkolefninu. Öll þessi efnasambönd innihalda oxuð kolefnisatóm miðað við kolefnisatómið í alkóhólhópi.

20.4 Amín og amíð

Þegar köfnunarefni er fellt inn í lífræna grind myndast tvær fjölskyldur sameinda. Efnasambönd sem innihalda köfnunarefnisatóm tengt innan kolvetnisgrindar flokkast sem amín. Efnasambönd sem hafa köfnunarefnisatóm tengt öðrum enda karbónýlhóps flokkast sem amíð. Amín eru basískir virknihópar. Amín og karboxýlsýrur geta sameinast í þéttihvarfi og myndað amíð.

Æfingar

20.1 Kolvetni

1. Skrifaðu efnaformúlu og Lewis-byggingu fyrir eftirfarandi; hvert þeirra inniheldur fimm kolefnisatóm:

(a) alkan
(b) alken
(c) alkýn

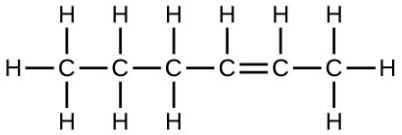
2. Hver er munurinn á svigrúmablöndun gildissvigrúma kolefnisatóma í mettuðum og ómettuðum kolvetnum?

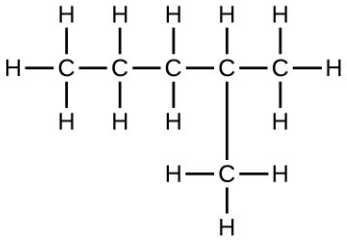
3. Hvernig er hvarf bróms við mettað kolvetni frábrugðið hvarfi þess við ómettað kolvetni á smásæja sviðinu? Hvernig eru þau lík?

4. Hvernig er hvarf bróms við alken frábrugðið hvarfi þess við alkýn á smásæja sviðinu? Hvernig eru þau lík?

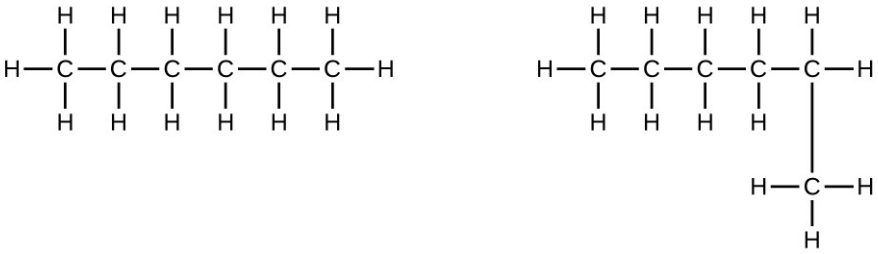
5. Útskýrðu hvers vegna ógreind alken geta myndað rúmmyndbrigði en ógreind alkan ekki. Varðar þessi útskýring sýnilega sviðið eða smásæja sviðið?

6. Útskýrðu hvers vegna þessar tvær sameindir eru ekki myndbrigði:





7. Útskýrðu hvers vegna þessar tvær sameindir eru ekki myndbrigði:



8. Hvernig breytist svigrúmablöndun kolefnisatómsins þegar pólýetýlen er framleitt úr etýleni?

9. Skrifaðu Lewis-byggingu og sameindaformúlu fyrir hvert eftirfarandi kolvetni:

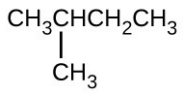
(a) hexan
(b) 3-metýlpentan
(c) *cis*-3-hexene
(d) 4-metýl-1-penten
(e) 3-hexýn
(f) 4-metýl-2-pentýn

10. Skrifaðu efnaformúlu, þétta formúlu og Lewis-byggingu fyrir hvert eftirfarandi kolvetni:

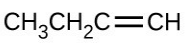
(a) heptan
(b) 3-metýlhexan
(c) *trans*-3-heptene
(d) 4-metýl-1-hexen
(e) 2-heptýn
(f) 3,4-dímetýl-1-pentýn

11. Gefðu upp fullt IUPAC-heiti fyrir hvert eftirfarandi efnasamband:

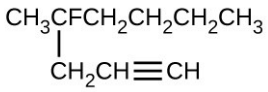
(a) $CH_3CH_2CBr_2CH_3$
(b) $(CH_3)_3CCl$
(c)



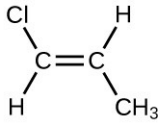
(d)



(e)



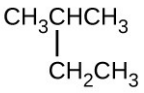
(f)



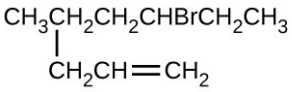
(g) $\left(CH_3\right)_2 CHCH_2 CH=CH_2$

12. Gefðu upp fullt IUPAC-heiti fyrir hvert eftirfarandi efnasamband:

(a) $(CH_3)_2CHF$
(b) $CH_3CHClCHClCH_3$
(c)



(d) $CH_3 CH_2 CH=CHCH_3$
(e)



(f) $\left(CH_3\right)_3 CCH_2 C\equiv CH$

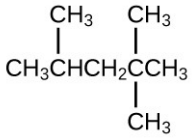
13. Bútan er notað sem eldsneyti í einnota kveikjara. Skrifaðu Lewis-byggingu fyrir hverja hverfu bútans.

14. Skrifaðu Lewis-byggingar og nefndu byggingarhverfurnar fimm fyrir hexan.

15. Skrifaðu Lewis-byggingar fyrir cis-trans-hverfur $CH_3CH=CHCl.CH_3 CH=CHCl$.

16. Teiknaðu byggingarformúlur fyrir þrjár hverfur arómatíska kolvetnisins xýlens, $C_6H_4(CH_3)_2$.

17. Ísóoktan er almennt heiti á þeirri hverfu C_8H_{18} sem notuð er sem staðallinn 100 við ákvörðun oktantölu bensíns:



(a) Hvert er IUPAC-heiti efnasambandsins?

(b) Nefndu hinar hverfurnar sem innihalda fimm kolefnisatóma keðju með þremur metýlhópum.

18. Teiknaðu Lewis-byggingar og skrifaðu IUPAC-heiti fyrir alkýnhverfur C_4H_6.

19. Teiknaðu Lewis-byggingar og skrifaðu IUPAC-heiti fyrir allar hverfur C_4H_9Cl.

20. Nefndu og teiknaðu byggingarformúlur allra ísómera própýl- og bútýl-alkýlhópa.

21. Teiknaðu byggingarformúlur fyrir allar hverfur $-C_5H_{11}$-alkýlhópsins.

22. Teiknaðu Lewis-byggingar og lýstu sameindarúmfræði við hvert kolefnisatóm í eftirfarandi efnasamböndum:

(a) *cis*-3-hexene
(b) *cis*-1-chloro-2-bromoethene
(c) 2-pentýn
(d) *trans*-6-ethyl-7-methyl-2-octene

23. Bensen er eitt þeirra efnasambanda sem notuð eru sem oktanbætiefni í blýlausu bensíni. Það er framleitt með hvataumbreytingu asetýlens í bensen: $3C_2H_2 \longrightarrow C_6H_6$

$3\,C_2H_2 \rightarrow C_6H_6$

Teiknaðu Lewis-byggingar fyrir þessi efnasambönd, ásamt hermibyggingum þar sem við á, og ákvarðaðu svigrúmablöndun kolefnisatóma í hverju þeirra.

24. Teflon er framleitt með fjölliðun tetraflúoretýlens. Skrifaðu jöfnuna sem lýsir fjölliðuninni með því að nota Lewis-tákn.

25. Skrifaðu tvær fullstilltar efnajöfnur fyrir hvert eftirfarandi hvarf, aðra með þéttum formúlum og hina með Lewis-byggingum.

(a) 1 mól af 1-bútýni hvarfast við 2 mól af joði.
(b) Pentan er brennt í lofti.

26. Skrifaðu tvær fullstilltar efnajöfnur fyrir hvert eftirfarandi hvarf, aðra með þéttum formúlum og hina með Lewis-byggingum.

(a) 2-búten hvarfast við klór.
(b) Bensen brennur í lofti.

27. Hvaða massa af 2-brómprópani er hægt að framleiða úr 25,5 g af própeni? Gerðu ráð fyrir 100% heimtu afurðar.

28. Asetýlen er mjög veik sýra; þó hvarfast það við rakt silfur(I)oxíð og myndar vatn og efnasamband sem samanstendur af silfri og kolefni. Viðbót lausnar af HCl við 0,2352 g sýni af efnasambandi silfurs og kolefnis myndaði asetýlen og 0,2822 g af AgCl.

(a) Hver er reynsluformúla efnasambands silfurs og kolefnis?

Myndun asetýlens þegar HCl er bætt við efnasamband silfurs og kolefnis bendir til þess að kolefnið sé til staðar sem asetýlíðjón, C_2^{2-}. Skrifaðu formúlu efnasambandsins þar sem asetýlíðjónin kemur fram.C_2^{2-}

29. Hægt er að framleiða etýlen með hitasundrun etans: $C_2H_6 \longrightarrow C_2H_4 + H_2$
$C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$

Hversu mörg kíló af etýleni myndast við hitasundrun á 1,000 × 10^3 kg af etani, ef gert er ráð fyrir 100,0% heimtu?×

20.2 Alkóhól og eterar

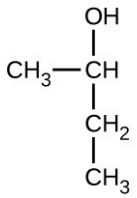
30. Hvers vegna hafa efnasamböndin hexan, hexanól og hexen svo svipuð nöfn?

31. Skrifaðu samþjappaðar formúlur og gefðu upp IUPAC-heiti fyrir eftirfarandi efnasambönd:

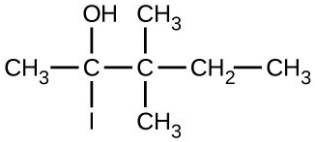
(a) etýlalkóhól (í drykkjum)
(b) metýlalkóhól (notað sem leysir, til dæmis í skellakk)
(c) etýlenglýkól (frostlögur)
(d) ísóprópýlalkóhól (notað í nuddspíra)
(e) glýserín

32. Gefðu upp fullt IUPAC-heiti fyrir hvert eftirfarandi efnasamband:

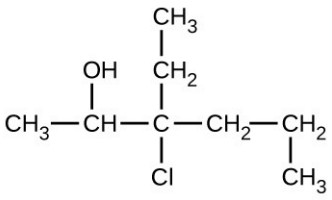
(a)



(b)

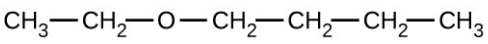


(c)

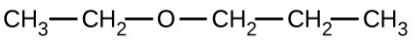


33. Gefðu upp fullt IUPAC-heiti og almennt heiti fyrir hvert eftirfarandi efnasamband:

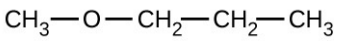
(a)



(b)



(c)



34. Skrifaðu þéttar byggingarformúlur beggja hverfa með formúluna C_2H_6O. Merktu virknihópinn í hvorri hverfu.

35. Skrifaðu þéttar byggingarformúlur allra hverfa með formúluna $C_2H_6O_2$. Merktu virknihópinn eða virknihópana í hverri hverfu.

36. Teiknaðu þjappaðar formúlur fyrir hvert eftirfarandi efnasamband:

(a) díprópýleter
(b) 2,2-dímetýl-3-hexanól
(c) 2-etoxýbútan

37. MTBE, metýl-tert-bútýleter, $CH_3OC(CH_3)_3$, er notað sem súrefnisgjafi í súrefnisbættu bensíni. MTBE er framleitt með því að láta 2-metýlprópen hvarfast við metanól.

(a) Skrifaðu efnajöfnuna sem lýsir hvarfinu með því að nota Lewis-byggingar.

(b) Hvaða rúmmál af metanóli, með eðlismassann 0,7915 g/mL, þarf til að framleiða nákvæmlega 1000 kg af MTBE, að því gefnu að heimtan sé 100%?

38. Skrifaðu tvær fullstilltar efnajöfnur fyrir hvert eftirfarandi hvarf, aðra með þéttum formúlum og hina með Lewis-byggingum.

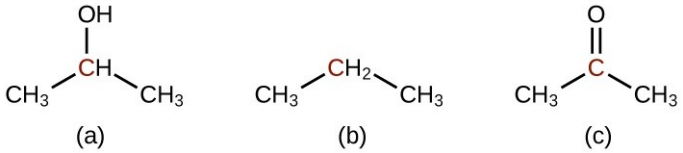
(a) própanóli er breytt í tvípropýleter
(b) própen er látið hvarfast við vatn í þynntri sýru.

39. Skrifaðu tvær fullstilltar efnajöfnur fyrir hvert eftirfarandi hvarf, aðra með þéttum formúlum og hina með Lewis-byggingum.

(a) 2-búten er látið hvarfast við vatn í þynntri sýru
(b) etanól er afvatnað til að mynda eten

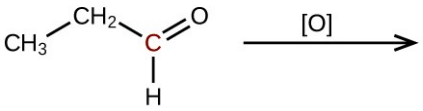
20.3 Aldehýð, ketón, karboxýlsýrur og esterar

40. Raðaðu eftirfarandi sameindum frá þeirri minnst oxuðu til þeirrar mest oxuðu, miðað við merkta kolefnisatómið:

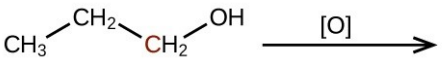


41. Segðu fyrir um myndefni oxunar sameindanna sem sýndar eru í þessu dæmi. Í hverju tilviki skal tilgreina það myndefni sem hlýst af minnstu mögulegu hækkun oxunarstigs fyrir merkta kolefnisatómið:

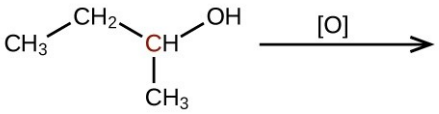
(a)



(b)

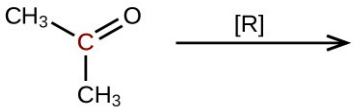


(c)

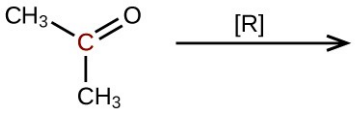


42. Segðu fyrir um myndefni afoxunar eftirfarandi sameinda. Í hverju tilviki skal tilgreina það myndefni sem hlýst af minnstu mögulegu lækkun oxunarstigs fyrir merkta kolefnisatómið:

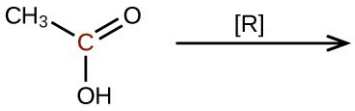
(a)



(b)



(c)



43. Útskýrðu hvers vegna ekki er hægt að mynda ketón sem inniheldur aðeins tvö kolefnisatóm.

44. Hvernig breytist svigrúmablöndun útskipta kolefnisatómsins þegar alkóhóli er breytt í aldehýð? En þegar aldehýði er breytt í karboxýlsýru?

45. Fitusýrur eru karboxýlsýrur sem hafa langar kolvetniskeðjur tengdar við karboxýlathóp. Hvernig er mettuð fitusýra frábrugðin ómettaðri fitusýru? Hvernig eru þær líkar?

46. Skrifaðu þétta byggingarformúlu, svo sem CH_3CH_3, og lýstu sameindarúmfræði við hvert kolefnisatóm.

(a) própen
(b) 1-bútanól
(c) etýlprópýleter
(d) *cis*-4-bromo-2-heptene
(e) 2,2,3-trímetýlhexan
(f) formaldehýð

47. Skrifaðu þétta byggingarformúlu, svo sem CH_3CH_3, og lýstu sameindarúmfræði við hvert kolefnisatóm.

(a) 2-própanól
(b) asetón
(c) dímetýleter
(d) ediksýra
(e) 3-metýl-1-hexen

48. Vonda lyktin af þráu smjöri stafar af smjörsýru, $CH_3CH_2CH_2CO_2H$.

(a) Teiknaðu Lewis-bygginguna og ákvarðaðu oxunartölu og svigrúmablöndun fyrir hvert kolefnisatóm í sameindinni.

(b) Estrarnir sem myndast úr smjörsýru eru þægilega ilmandi efnasambönd sem finnast í ávöxtum og eru notuð í ilmvötn. Teiknaðu Lewis-byggingunа fyrir estrann sem myndast við hvarf smjörsýru við 2-própanól.

49. Skrifaðu tvær hermibyggingar asetatjónarinnar.

50. Skrifaðu tvær fullstilltar efnajöfnur fyrir hvert eftirfarandi hvarf, aðra með þéttum formúlum og hina með Lewis-byggingum:

(a) etanól hvarfast við própíónsýru
(b) bensósýru, $C_6H_5CO_2H$, er bætt út í lausn af natríumhýdroxíði

51. Skrifaðu tvær fullstilltar efnajöfnur fyrir hvert eftirfarandi hvarf, aðra með þéttum formúlum og hina með Lewis-byggingum.

(a) 1-bútanól hvarfast við ediksýru
(b) própíónsýru er hellt yfir fast kalsíumkarbónat

52. Heimtur í lífrænum efnahvörfum eru stundum lágar. Hver er prósentuheimta ferlis sem framleiðir 13,0 g af etýlasetati úr 10,0 g af CH_3CO_2H?

53. Alkóhól A, B og C hafa öll efnasamsetninguna $C_4H_{10}O$. Sameindir alkóhóls A innihalda greinda kolefniskeðju og geta oxast í aldehýð; sameindir alkóhóls B innihalda línulega kolefniskeðju og geta oxast í ketón; og sameindir alkóhóls C geta hvorki oxast í aldehýð né ketón. Skrifaðu Lewis-byggingar þessara sameinda.

20.4 Amín og amíð

54. Skrifaðu Lewis-byggingar beggja hverfa með formúluna C_2H_7N.

55. Hver er sameindabyggingin umhverfis köfnunarefnisatómið í trímetýlamíni og í trímetýlammoníumjóninni, $(CH_3)_3NH^+$? Hver er svigrúmablöndun köfnunarefnisatómsins í trímetýlamíni og í trímetýlammoníumjóninni?

56. Skrifaðu tvær hermibyggingar fyrir pýridíníumjónina, $C_5H_5NH^+$.

57. Teiknaðu Lewis-byggingar fyrir pýridín og samsvarandi sýru þess, pýridíníumjónina, $C_5H_5NH^+$. Hver eru svigrúmablöndun, rafeindasviðsbygging og sameindabygging umhverfis köfnunarefnisatómin í pýridíni og pýridíníumjóninni?

58. Skrifaðu Lewis-byggingar allra hverfa með formúluna C_3H_7ON sem innihalda amíðtengi.

59. Skrifaðu tvær fullstilltar efnajöfnur fyrir eftirfarandi hvarf, aðra með þéttum formúlum og hina með Lewis-byggingum.

Metýlamíni er bætt út í lausn af HCl.

60. Skrifaðu tvær fullstilltar efnajöfnur fyrir hvert eftirfarandi hvarf, aðra með þéttum formúlum og hina með Lewis-byggingum.

Etýlammoníumklóríði er bætt út í lausn af natríumhýdroxíði.

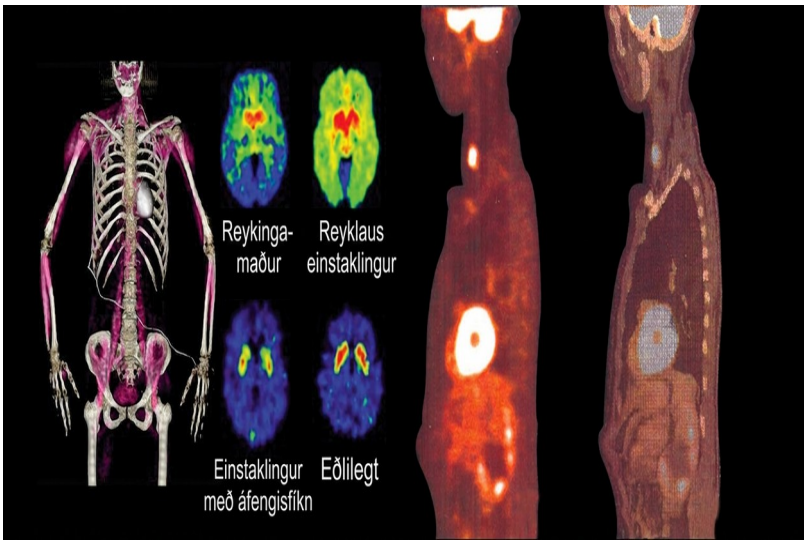
61. Tilgreindu hvaða kolefnisatóm breyta um svigrúmablöndun og hver breytingin á svigrúmablöndun er í efnahvörfunum í dæmi 20.26.

62. Tilgreindu hvaða kolefnisatóm breyta um svigrúmablöndun og hver breytingin á svigrúmablönduninni er í efnahvörfunum í dæmi 20.39.

63. Tilgreindu hvaða kolefnisatóm breyta um svigrúmablöndun og hver breytingin á svigrúmablönduninni er í efnahvörfunum í dæmi 20.51.

21. KAFLI

Kjarnaefnafræði



Mynd 21.1 Kjarnefnafræði er grundvöllur margra gagnlegra greiningar- og lækningaaðferða í læknisfræði, svo sem jáeindaskönnunar (PET). PET/CT-skanninn til vinstri sýnir vöðvavirkni. Heilaskannarnir í miðjunni sýna efnafræðilegan mun á dópamínboðum í heila fólks með fíkn og fólks án fíknar. Myndirnar til hægri sýna notkun PET-skanna í krabbameinsgreiningu til að greina meinvörp í eitlum.

Yfirlit kaflans

- 21.1 Bygging og stöðugleiki kjarna
- 21.2 Kjarnajöfnur
- 21.3 Geislavirk hrörnun
- 21.4 Umbreyting og kjarnorka
- 21.5 Notkun geislasamsætna
- 21.6 Líffræðileg áhrif geislunar

Inngangur

Þau efnahvörf sem við höfum skoðað í fyrri köflum fela í sér breytingar á rafeindabyggingu efnanna sem taka þátt, það er uppröðun rafeinda umhverfis atóm, jónir eða sameindir. Kjarnabygging, fjöldi róteinda og nifteinda í kjörnum atómanna, helst óbreytt í efnahvörfum.

Í þessum kafla verður fjallað um kjarnefnafræði. Hún hófst með uppgötvun franska eðlisfræðingsins Antoine Becquerel á geislavirkni árið 1896. Kjarnefnafræði hefur orðið sífellt mikilvægari á tuttugustu og tuttugustu og fyrstu öld og er grundvöllur ýmissa tækninýjunga á sviði orku, læknisfræði, jarðfræði og margra annarra greina.

21.1 Bygging og stöðugleiki kjarna

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- lýsa kjarnagerð með tilliti til róteinda, nifteinda og rafeinda
- reikna massarýrnun og bindiorku kjarna
- útskýra tilhneigingar í hlutfallslegum stöðugleika kjarna

Kjarnefnafræði er rannsókn á hvörfum sem fela í sér breytingar á byggingu kjarnans. Í kaflanum um atóm, sameindir og jónir var farið yfir grunnatriði kjarnabyggingar: kjarni atóms er gerður úr róteindum og, að $^{1}_{1}\mathrm{H}$ undanskildu, nifteindum. Rifjum upp að fjöldi róteinda í kjarnanum kallast sætistala (Z) frumefnisins og að summa róteinda og nifteinda er massatala (A). Atóm sem hafa sömu sætistölu en mismunandi massatölu eru samsætur sama frumefnis. Þegar rætt er um ákveðna tegund kjarna er oft notað hugtakið kjarntegund og hún er auðkennd með rithættinum $^{A}_ZX$, þar sem X er efnatákn frumefnisins, A er massatalan og Z er sætistalan (til dæmis $^{14}_{6}\mathrm{C}$). Oft er vísað til kjarntegundar með nafni frumefnisins ásamt bandstriki og massatölunni. Til dæmis kallast $^{14}_{6}\mathrm{C}$ „kolefni-14“.

$$^{1}_{1}\mathrm{H},$$

$$^{A}_{Z}\mathrm{X},$$

$$^{14}_{6}\mathrm{C}\big).$$

$$^{14}_{6}\mathrm{C}$$

Róteindum og nifteindum, sem sameiginlega kallast kjarneindir, er pakkað þétt saman í kjarnanum. Með geisla sem er um það bil 10^{-15} metrar er kjarninn mjög lítill í samanburði við geisla alls atómsins, sem er um 10^{-10} metrar. Kjarnar eru gríðarlega þéttir miðað við venjulegt efni, eða að meðaltali $1{,}8 \times 10^{14}$ grömm á rúmsentimetra. Til dæmis hefur vatn eðlismassann 1 gramm á rúmsentimetra og iridín, eitt þéttasta frumefni sem þekkist, hefur eðlismassann 22,6 g/cm³. Ef eðlismassi jarðarinnar væri jafn meðaleðlismassa kjarna væri geisli jarðarinnar aðeins um 200 metrar; raunverulegur geisli jarðar er um það bil $6{,}4 \times 10^{6}$

metrar, sem er 30.000 sinnum stærri. Dæmi 21.1 sýnir hversu mikill eðlismassi kjarna getur verið í náttúrunni.

×

×

DÆMI 21.1

Eðlismassi nifteindastjörnu

Nifteindastjörnur myndast þegar kjarni mjög massamikillar stjörnu fellur saman undan eigin þyngd, sem veldur því að ytri lög stjörnunnar springa í sprengistjörnu. Þær samanstanda nær eingöngu af nifteindum og eru þéttustu þekktu stjörnur alheimsins. Eðlismassi þeirra er sambærilegur við meðaleðlismassa atómkjarna. Nifteindastjarna í fjarlægri vetrarbraut hefur massa sem jafngildir 2,4 sólarmössum (1 sólarmassi = $M_\odot$ = massi sólarinnar = $1{,}99 \times 10^{30}$ kg) og þvermál sem er 26 km.

$M_\odot$

×

(a) Hver er eðlismassi þessarar nifteindastjörnu?

(b) Hvernig er eðlismassi þessarar nifteindastjörnu í samanburði við eðlismassa úrankjarna, sem hefur þvermálið um það bil 15 fm (1 fm = 10^{-15} m)?

Lausn

Við getum litið svo á að bæði nifteindastjarnan og U-235 kjarninn séu kúlur. Þá er eðlismassi beggja gefinn með:

$$d = \frac{m}{V} \text{ with } V = \frac{4}{3}\pi r^3$$

(a) Geisli nifteindastjörnunnar er $1/2 \times 26$ km = $1/2 \times 2{,}6 \times 10^4$ m = $1{,}3 \times 10^4$ m, og því er eðlismassi hennar:

$$\frac{1}{2} \times 26 \text{ km} = \frac{1}{2} \times 2.6 \times 10^4 \text{ m} = 1.3 \times 10^4 \text{ m},$$

$$d = \frac{m}{V} = \frac{m}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{2.4\left(1.99 \times 10^{30} \text{ kg}\right)}{\frac{4}{3}\pi\left(1.3 \times 10^4 \text{ m}\right)^3} = 5.2 \times 10^{17} \text{ kg/m}^3$$

(b) Geisli U-235 kjarnans er $1/2 \times 15 \times 10^{-15}$ m = $7{,}5 \times 10^{-15}$ m, og því er eðlismassi U-235 kjarnans:

$$\frac{1}{2} \times 15 \times 10^{-15} \text{ m} = 7.5 \times 10^{-15} \text{ m},$$

$$d = \frac{m}{V} = \frac{m}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{235\ \text{amu}\left(\frac{1.66 \times 10^{-27}\ \text{kg}}{1\ \text{amu}}\right)}{\frac{4}{3}\pi\left(7.5 \times 10^{-15}\ \text{m}\right)^3} = 2.2 \times 10^{17}\ \text{kg/m}^3$$

Þessi gildi eru nokkuð svipuð (af sömu stærðargráðu), en nifteindastjarnan er meira en tvöfalt þéttari en U-235 kjarninn.

Prófaðu þig

Finndu eðlismassa nifteindastjörnu sem hefur massa sem jafngildir 1,97 sólarmössum og þvermál sem er 13 km, og berðu hann saman við eðlismassa vetniskjarna, sem hefur þvermálið 1,75 fm (1 fm = 1×10^{-15} m).×

SVAR:

Eðlismassi nifteindastjörnunnar er $3{,}4 \times 10^{18}$ kg/m³. Eðlismassi vetniskjarna er $6{,}0 \times 10^{17}$ kg/m³. Nifteindastjarnan er 5,7 sinnum þéttari en vetniskjarninn.

×

×

Til að halda jákvætt hlöðnum róteindum saman í mjög litlu rúmmáli kjarnans þarf mjög sterka aðdráttarkrafta, þar sem jákvætt hlaðnar róteindir hrinda hver annarri mjög sterkt frá sér á svo stuttum vegalengdum. Aðdráttarkrafturinn sem heldur kjarnanum saman er sterki kjarnakrafturinn. Sterki krafturinn er einn af fjórum frumkröftum sem vitað er að eru til; hinir eru rafsegulkrafturinn, þyngdarkrafturinn og veiki kjarnakrafturinn. Þessi kraftur verkar milli róteinda, milli nifteinda og milli róteinda og nifteinda. Hann er mjög frábrugðinn rafstöðukraftinum sem heldur neikvætt hlöðnum rafeindum umhverfis jákvætt hlaðinn kjarna. Á vegalengdum sem eru minni en 10^{-15} metrar og innan kjarnans er sterki kjarnakrafturinn mun sterkari en rafstöðufráhrinding milli róteinda; á lengri vegalengdum og utan kjarnans er hann nánast ekki til staðar.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Heimsæktu þessa vefsíðu til að fá frekari upplýsingar um frumkraftana fjóra.

Kjarnabindiorka

Sem einfalt dæmi um orkuna sem tengist sterka kjarnakraftinum skulum við skoða helínatóm sem samanstendur af tveimur róteindum, tveimur nifteindum og tveimur rafeindum. Heildarmassa þessara sex öreinda má reikna sem:

$$\underset{\text{protons}}{(2 \times 1.0073\ \text{amu})} + \underset{\text{neutrons}}{(2 \times 1.0087\ \text{amu})} + \underset{\text{electrons}}{(2 \times 0.00055\ \text{amu})} = 4.0331\ \text{amu}$$

Hins vegar sýna massarófsmælingar að massi $^4_2$He-atóms er 4,0026 amu, sem er minni en samanlagður massi sex öreinda þess. Þessi munur á reiknuðum og tilraunamældum massa kallast massarýrnun atómsins. Í tilfelli helíns gefur massarýrnunin til kynna „tap“ á massa sem nemur 4,0331 amu − 4,0026 amu = 0,0305 amu. Massatapið sem fylgir myndun atóms úr róteindum, nifteindum og rafeindum stafar af því að sá massi breytist í orku sem losnar þegar atómið myndast. Kjarnabindiorka er orkan sem myndast þegar kjarneindir atómsins bindast saman; þetta er einnig orkan sem þarf til að kljúfa kjarna í róteindir og nifteindir sínar. Í samanburði við orku efnatengja er kjarnabindiorka mun meiri, eins og við munum læra í þessum kafla. Þar af leiðandi eru orkubreytingar sem tengjast kjarnahvörfum mun meiri en þær sem eiga sér stað í efnahvörfum. $^4_2$He

Umbreyting milli massa og orku er þekktust úr jöfnu um jafngildi massa og orku sem Albert Einstein setti fram:

$$E = mc^2$$

þar sem E er orka, m er massi efnisins sem er umbreytt og c er ljóshraði í lofttæmi. Þessa jöfnu má nota til að finna orkumagnið sem verður til þegar efni breytist í orku. Með jöfnunni um jafngildi massa og orku má reikna kjarnabindiorku kjarna út frá massarýrnun hans, eins og sýnt er í dæmi 21.2. Ýmsar mælieiningar eru algengar fyrir kjarnabindiorku, þar á meðal rafeindarvolt (eV), þar sem 1 eV jafngildir því orkumagni sem þarf til að færa hleðslu rafeindar yfir rafspennumun sem nemur 1 volti; því er 1 eV = 1,602 × 10⁻¹⁹ J.×

DÆMI 21.2

Útreikningur á kjarnabindiorku

Ákvarðaðu bindiorkuna fyrir kjarntegundina $^4_2$He í: $^4_2$He

(a) joulum á mól kjarna

(b) joulum á kjarna

(c) MeV á kjarna

Lausn

Massarýrnun $^4_2$He-kjarnans er 0,0305 amu, eins og sýnt var áður. Reiknaðu bindiorkuna í joulum á hvern kjarna með því að nota jöfnuna um jafngildi massa og orku. Til að fá umbeðnar orkueiningar verður að gefa massarýrnunina upp í kílógrömmum (rifjaðu upp að 1 J = 1 kg m²/s²). $^4_2$He

(a) Fyrst skal gefa massarýrnunina upp í g/mol. Þetta er auðvelt ef haft er í huga tölulegt jafngildi atómmassa (amu) og mólmassa (g/mol) sem leiðir af skilgreiningum á amu og mól-einingunum. Massarýrnunin er því 0,0305 g/mol. Til að samræmast einingum annarra stærða í massa-orkujöfnunni verður massinn að vera í kg, þar sem 1 J = 1 kg m²/s². Ef

grömmum er breytt í kílógrömm fæst massarýrnunin 3,05 × 10⁻⁵ kg/mol. Ef þessari stærð er stungið inn í jöfnuna um jafngildi massa og orku fæst:×

$$E = mc^2 = \frac{3.05 \times 10^{-5}\,\text{kg}}{\text{mol}} \times \left(\frac{2.998 \times 10^{8}\,\text{m}}{\text{s}}\right)^2 = 2.74 \times 10^{12}\,\text{kg m}^2\text{s}^{-2}\text{mol}^{-1}$$
$$= 2.74 \times 10^{12}\,\text{J mol}^{-1} = 2.74\,\text{TJ mol}^{-1}$$

Taktu eftir að þetta gríðarlega magn orku tengist umbreytingu á mjög litlu magni af efni (um 30 mg, sem er um það bil massi dæmigerðs vatnsdropa).

(b) Bindiorka fyrir stakan kjarna er reiknuð út frá mólbindiorku með því að nota Avogadrotöluna:

$$E = 2.74 \times 10^{12}\,\text{J mol}^{-1} \times \frac{1\ \text{mol}}{6.022 \times 10^{23}\ \text{nuclei}} = 4.55 \times 10^{-12}\,\text{J} = 4.55\ \text{pJ}$$

(c) Rifjaðu upp að 1 eV = 1,602 × 10⁻¹⁹ J. Með því að nota bindiorkuna sem reiknuð var í lið (b):×

$$E = 4.55 \times 10^{-12}\,\text{J} \times \frac{1\ \text{eV}}{1.602 \times 10^{-19}\,\text{J}} = 2.84 \times 10^{7}\,\text{eV} = 28.4\ \text{MeV}$$

Prófaðu þig

Hver er bindiorkan fyrir kjarntegundina $^{19}_{9}\text{F}$ (atómmassi: 18,9984 amu) í MeV á hvern kjarna?

SVAR:

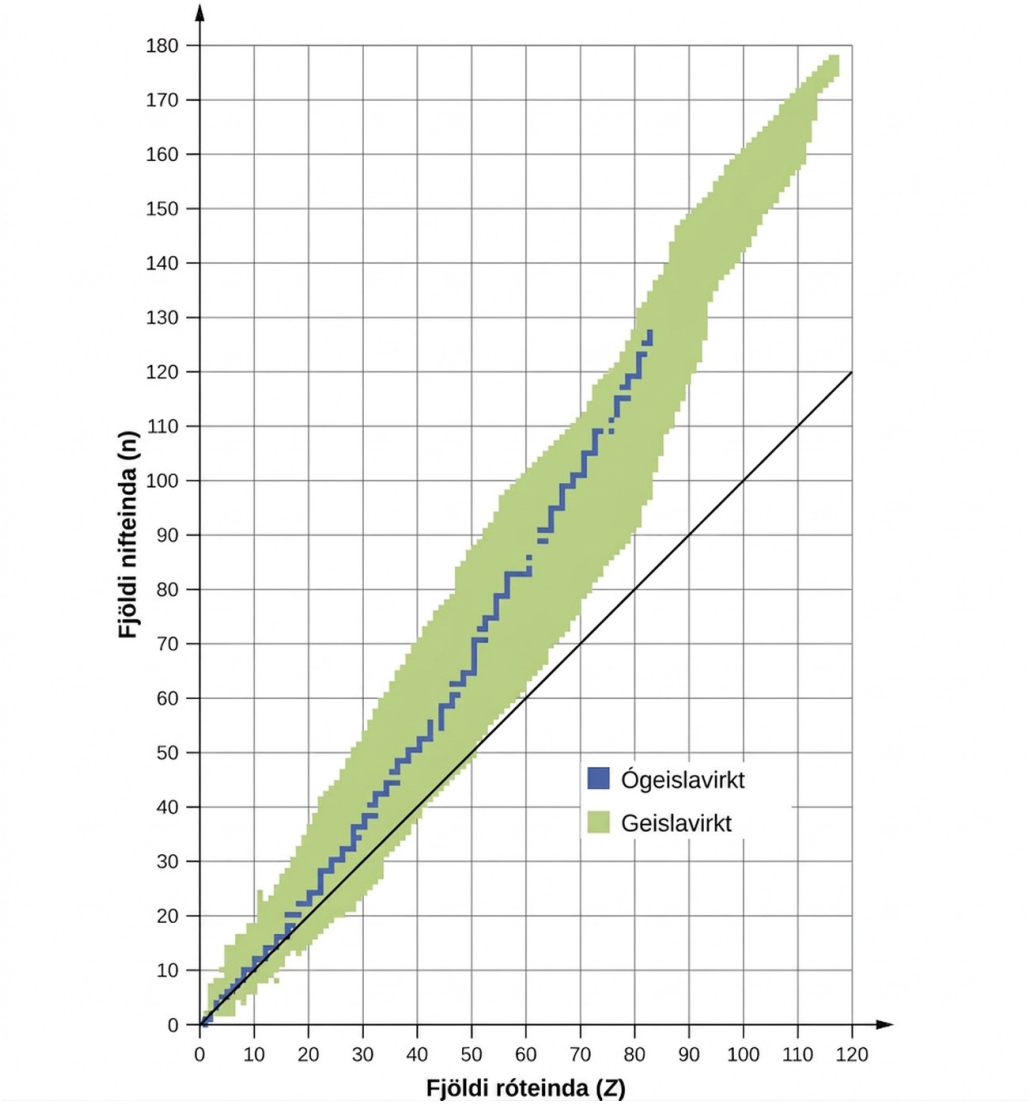
148,4 MeV

Vegna þess að orkubreytingar við að rjúfa og mynda efnatengi eru svo litlar í samanburði við orkubreytingar við að kljúfa eða mynda kjarna eru massabreytingar í öllum venjulegum efnahvörfum nánast ómælanlegar. Eins og lýst er í kaflanum um varmaefnafræði sýna orkumestu efnahvörfin vermi sem nemur þúsundum kJ/mol, sem jafngildir massamun á nanógrammaskala (10⁻⁹ g). Aftur á móti er bindiorka kjarna venjulega af stærðargráðunni milljarðar kJ/mol, sem samsvarar massamun á milligrammaskala (10⁻³ g).

Stöðugleiki kjarna

Kjarni er stöðugur ef honum verður ekki breytt í aðra uppbyggingu án þess að bæta við orku utan frá. Af þeim þúsundum kjarntegunda sem eru til eru um 250 stöðugar. Línurit af fjölda nifteinda gagnvart fjölda róteinda fyrir stöðuga kjarna leiðir í ljós að stöðugu samsæturnar falla innan þröngs belts. Þetta svæði kallast stöðugleikabeltið (einnig kallað stöðugleikahverfið eða stöðugleikadalurinn). Beina línan á mynd 21.2 sýnir kjarna sem hafa hlutfallið 1:1 milli róteinda og nifteinda (n:p hlutfall). Taktu eftir að léttari stöðugir kjarnar hafa almennt jafnmargar róteindir og nifteindir. Til dæmis hefur köfnunarefni-14 sjö róteindir og sjö nifteindir. Þyngri stöðugir kjarnar hafa hins vegar sífellt fleiri nifteindir en

róteindir. Til dæmis: járn-56 hefur 30 nifteindir og 26 róteindir, sem er n:p hlutfallið 1,15, en hin stöðuga kjarntegund blý-207 hefur 125 nifteindir og 82 róteindir, sem er n:p hlutfall jafnt og 1,52. Þetta er vegna þess að stærri kjarnar hafa meiri fráhrindingu milli róteinda og krefjast meiri fjölda nifteinda til að veita uppvegandi sterka krafta til að yfirvinna þessa rafstöðufráhrindingu og halda kjarnanum saman.



Mynd 21.2 Þetta línurit sýnir þær kjarntegundir sem vitað er að eru til og hverjar þeirra eru stöðugar. Stöðugu kjarntegundirnar eru sýndar með bláu og óstöðugu kjarntegundirnar með grænu. Takið eftir að allar samsætur frumefna með sætistölu stærri en 83 eru óstöðugar. Heila línan er línan þar sem n = Z.

Kjarnar sem eru vinstra eða hægra megin við stöðugleikabeltið eru óstöðugir og sýna geislavirkni. Þeir breytast sjálfkrafa (hrörna) í aðra kjarna sem eru annaðhvort í eða nær stöðugleikabeltinu. Þessi kjarnahrörnun breytir einni óstöðugri samsætu (eða geislasamsætu) í aðra stöðugri samsætu. Við munum ræða eðli og afurðir þessarar geislavirku hrörnunar í síðari hlutum þessa kafla.

Gera má nokkrar athuganir varðandi sambandið milli stöðugleika kjarna og byggingar hans. Kjarnar með slétta tölu róteinda, nifteinda eða hvoru tveggja eru líklegri til að vera stöðugir (sjá töflu 21.1). Kjarnar með ákveðinn fjölda kjarneinda, sem kallast töfratölur, eru

stöðugir gagnvart kjarnahrörnun. Þessi fjöldi róteinda eða nifteinda (2, 8, 20, 28, 50, 82 og 126) myndar fullkomin hvel í kjarnanum. Þetta er svipað hugtak og stöðugu rafeindahvelin sem sjást hjá eðalgösum. Kjarnar sem hafa töfratölur bæði fyrir róteindir og nifteindir, eins og $^{4}_{2}\mathrm{He}$, $^{16}_{8}\mathrm{O}$, $^{40}_{20}\mathrm{Ca}$ og $^{208}_{82}\mathrm{Pb}$, kallast „tvöfalt töfrandi“ og eru sérstaklega stöðugir. Hægt er að skýra þessa tilhneigingu í stöðugleika kjarna með því að skoða skammtafræðilegt líkan af orkuástandi kjarna, hliðstætt því sem notað var til að lýsa rafeindaástandi fyrr í kennslubókinni. Nánari útfærsla á þessu líkani er utan ramma þessa kafla.

$$^{4}_{2}\mathrm{He},$$

$$^{16}_{8}\mathrm{O},$$

$$^{40}_{20}\mathrm{Ca},$$

$$^{208}_{82}\mathrm{Pb},$$

Stöðugar kjarnasamsætur

Tafla 21.1

Fjöldi stöðugra samsætna	Fjöldi róteinda	Fjöldi nifteinda
157	slétt tala	slétt tala
53	slétt tala	oddatala
50	oddatala	slétt tala
5	oddatala	oddatala

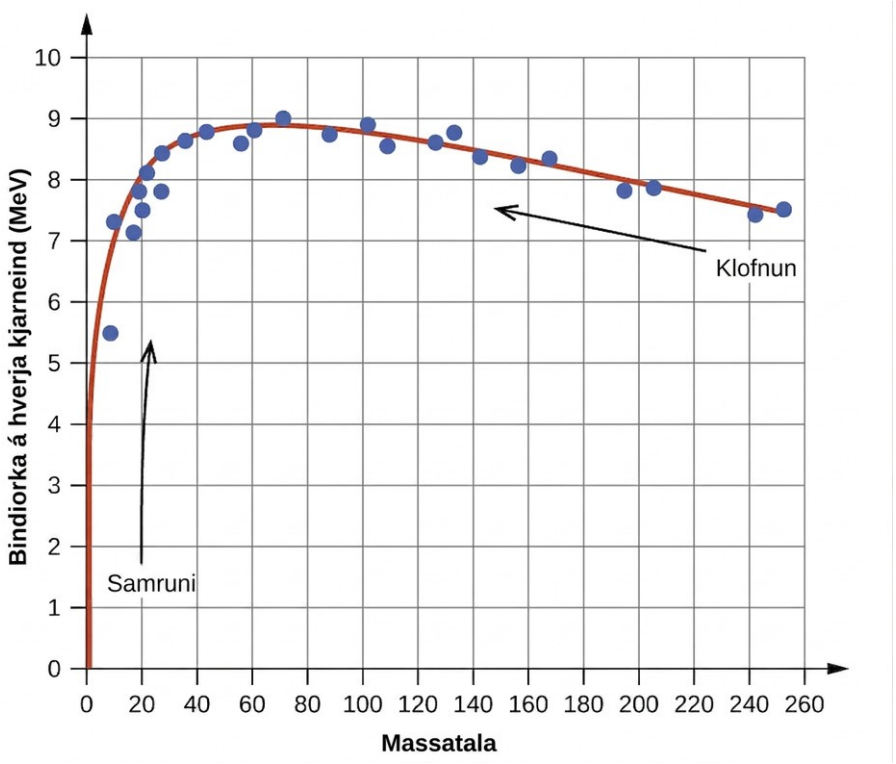
Hlutfallslegur stöðugleiki kjarna tengist bindiorku hans á hverja kjarneind, sem er heildarbindiorka kjarnans deilt með fjölda kjarneinda í honum. Til dæmis sáum við í dæmi 21.2 að bindiorkan fyrir $^{4}_{2}\mathrm{He}$-kjarna er 28,4 MeV. Bindiorkan á hverja kjarneind fyrir $^{4}_{2}\mathrm{He}$-kjarna er því:

$$^{4}_{2}\mathrm{He}$$

$$^{4}_{2}\mathrm{He}$$

$$\frac{28.4\ \mathrm{MeV}}{4\ \mathrm{nucleons}} = 7.10\ \mathrm{MeV/nucleon}$$

Í dæmi 21.3 lærum við hvernig á að reikna bindiorku á hverja kjarneind fyrir kjarntegund á ferlinum sem sýndur er á mynd 21.3.



Mynd 21.3 Bindiorka á hverja kjarneind er mest fyrir kjarntegundir með massatölu um það bil 56.

DÆMI 21.3

Útreikningur á bindiorku á hverja kjarneind

Járnkjarntegundin $^{56}_{26}\text{Fe}$ er ofarlega á bindiorkuferlinum (mynd 21.3) og er ein stöðugasta kjarntegundin. Hver er bindiorkan á hverja kjarneind (í MeV) fyrir kjarntegundina $^{56}_{26}\text{Fe}$ (með atómmassann 55,9349 amu)?

$$^{56}_{26}\text{Fe}$$

$$^{56}_{26}\text{Fe}$$

Lausn

Eins og í dæmi 21.2, ákvörðum við fyrst massarýrnun kjarntegundarinnar, sem er mismunurinn á massa 26 róteinda, 30 nifteinda og 26 rafeinda, og mældum massa $^{56}_{26}\text{Fe}$-atóms: $^{56}_{26}\text{Fe}$

$$\begin{aligned}\text{Mass defect} &= [(26 \times 1.0073\ \text{amu}) + (30 \times 1.0087\ \text{amu}) + (26 \times 0.00055\ \text{amu})] - 55.9349\ \text{amu} \\ &= 56.4651\ \text{amu} - 55.9349\ \text{amu} \\ &= 0.5302\ \text{amu}\end{aligned}$$

Því næst reiknum við bindiorku eins kjarna út frá massarýrnun með jöfnunni um jafngildi massa og orku:

$$E = mc^2 = 0.5302\ \text{amu} \times \frac{1.6605 \times 10^{-27}\ \text{kg}}{1\ \text{amu}} \times \left(2.998 \times 10^8\ \text{m/s}\right)^2$$
$$= 7.913 \times 10^{-11}\ \text{kg·m/s}^2$$
$$= 7.913 \times 10^{-11}\text{J}$$

Síðan breytum við bindiorkunni úr joulum á kjarna yfir í MeV á kjarntegund:

$$7.913 \times 10^{-11}\ \text{J} \times \frac{1\ \text{MeV}}{1.602 \times 10^{-13}\ \text{J}} = 493.9\ \text{MeV}$$

Að lokum finnum við bindiorku á kjarneind með því að deila heildarbindiorku kjarnans með fjölda kjarneinda í atóminu:

$$\text{Binding energy per nucleon} = \frac{493.9\ \text{MeV}}{56} = 8.820\ \text{MeV/nucleon}$$

Athugið að þetta er næstum 25% stærra en bindiorka á kjarneind fyrir ^4_2He. ^4_2He.

Athugið einnig að þetta er sama ferli og í dæmi 21.1, en með því viðbótarskrefi að deila heildarbindiorku kjarnans með fjölda kjarneinda.

Prófaðu þig

Hver er bindiorka á kjarneind í $^{19}_9\text{F}$ (atómmassi: 18,9984 amu)? $^{19}_9\text{F}$

SVAR:

7,810 MeV/kjarneind

21.2 Kjarnajöfnur

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- þekkja algengar eindir og orku sem koma við sögu í kjarnahvörfum
- skrifa og stilla kjarnajöfnur

Breytingar á kjörnum sem leiða til breytinga á sætistölu þeirra, massatölu eða orkuástandi kallast kjarnahvörf. Til að lýsa kjarnahvarfi er notuð jafna sem tilgreinir þær kjarntegundir sem taka þátt í hvarfinu, massatölu þeirra og sætistölu, auk annarra einda sem koma við sögu.

Tegundir einda í kjarnahvörfum

Margar eindir geta tekið þátt í kjarnahvörfum. Algengastar eru róteindir, nifteindir, alfaeindir, betaeindir, jáeindir og gammageislar, eins og sýnt er á mynd 21.4. Róteindir (^1_1p, einnig táknaðar með ^1_1H) og nifteindir (^1_0n) eru byggingareiningar atómkjarna og þeim

hefur verið lýst áður. Alfaeindir ($^{4}_{2}$He, einnig táknaðar með $^{4}_{2}\alpha$) eru orkuríkir helínkjarnar. Betaeindir ($^{0}_{-1}\beta$, einnig táknaðar með $^{0}_{-1}$e) eru orkuríkar rafeindir og gammageislar eru ljóseindir mjög orkuríkrar rafsegulgeislunar. Jáeindir ($^{0}_{+1}$e, einnig táknaðar með $^{0}_{+1}\beta$) eru jákvætt hlaðnar rafeindir („and-rafeindir“). Lágvísar og hávísar eru nauðsynlegir til að stilla kjarnajöfnur en eru oftast valkvæðir við aðrar aðstæður. Til dæmis er alfaeind helínkjarni (He) með hleðsluna +2 og massatöluna 4, þannig að hún er táknuð $^{4}_{2}$He. Þetta gengur upp vegna þess að jónahleðslan skiptir almennt ekki máli við stillingu kjarnajafna.

$$\left(^{1}_{1}\mathrm{p},\right)$$

$$^{1}_{1}\mathrm{H}\right)$$

$$\left(^{1}_{0}\mathrm{n}\right)$$

$$\left(^{4}_{2}\mathrm{He},\right)$$

$$^{4}_{2}\alpha\right)$$

$$\left(^{0}_{-1}\beta,\right)$$

$$^{0}_{-1}\mathrm{e}\right)$$

$$\left(^{0}_{+1}\mathrm{e},\right)$$

$$^{0}_{+1}\beta\right)$$

$$^{4}_{2}\mathrm{He}.$$

Heiti	Tákn	Framsetning	Lýsing
Alfaeind	$^{1}_{2}$He or $^{4}_{2}\alpha$		(Orkuríkir) helínkjarnar sem samanstanda af tveimur róteindum og tveimur nifteindum
Betaeind	$^{0}_{-1}$e or $^{0}_{-1}\beta$		(Orkuríkar) rafeindir
Jáeind	$^{0}_{+1}$e or $^{0}_{+1}\beta$		Eindir með sama massa og rafeind en með eina einingu jákvæðrar hleðslu
Róteind	$^{1}_{1}$H or $^{1}_{1}$p		Kjarnar vetnisatóma
Nifteind	$^{1}_{0}$n		Eindir með massa sem er u.þ.b. jafn massa róteindar en án hleðslu
Gammageisli	γ		Mjög orkurík rafsegulgeislun

Mynd 21.4 Þótt margar eindir komi fyrir í kjarnahvörfum tekur þessi tafla saman heiti, tákn, framsetningu og lýsingu á þeim algengustu.

Athugið að jáeindir eru nákvæmlega eins og rafeindir, nema að þær hafa öfuga hleðslu. Þær eru algengasta dæmið um andefni, það er eindir með sama massa en öfugt ástand einhvers eiginleika, til dæmis hleðslu, miðað við venjulegt efni. Þegar andefni mætir venjulegu efni eyðast bæði og massi þeirra breytist í orku í formi gammageisla (γ), ásamt öðrum mun minni öreindum sem falla utan ramma þessa kafla, samkvæmt jöfnunni um jafngildi massa og orku, $E = mc^2$, sem sýnd var í fyrri kafla. Til dæmis, þegar jáeind og rafeind rekast á, eyðast þær báðar og tvær ljóseindir gammageislunar verða til:

$$^{0}_{-1}\mathrm{e} + {}^{0}_{+1}\mathrm{e} \rightarrow \gamma + \gamma$$

Eins og fram kom í kaflanum um ljós og rafsegulgeislun eru gammageislar rafsegulgeislun með stutta bylgjulengd og mikla orku. Þeir eru mun orkuríkari en hinir þekktari röntgengeislar og geta hegðað sér sem eindir í skilningi tvíeðlis bylgju og agna. Gammageislar verða til þegar kjarni fer úr hærra orkuástandi í lægra, svipað og ljóseind verður til þegar rafeind fer úr hærra orkuþrepi í lægra. Vegna þess að orkumunurinn milli orkuþrepa kjarnans er miklu meiri hafa gammageislar frá kjarna venjulega milljónum sinnum meiri orku en rafsegulgeislun frá rafeindahvörfum.

Stilling kjarnahvarfa

Stillt efnajafna endurspeglar þá staðreynd að í efnahvarfi rofna tengi og myndast og atómum er umraðað, en heildarfjöldi atóma hvers frumefnis varðveitist og breytist ekki. Stillt jafna kjarnahvarfs sýnir að umröðun á sér stað í kjarnahvarfi, en þá á kjarneindum, eindum í atómkjörnum, fremur en atómum. Kjarnahvörf fylgja einnig varðveislulögmálum og þau eru stillt á tvo vegu:

1. Summa massatalna hvarfefnanna er jöfn summu massatalna myndefnanna.
2. Summa hleðslna hvarfefnanna er jöfn summu hleðslna myndefnanna.

Ef sætistala og massatala allra einda nema einnar í kjarnahvarfi eru þekktar getum við borið kennsl á eindina með því að stilla hvarfið. Til dæmis gætum við ákvarðað að $^{17}_{8}\mathrm{O}$ sé myndefni í kjarnahvarfi $^{14}_{7}\mathrm{N}$ og $^{4}_{2}\mathrm{He}$ ef við vissum að róteind, $^{1}_{1}\mathrm{H}$, væri annað tveggja myndefna. Dæmi 21.4 sýnir hvernig við getum borið kennsl á kjarntegund með því að stilla kjarnahvarfið.

$$^{17}_{8}\mathrm{O}$$

$$^{14}_{7}\mathrm{N}$$

$$^{4}_{2}\mathrm{He}$$

$$^{1}_{1}\mathrm{H},$$

STILLING JAFNA FYRIR KJARNAHVÖRF

Balancing Equations for Nuclear Reactions

Hvarf α-eindar við magnesíum-25 myndar róteind og kjarntegund af öðru frumefni. Berðu kennsl á nýju kjarntegundina sem myndast.$\left({}^{25}_{12}\mathrm{Mg}\right)$

Lausn

Kjarnahvarfið má rita sem:

$$ {}^{25}_{12}\mathrm{Mg} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{\mathrm{A}}_{\mathrm{Z}}\mathrm{X} $$

þar sem A er massatalan og Z er sætistalan fyrir nýju kjarntegundina, X. Þar sem summa massatalna hvarfefnanna verður að vera jöfn summu massatalna myndefnanna:

$$ 25 + 4 = \mathrm{A} + 1 \text{, or } \mathrm{A} = 28 $$

Sömuleiðis verða hleðslurnar að jafnast, þannig að:

$$ 12 + 2 = \mathrm{Z} + 1 \text{, and } \mathrm{Z} = 13 $$

Skoðið lotukerfið: Frumefnið með kjarnahleðsluna +13 er ál. Þar af leiðandi er myndefnið ${}^{28}{}_{13}\mathrm{Al}.{}^{28}_{13}\mathrm{Al}$.

Prófaðu þig

Kjarntegundin ${}^{125}{}_{53}\mathrm{I}$ sameinast rafeind og myndar nýjan kjarna og engar aðrar massamiklar eindir. Hver er jafnan fyrir þetta hvarf?${}^{125}_{53}\mathrm{I}$

SVAR:

$$ {}^{125}_{53}\mathrm{I} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e} \rightarrow {}^{125}_{52}\mathrm{Te} $$

Hér á eftir fylgja jöfnur nokkurra kjarnahvarfa sem gegna mikilvægu hlutverki í sögu kjarnefnafræðinnar:

- Fyrsta náttúrulega óstöðuga frumefnið sem einangrað var, pólon, uppgötvuðu pólska vísindakonan Marie Curie og eiginmaður hennar, Pierre, árið 1898. Það hrörnar og gefur frá sér α-eindir:

  $$ {}^{212}_{84}\mathrm{Po} \rightarrow {}^{208}_{82}\mathrm{Pb} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} $$

- Fyrsta kjarntegundin sem búin var til af mannavöldum var samsæta súrefnis, ${}^{17}\mathrm{O}$. Ernest Rutherford bjó hana til árið 1919 með því að skjóta α-eindum á atóm köfnunarefnis:

  $$ {}^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{17}_{8}\mathrm{O} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} $$

- James Chadwick uppgötvaði nifteindina árið 1932 sem áður óþekkta hlutlausa eind sem myndaðist ásamt ^{12}C við kjarnahvarf milli ^{9}Be og ^{4}He:

$$^{9}_{4}\mathrm{Be} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{12}_{6}\mathrm{C} + {}^{1}_{0}\mathrm{n}$$

- Fyrsta frumefnið sem var framleitt og finnst ekki náttúrulega á jörðinni, teknetín, var búið til með því að skjóta tvívetniskjörnum (þungu vetni, $^{2}_{1}H$) á mólýbden. Emilio Segrè og Carlo Perrier gerðu þetta árið 1937: $^{2}_{1}\mathrm{H}$

$$^{2}_{1}\mathrm{H} + {}^{97}_{42}\mathrm{Mo} \rightarrow 2\,{}^{1}_{0}\mathrm{n} + {}^{97}_{43}\mathrm{Tc}$$

- Fyrsta stýrða kjarnakeðjuverkunin fór fram í kjarnaofni við Chicago-háskóla árið 1942. Eitt af mörgum hvörfum sem komu við sögu var:

$$^{235}_{92}\mathrm{U} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow {}^{87}_{35}\mathrm{Br} + {}^{146}_{57}\mathrm{La} + 3\,{}^{1}_{0}\mathrm{n}$$

21.3 Geislavirk hrörnun

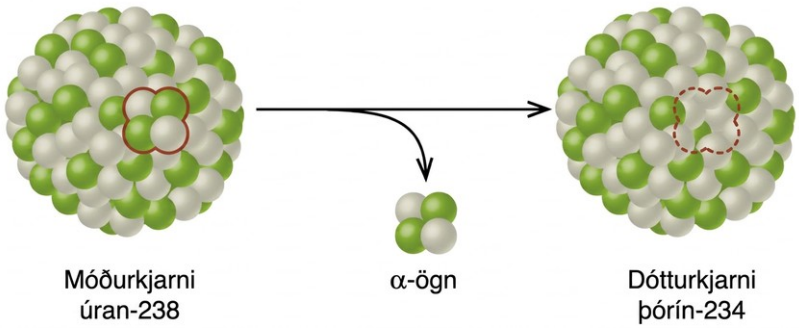
NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- þekkja algengar tegundir geislavirkrar hrörnunar
- greina algengar agnir og orku sem koma við sögu í kjarnahrörnunarhvörfum
- skrifa og stilla jöfnur fyrir kjarnahrörnun
- reikna hreyfifræðilegar stærðir fyrir hrörnunarferli, þar á meðal helmingunartíma
- lýsa algengum aðferðum við geislavirka aldursgreiningu

Eftir að Becquerel uppgötvaði geislavirkni, að nokkru leyti fyrir tilviljun, tóku margir þekktir vísindamenn að rannsaka þetta nýja og áhugaverða fyrirbæri. Þar á meðal voru Marie Curie, fyrsta konan sem hlaut Nóbelsverðlaun og eina manneskjan sem hefur hlotið tvenn Nóbelsverðlaun í tveimur ólíkum vísindagreinum, efnafræði og eðlisfræði, og Ernest Rutherford, þekktur fyrir gullþynnutilraunina. Curie notaði fyrst hugtakið geislavirkni og Rutherford rannsakaði og nefndi þrjár algengustu tegundir geislunar. Í upphafi tuttugustu aldar fundust mörg geislavirk efni, eiginleikar geislunar voru rannsakaðir og mældir og traustur skilningur á geislun og kjarnahrörnun varð til.

Sjálfkrafa breyting óstöðugrar kjarntegundar í aðra kjarntegund kallast geislavirk hrörnun. Óstöðuga kjarntegundin kallast móðurkjarntegund; kjarntegundin sem myndast við hrörnunina kallast dótturkjarntegund. Dótturkjarntegundin getur verið stöðug eða hún getur sjálf hrörnað. Geislunin sem myndast við geislavirka hrörnun verður til þannig að dótturkjarntegundin liggur nær stöðugleikabeltinu en móðurkjarntegundin. Því getur staðsetning kjarntegundar miðað við stöðugleikabeltið gefið vísbendingu um hvaða tegund hrörnunar hún gengst undir (mynd 21.5).



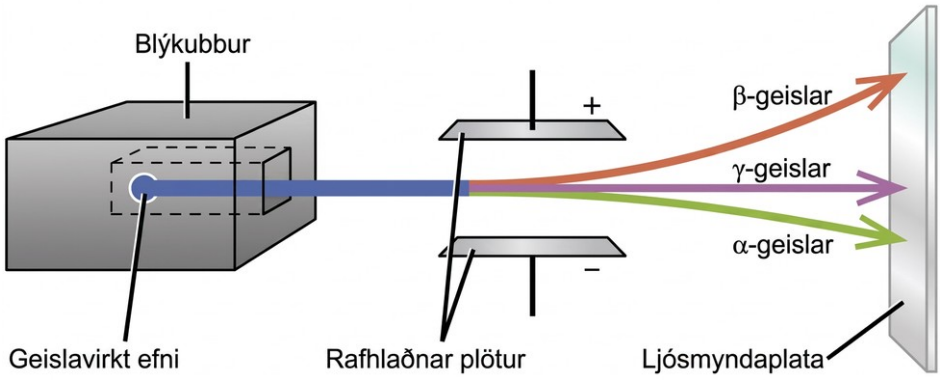
Mynd 21.5 Kjarni úrans-238 (móðurkjarntegundin) gengst undir α-hrörnun og myndar þórín-234 (dótturkjarntegundina). Alfaeindin fjarlægir tvær róteindir og tvær nifteindir úr kjarna úrans-238.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Þótt geislavirk hrörnun kjarna sé of smá til að sjást með berum augum getum við séð hana óbeint í tæki sem kallast þokuhólf. Opnaðu tengilinn til að fræðast um þokuhólf og horfa á sýnitilraun frá Jefferson-rannsóknarstofunni.

Tegundir geislavirkrar hrörnunar

Tilraunir Ernest Rutherfords með víxlverkun geislunar við segul- eða rafsvið (mynd 21.6) hjálpuðu honum að ákvarða að ein tegund geislunar samanstóð af jákvætt hlöðnum og tiltölulega massamiklum α-eindum. Önnur tegund samanstóð af neikvætt hlöðnum og mun léttari β-eindum og sú þriðja var óhlaðnar rafsegulbylgjur, γ-geislar. Nú vitum við að α-eindir eru orkuríkir helínkjarnar, β-eindir eru orkuríkar rafeindir og γ-geislun er orkuríkt rafsegulgeislun. Við flokkum mismunandi tegundir geislavirkrar hrörnunar eftir geisluninni sem myndast.



Mynd 21.6 Alfaeindir sveigjast lítið og dragast að neikvæðu plötunni, sem sýnir að þær eru jákvætt hlaðnar og tiltölulega massamiklar. Betaeindir sveigjast meira og dragast að jákvæðu plötunni, sem sýnir að þær eru neikvætt hlaðnar og léttari. Gammageislar verða ekki fyrir áhrifum rafsviðsins og eru óhlaðnir.

Alfahrörnun (α-hrörnun) er losun α-eindar úr kjarnanum. Til dæmis gengst pólon-210 undir α-hrörnun:

$$^{210}_{84}\mathrm{Po} \rightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{206}_{82}\mathrm{Pb} \text{ or } {}^{210}_{84}\mathrm{Po} \rightarrow {}^{4}_{2}\alpha + {}^{206}_{82}\mathrm{Pb}$$

Alfahrörnun á sér fyrst og fremst stað í þungum kjörnum (A > 200, Z > 83). Þar sem tap á α-eind gefur af sér dótturkjarntegund með massatölu sem er fjórum einingum lægri og sætistölu sem er tveimur einingum lægri en hjá móðurkjarntegundinni hefur dótturkjarntegundin hærra n:p-hlutfall en móðurkjarntegundin. Ef móðurkjarntegundin sem gengst undir α-hrörnun liggur neðan við stöðugleikabeltið (sjá mynd 21.2) liggur dótturkjarntegundin nær beltinu.

Betahrörnun (β-hrörnun) er losun rafeindar úr kjarna. Joð-131 er dæmi um kjarntegund sem gengst undir β-hrörnun:

$$^{131}_{53}\mathrm{I} \rightarrow {}^{0}_{-1}\mathrm{e} + {}^{131}_{54}\mathrm{Xe} \text{ or } {}^{131}_{53}\mathrm{I} \rightarrow {}^{0}_{-1}\beta + {}^{131}_{54}\mathrm{Xe}$$

Líta má á betahrörnun sem umbreytingu nifteindar í róteind og β-eind. Hún kemur fram í kjarntegundum með hátt n:p-hlutfall. Betaeindin (rafeindin) sem losnar kemur úr atómkjarnanum en er ekki ein af rafeindunum sem umlykja kjarnann. Slíkir kjarnar liggja ofan við stöðugleikabeltið. Losun rafeindar breytir ekki massatölu kjarntegundarinnar en fjölgar róteindum hennar og fækkar nifteindum. Þar af leiðandi lækkar n:p-hlutfallið og dótturkjarntegundin liggur nær stöðugleikabeltinu en móðurkjarntegundin gerði.

Gammageislun (γ-geislun) kemur fram þegar kjarntegund myndast í örvuðu ástandi og fellur síðan í grunnástand sitt með losun γ-geisla, sem er skammtur af orkuríkri rafsegulgeislun. Oft er gefið til kynna að kjarni sé í örvuðu ástandi með stjörnu (*). Kóbalt-60 gefur frá sér γ-geislun og er notað á mörgum sviðum, meðal annars við krabbameinsmeðferð:

$$^{60}_{27}\mathrm{Co}^{*} \rightarrow {}^{0}_{0}\gamma + {}^{60}_{27}\mathrm{Co}$$

Hvorki massatala né sætistala breytist við losun γ-geisla, nema γ-geislunin fylgi annarri tegund hrörnunar.

Losun jáeindar (β^{+}-hrörnun) er losun jáeindar úr kjarnanum. Súrefni-15 er dæmi um kjarntegund sem gengst undir losun jáeindar:

$$^{15}_{8}\mathrm{O} \rightarrow {}^{0}_{+1}\mathrm{e} + {}^{15}_{7}\mathrm{N} \text{ or } {}^{15}_{8}\mathrm{O} \rightarrow {}^{0}_{+1}\beta + {}^{15}_{7}\mathrm{N}$$

Losun jáeindar kemur fram í kjarntegundum þar sem n:p-hlutfallið er lágt. Þessar kjarntegundir liggja neðan við stöðugleikabeltið. Jáeindahrörnun er umbreyting róteindar í nifteind með losun jáeindar. Við þetta hækkar n:p-hlutfallið og dótturkjarntegundin liggur nær stöðugleikabeltinu en móðurkjarntegundin gerði.

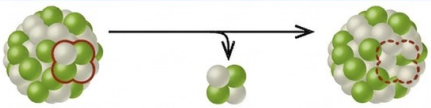
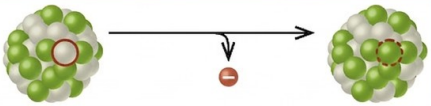
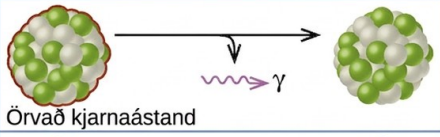
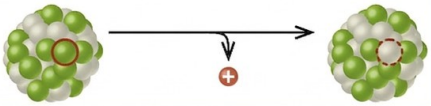
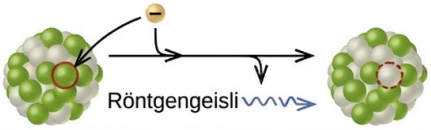
Rafeindahremming á sér stað þegar atómkjarni fangar eina af innri rafeindum atómsins. Til dæmis gengst kalíum-40 undir rafeindahremmingu:

$$^{40}_{19}\mathrm{K} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e} \rightarrow {}^{40}_{18}\mathrm{Ar}$$

Rafeindahremming á sér stað þegar rafeind á innra hveli sameinast róteind og umbreytist í nifteind. Við tap á innri rafeind myndast skarð sem ein af ytri rafeindunum fyllir. Þegar ytri rafeindin fellur í skarðið losar hún orku, oftast í formi röntgengeisla. Líkt og losun jáeindar á rafeindahremming sér stað í róteindaríkum kjörnum sem liggja neðan við stöðugleikabeltið. Rafeindahremming hefur sömu áhrif á kjarnann og losun jáeindar: sætistalan lækkar um

einn en massatalan breytist ekki. Þetta hækkar n:p-hlutfallið og dótturkjarntegundin liggur nær stöðugleikabeltinu en móðurkjarntegundin gerði. Erfitt er að spá fyrir um hvort rafeindahremming eða losun jáeindar eigi sér stað. Valið ræðst fyrst og fremst af hreyfifræðilegum þáttum, þar sem sú leið sem krefst minni virkjunarorku er líklegri til að eiga sér stað.

Mynd 21.7 tekur saman þessar tegundir hrörnunar, jöfnur þeirra og breytingar á sætis- og massatölum.

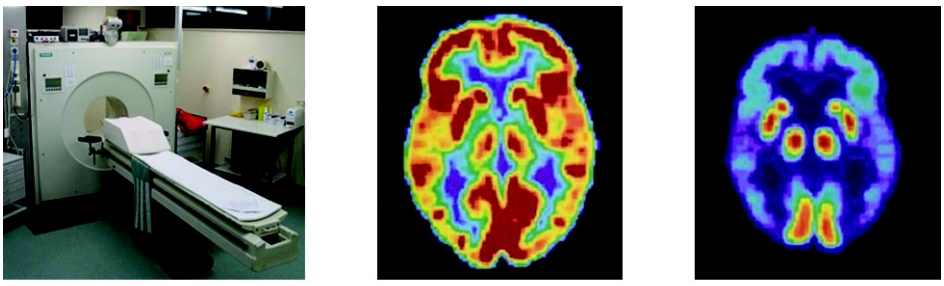
Tegund	Kjarnajafna	Myndræn framsetning	Breyting á massa-/sætistölum
Alfahrörnun	${}^{A}_{Z}X \rightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{A-4}_{Z-2}Y$		*A*: lækkað um 4 *Z*: lækkað um 2
Betahrörnun	${}^{A}_{Z}X \rightarrow {}^{0}_{-1}e + {}^{A}_{Z+1}Y$		*A*: óbreytt *Z*: hækkað um 1
Gamma-hrörnun	${}^{A}_{Z}X \rightarrow {}^{0}_{0}\gamma + {}^{A}_{Z}Y$		*A*: óbreytt *Z*: óbreytt
Losun jáeindar	${}^{A}_{Z}X \rightarrow {}^{0}_{+1}e + {}^{A}_{Z-1}Y$		*A*: óbreytt *Z*: lækkað um 1
Rafeindah-remming	${}^{A}_{Z}X + {}^{0}_{-1}e \rightarrow {}^{A}_{Z-1}Y$		*A*: óbreytt *Z*: lækkað um 1

Mynd 21.7 Taflan tekur saman tegund, kjarnajöfnu, myndræna framsetningu og breytingar á massa- og sætistölum fyrir helstu tegundir geislavirkra hrörnunarferla.

EFNAFRÆÐI Í DAGLEGU LÍFI

Jáeindaskönnun (PET)

Jáeindaskönnun (PET) nýtir geislun til að greina og fylgjast með heilsufari og árangri læknismeðferða með því að sýna hvernig tilteknir hlutar líkama sjúklings starfa (mynd 21.8). Til að framkvæma jáeindaskönnun er geislasamsæta sem gefur frá sér jáeindir framleidd í hringhraðli og síðan tengd við efni sem sá líkamshluti sem til rannsóknar er nýtir sér. Þessu merkta efnasambandi, eða geislamerki, er síðan komið fyrir í sjúklingnum, annaðhvort gefið í æð eða látið hann anda því að sér sem gasi. Það hvernig vefurinn nýtir efnið sýnir síðan hvernig viðkomandi líffæri eða líkamshluti starfar.

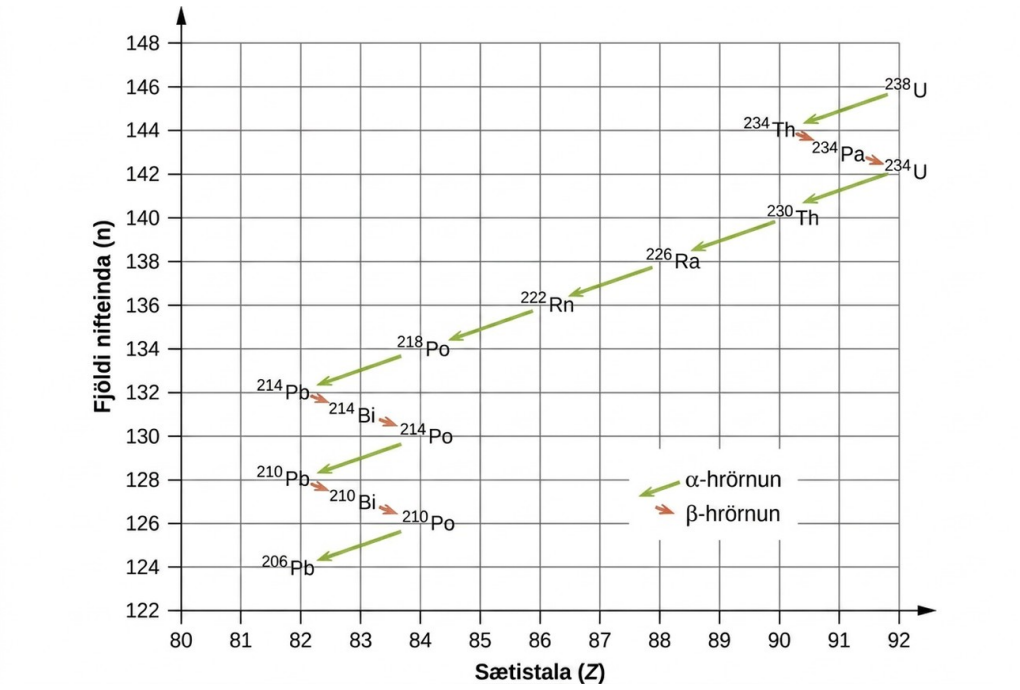


Mynd 21.8 Jáeindaskanni (a) nýtir geislun til að sýna starfsemi í líkama sjúklings. Skönnun getur sýnt heilbrigðan heila (b) eða nýst til að greina sjúkdóma á borð við Alzheimerssjúkdóm (c). (mynd a: breytt verk eftir Jens Maus)

Til dæmis er F-18 framleitt með því að skjóta róteindum á ^{18}O ($^{18}_{8}\mathrm{O} + {}^{1}_{1}\mathrm{p} \longrightarrow {}^{18}_{9}\mathrm{F} + {}^{1}_{0}\mathrm{n}$) og það síðan fellt inn í glúkósaafleiðu sem kallast flúordeoxýglúkósi (FDG). Það hvernig líkaminn nýtir FDG veitir mikilvægar greiningarupplýsingar. Þar sem krabbamein nýta glúkósa á annan hátt en eðlilegir vefir getur FDG til dæmis leitt krabbamein í ljós. ^{18}F gefur frá sér jáeindir sem víxlverka við nálægar rafeindir og mynda gammageislun. Skanninn nemur þessa orku og breytir henni í nákvæma þrívíða litamynd sem sýnir hvernig viðkomandi líkamshluti starfar. Mismunandi styrkur gammageislunar skilar sér í mismunandi birtustigi og litum á myndinni, sem röntgenlæknir getur síðan túlkað. Jáeindaskannanir geta greint hjartaskemmdir og hjartasjúkdóma, hjálpað til við greiningu Alzheimerssjúkdóms, sýnt hvaða hlutar heilans verða fyrir áhrifum af flogaveiki, leitt krabbamein í ljós, sýnt stig þess og útbreiðslu og sýnt hvort meðferð ber árangur. Ólíkt segulómun og röntgenmyndatöku, sem sýna fyrst og fremst útlit vefja, er stóri kosturinn við jáeindaskannanir sá að þær sýna starfsemi. Nú til dags eru jáeindaskannanir venjulega framkvæmdar samhliða tölvusneiðmyndatöku.$\left({}^{18}_{8}\mathrm{O} + {}^{1}_{1}\mathrm{p} \rightarrow {}^{18}_{9}\mathrm{F} + {}^{1}_{0}\mathrm{n}\right)$

Geislavirkar hrörnunarraðir

Náttúrulegar geislasamsætur þyngstu frumefnanna mynda raðir samfelldra hrörnunarþrepa. Allar kjarntegundir í slíkri röð mynda geislavirka fjölskyldu, eða geislavirka hrörnunarröð. Þrjár þessara raða innihalda flest náttúruleg geislavirk frumefni lotukerfisins. Þær eru úranröðin, aktíníðröðin og þórínröðin. Neptúnínröðin er fjórða röðin, en hún skiptir ekki lengur máli á jörðinni vegna þess hve stuttan helmingunartíma efnin í henni hafa. Hver röð einkennist af móðurkjarntegund, fyrsta efninu, sem hefur langan helmingunartíma og röð dótturkjarna sem leiða að lokum til stöðugrar lokaafurðar, það er kjarna á stöðugleikabeltinu (mynd 21.9). Í öllum þremur röðunum er lokaafurðin stöðug samsæta blýs. Neptúnínröðin, sem áður var talið að endaði á bismút-209, endar á þallíni-205.

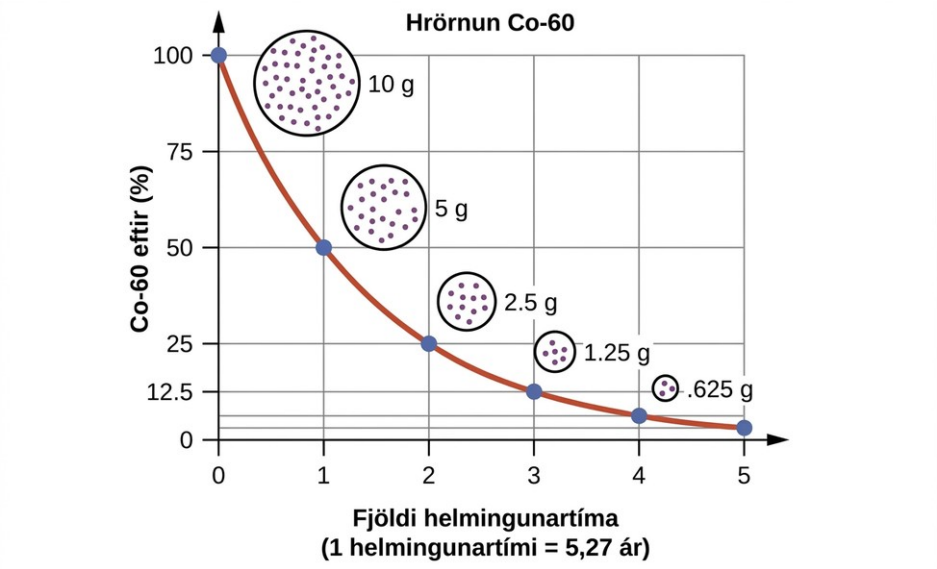


Mynd 21.9 Úran-238 gengur í gegnum geislavirka hrörnunarröð með 14 skrefum áður en stöðugt blý-206 myndast. Röðin samanstendur af átta α-hrörnunum og sex β-hrörnunum.

Geislavirkir helmingunartímar

Geislavirk hrörnun fylgir hvarfhraða fyrsta stigs. Þar sem fjallað hefur verið ítarlega um fyrsta stigs hvörf í kaflanum um hvarfhraðafræði beitum við nú þeim hugtökum á kjarnahrörnun. Hver geislavirkur kjarni hefur einkennandi, fastan helmingunartíma ($t_{1/2}$), sem er sá tími sem það tekur helming kjarnanna í sýni að hrörna. Helmingunartími samsætu gerir okkur kleift að ákvarða hversu lengi sýni af gagnlegri samsætu verður tiltækt og hversu lengi þarf að geyma sýni af óæskilegri eða hættulegri samsætu áður en það hrörnar niður í nægilega lágt geislunarstig.

Til dæmis hefur kóbalt-60, samsæta sem gefur frá sér gammageisla til krabbameinsmeðferðar, helmingunartímann 5,27 ár (mynd 21.10). Í tilteknum kóbalt-60 gjafa hrörnar helmingur $^{60}_{27}$Co-kjarnanna á 5,27 ára fresti. Því helmingast bæði efnismagnið og geislunarstyrkurinn á 5,27 ára fresti. Athugið að fyrir tiltekið efni er geislunarstyrkurinn í beinu hlutfalli við hrörnunarhraða efnisins og magn þess. Þetta er í samræmi við ferli sem fylgir fyrsta stigs hvarfhraðafræði. Þess vegna þarf að skipta reglulega út kóbalt-60 gjafa sem notaður er til krabbameinsmeðferðar svo hann haldi virkni sinni. $^{60}_{27}\mathrm{Co}$



Mynd 21.10 Fyrir kóbalt-60, sem hefur helmingunartímann 5,27 ár, eru 50% eftir 5,27 ár, 25% eftir 10,54 ár, 12,5% eftir 15,81 ár og svo framvegis.

Þar sem kjarnahrörnun fylgir fyrsta stigs hvarfhraðafræði getum við aðlagað þau stærðfræðilegu sambönd sem notuð eru fyrir fyrsta stigs efnahvörf. Við setjum almennt fjölda kjarna, N, í stað styrks. Ef hraðinn er gefinn upp í kjarnahrörnun á sekúndu köllum við það virkni geislavirka sýnisins. Hraði geislavirkrar hrörnunar er:

hrörnunarhraði = λN, þar sem λ = hrörnunarfasti viðkomandi geislasamsætu

Hrörnunarfastinn, λ, er sambærilegur við hvarfhraðafastann sem fjallað var um í kaflanum um hvarfhraðafræði. Hægt er að setja hrörnunarfastann fram með tilliti til helmingunartímans, $t_{1/2}$:

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{t_{1/2}} \text{ or } t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0.693}{\lambda}$$

Fyrsta stigs jöfnurnar sem tengja saman magn, N, og tíma eru:

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t} \text{ or } t = -\frac{1}{\lambda} \ln\left(\frac{N_t}{N_0}\right)$$

þar sem No er upphaflegur fjöldi kjarna eða móla af samsætunni og N_t er fjöldi kjarna eða móla sem eftir er á tímanum t. Dæmi 21.5 beitir þessum útreikningum til að finna hraða geislavirkrar hrörnunar fyrir tilteknar kjarntegundir.

HRAÐI GEISLAVIRKRAR HRÖRNUNAR

Rates of Radioactive Decay

$^{60}_{27}\text{Co}$(a) Hver er hrörnunarfastinn fyrir geislavirka hrörnun kóbalts-60? $^{60}_{28}\text{Ni}$.

(a) Hver er hrörnunarfastinn fyrir geislavirka hrörnun kóbalts-60?

(b) Reiknaðu hlutfall sýnis af samsætunni $^{60}_{27}\text{Co}$ sem verður eftir að 15 árum liðnum. $^{60}_{27}\text{Co}$

(c) Hversu langan tíma tekur það sýni af $^{60}_{27}\text{Co}$ að hrörna þar til aðeins 2,00% af upphaflega magninu er eftir? $^{60}_{27}\text{Co}$

Lausn

(a) Gildi hraðafastans er gefið með:

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{5.27\,\text{y}} = 0.132\,\text{y}^{-1}$$

(b) Hlutfallið sem eftir er eftir tímann t er gefið með N_t/No. Ef jöfnu fyrsta stigs hvarfs, N_t = Noe^(-λt), er umraðað til að leysa fyrir þetta hlutfall fæst:

$$^{60}_{27}\text{Co}$$

$$\frac{N_t}{N_0}.$$

$$\frac{N_t}{N_0} = e^{-\lambda t} = e^{-(0.132/\text{y})(15\times\text{y})} = 0.138$$

Hlutfallið af $^{60}_{27}\text{Co}$ sem verður eftir að 15,0 árum liðnum er 0,138. Með öðrum orðum verða 13,8% af upphaflegu $^{60}_{27}\text{Co}$ eftir að 15 árum liðnum.

$$^{60}_{27}\text{Co}$$

$$^{60}_{27}\text{Co}$$

(c) 2,00% af upphaflega magninu af $^{60}_{27}\text{Co}$ jafngildir 0,0200 × No. Ef þessu er sett inn í jöfnuna fyrir tíma í fyrsta stigs hvarfhraðafræði fæst:

$$^{60}_{27}\text{Co}$$

$$\times$$

$$t = -\frac{1}{\lambda}\ln\left(\frac{N_t}{N_0}\right) = -\frac{1}{0.132\,\text{y}^{-1}}\ln\left(\frac{0.0200\times N_0}{N_0}\right) = 29.6\,\text{y}$$

Prófaðu þig

Radon-222, $^{222}_{86}\text{Rn}$, hefur helmingunartíma 3,823 daga. Hversu langan tíma tekur það sýni af radon-222 með massann 0,750 g að hrörna þannig að aðeins 0,100 g af radon-222 verði eftir? $^{222}_{86}\text{Rn}$,

---

SVAR:

11,1 dagar

Þar sem hver kjarntegund hefur ákveðinn fjölda kjarneinda, tiltekið jafnvægi milli fráhrindingar og aðdráttar og sinn eigin stöðugleika er helmingunartími geislavirkra kjarntegunda mjög breytilegur. Til dæmis er helmingunartími $^{209}_{83}\mathrm{Bi}$ $1{,}9 \times 10^{19}$ ár; $^{239}_{94}\mathrm{Pu}$ hefur helmingunartíma 24.000 ár; $^{222}_{86}\mathrm{Rn}$ hefur helmingunartíma 3,82 daga; og frumefni 111 (Rg, röntgenín) hefur helmingunartíma $1{,}5 \times 10^{-3}$ sekúndur. Helmingunartími nokkurra geislavirkra samsæta sem eru mikilvægar í læknisfræði er sýndur í töflu 21.2 og aðrar eru taldar upp í viðauka M.

$$^{209}_{83}\mathrm{Bi}$$

$$\times$$

$$^{239}_{94}\mathrm{Ra}$$

$$^{222}_{86}\mathrm{Rn}$$

$$\times$$

Helmingunartími geislavirkra samsæta sem eru mikilvægar í læknisfræði

Tafla 21.2

Tegund 1 **1** **„m“ í Tc-99m stendur fyrir „metastable“ (hálfstöðugt) og gefur til kynna að þetta sé óstöðugt háorkuástand Tc-99. Hálfstöðugar samsætur gefa frá sér γ-geislun til að losa sig við umframorku og verða stöðugri.**	**Sundrunarháttur**	**Helmingunartími**	**Notkun**
F-18	β^+ decay	110. mínútur	PET-skimanir
Co-60	β-sundrun, γ-sundrun	5,27 ár	krabbameinsmeðferð
Tc-99m	γ-sundrun	8,01 klukkustundir	skimanir á heila, lungum, hjarta og beinum
I-131	β-sundrun	8,02 dagar	skimanir og meðferð á skjaldkirtli
Tl-201	rafeindahremming	73 klukkustundir	hjarta- og slagæðaskannanir; álagspróf hjarta

Geislavirk aldursgreining

Nokkrar geislasamsætur hafa helmingunartíma og aðra eiginleika sem gera þær gagnlegar til að aldursgreina uppruna hluta á borð við fornleifar, leifar lífvera sem áður lifðu eða jarðmyndanir. Þetta ferli kallast geislavirk aldursgreining og hefur leitt til margra tímamótauppgötvana í vísindum um jarðsögu jarðar, þróun lífs og sögu mannkyns. Við skoðum hér nokkrar algengar tegundir geislavirkrar aldursgreiningar og hvernig tilteknar samsætur nýtast í hverri þeirra.

Geislavirk aldursgreining með kolefni-14

Geislavirkni kolefnis-14 veitir aðferð til að aldursgreina hluti sem voru hluti af lifandi lífveru. Þessi aðferð, sem kallast geislakolefnisaldursgreining eða aldursgreining með kolefni-14, er nákvæm fyrir kolefnisinnihaldandi efni sem eru allt að um 30.000 ára gömul og getur gefið nokkuð nákvæmar aldursgreiningar upp að um 50.000 árum.

Náttúrulegt kolefni samanstendur af þremur samsætum: $^{12}_{6}\mathrm{C}$, sem er um 99% af kolefni á jörðinni; $^{13}_{6}\mathrm{C}$, sem er um 1% af heildinni; og snefilmagni af $^{14}_{6}\mathrm{C}$. Kolefni-14 myndast í efri lögum lofthjúpsins við hvarf köfnunarefnisatóma við nifteindir úr geimgeislum:

$$^{12}_{6}\mathrm{C},$$

$$^{13}_{6}\mathrm{C},$$

$$^{14}_{6}\mathrm{C}.$$

$$^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow {}^{14}_{6}\mathrm{C} + {}^{1}_{1}\mathrm{H}$$

Allar kolefnissamsætur hvarfast við súrefni og mynda CO_2. Hlutfallið milli $^{14}CO_2$ og $^{12}CO_2$ er háð hlutfallinu milli ^{14}C og ^{12}C í lofthjúpnum. Náttúruleg gnægð ^{14}C í lofthjúpnum er um það bil 1 hluti af billjón. Þetta hlutfall hefur almennt verið stöðugt yfir tíma þar til nýlega, eins og sést í gassýnum sem finnast föst í ís. Upptaka $^{14}CO_2$ og $^{12}CO_2$ í plöntur er eðlilegur hluti af ljóstillífun, sem þýðir að ^{14}C:^{12}C-hlutfallið í lifandi plöntu er það sama og ^{14}C:^{12}C-hlutfallið í lofthjúpnum. Þegar plantan deyr bindur hún ekki lengur kolefni með ljóstillífun. Þar sem ^{12}C er stöðug samsæta og hrörnar ekki geislavirkt breytist styrkur hennar í plöntunni ekki. Hins vegar hrörnar kolefni-14 með β-geislun og hefur helmingunartímann 5730 ár:

$$^{14}_{6}\mathrm{CO}_2$$

$$^{12}_{6}\mathrm{CO}_2$$

$$^{14}_{6}\mathrm{CO}$$

$$^{12}_{6}\mathrm{CO}$$

$$^{14}_{6}\mathrm{CO}$$

$$^{14}_{6}\mathrm{C}\,{}^{14}_{6}\mathrm{CO}_2$$

$$^{12}_{6}\mathrm{CO}_2$$

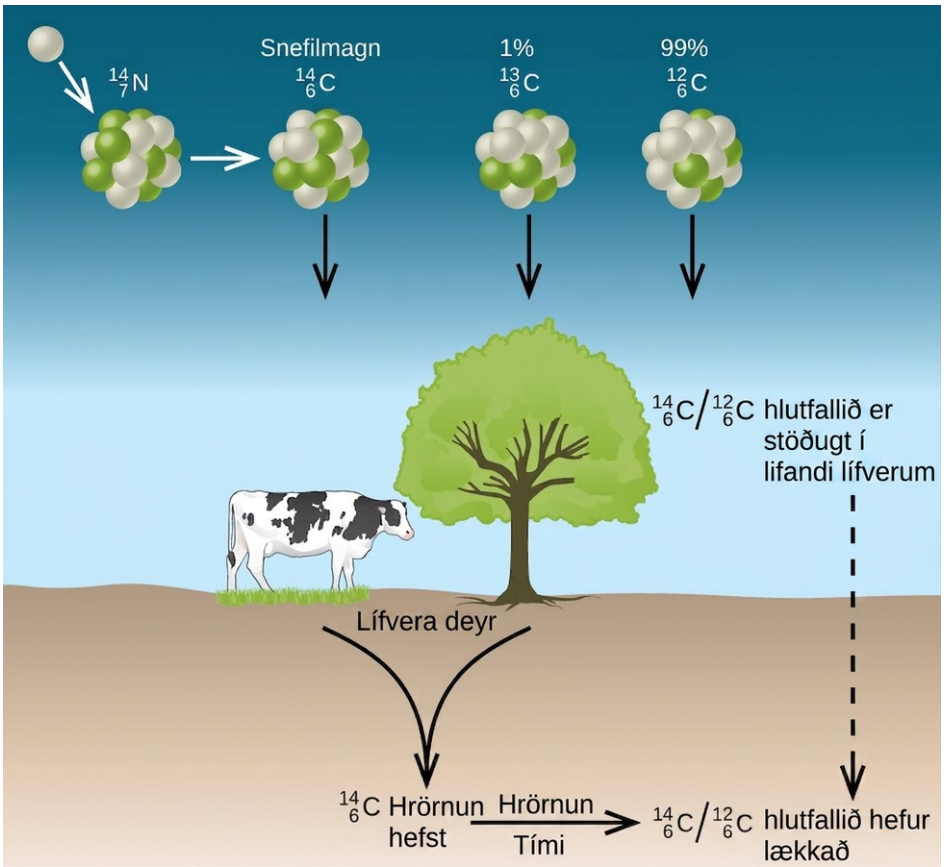
$$^{14}_{6}\mathrm{C}:{}^{12}_{6}\mathrm{C}$$

$$^{14}_{6}\mathrm{C}:{}^{12}_{6}\mathrm{C}$$

$$^{12}_{6}\mathrm{C}$$

$$^{14}_{6}\mathrm{C} \rightarrow {}^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e}$$

Þannig minnkar ^{14}C:^{12}C-hlutfallið smám saman eftir að plantan deyr. Minnkun hlutfallsins með tíma gefur mælikvarða á þann tíma sem liðinn er frá dauða plöntunnar eða annarrar lífveru sem át plöntuna. Mynd 21.11 sýnir þetta ferli myndrænt. $^{14}_{6}\mathrm{C}:{}^{12}_{6}\mathrm{C}$



Mynd 21.11 Plöntur og dýr taka upp geislavirkt kolefni-14 ásamt stöðugu kolefni-12 og hlutfallið helst stöðugt meðan lífveran lifir. Eftir dauða hrörnar C-14 og C-14:C-12-hlutfallið lækkar.

Til dæmis bendir helmingunartími ^{14}C, 5730 ár, til þess að tréhlutur sé 5730 ára gamall ef ^{14}C:^{12}C-hlutfallið í honum, mælt við fornleifauppgröft, er helmingi minna en í lifandi tré. Hægt er að ákvarða ^{14}C:^{12}C-hlutfallið mjög nákvæmlega úr afar litlum sýnum, allt niður í eitt milligramm, með massagreini.

$$^{14}_{6}\mathrm{C}$$

$$^{14}_{6}\mathrm{C}:{}^{12}_{6}\mathrm{C}$$

$$^{14}_{6}\mathrm{C}:{}^{12}_{6}\mathrm{C}$$

TENGILL Á NÁMSEFNI

Opnaðu þennan vef til að framkvæma hermun á geislavirkri aldursgreiningu.

GEISLAKOLEFNISALDURSGREINING

Radiocarbon Dating

Örlítill pappírsbiti úr Dauðahafshandritunum, búinn til úr jurtaleifum sem áður lifðu, hefur virknina 10,8 sundranir á mínútu á hvert gramm kolefnis. Ef upphafleg virkni C-14 var 13,6 sundranir/mín/g C, metið þá aldur Dauðahafshandritanna.

Lausn

Sundrunarhraðinn, fjöldi sundrana á mínútu á hvert gramm kolefnis, er í réttu hlutfalli við magn geislavirks C-14 sem eftir er í pappírnum. Því getum við sett hraðann í stað magnanna, N, í jöfnunni:

$$t = -\frac{1}{\lambda}\ln\left(\frac{N_t}{N_0}\right) \rightarrow t = -\frac{1}{\lambda}\ln\left(\frac{\mathrm{Rate}_t}{\mathrm{Rate}_0}\right)$$

þar sem lágvísirinn 0 táknar tímann þegar plönturnar voru skornar til að búa til pappírinn og lágvísirinn t táknar núverandi tíma.

Hægt er að ákvarða hrörnunarfastann út frá helmingunartíma C-14, sem er 5730 ár:

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{5730\ \mathrm{y}} = 1.21 \times 10^{-4}\ \mathrm{y}^{-1}$$

Með því að setja inn og leysa jöfnuna fáum við:

$$t = -\frac{1}{\lambda}\ln\left(\frac{\mathrm{Rate}_t}{\mathrm{Rate}_0}\right) = -\frac{1}{1.21 \times 10^{-4}\ \mathrm{y}^{-1}}\ln\left(\frac{10.8\ \mathrm{dis/min/g\ C}}{13.6\ \mathrm{dis/min/g\ C}}\right) = 1910\ \mathrm{y}$$

Þess vegna eru Dauðahafshandritin um það bil 1900 ára gömul (mynd 21.12).



Mynd 21.12 Aldursgreining með kolefni-14 hefur sýnt að þessar blaðsíður úr Dauðahafshandritunum voru skrifaðar eða afritaðar á pappír úr plöntum sem dóu milli 100 f.Kr. og 50 e.Kr.

Prófaðu þig

Nákvæmari tímasetningar á valdatíð fornegypskra faraóa hafa nýlega verið ákvarðaðar með því að nota plöntur sem varðveittust í grafhýsum þeirra. Sýni af fræjum og plöntuleifum úr grafhýsi Tútankamons konungs hafa C-14-hrörnunarhraðann 9,07 sundranir/mín/g C. Hversu langt er síðan valdatíð Tútankamons lauk?

SVAR:

Fyrir um 3350 árum, eða um það bil 1340 f.Kr.

Nokkrar verulegar og vel skjalfestar breytingar hafa orðið á ^{14}C:^{12}C-hlutfallinu. Nákvæmni þess að beita þessari aðferð beint byggist á því að ^{14}C:^{12}C-hlutfallið í lifandi plöntu sé það sama nú og það var á fyrri tímum, en það á ekki alltaf við. Vegna aukinnar uppsöfnunar CO_2, aðallega $^{12}CO_2$, í andrúmsloftinu af völdum bruna jarðefnaeldsneytis, þar sem nánast allt ^{14}C hefur hrörnað, getur ^{14}C:^{12}C-hlutfallið í andrúmsloftinu breyst. Þessi manngerða aukning á $^{12}CO_2$ í andrúmsloftinu veldur því að ^{14}C:^{12}C-hlutfallið lækkar, sem hefur aftur áhrif á hlutfallið í núlifandi lífverum á jörðinni. Sem betur fer getum við notað önnur gögn, svo sem aldursgreiningu trjáa út frá árhringjum, til að reikna út leiðréttingarstuðla. Með þessum leiðréttingarstuðlum er hægt að ákvarða nákvæmar dagsetningar. Almennt virkar geislavirk aldursgreining aðeins í um 10 helmingunartíma; þess vegna eru mörkin fyrir aldursgreiningu með kolefni-14 um 57.000 ár.

$$^{14}_{6}C : ^{12}_{6}C$$

$$^{14}_{6}C : ^{12}_{6}C$$

$$^{12}_{6}CO_2)$$

$$^{14}_{6}C$$

$$^{14}_{6}C : ^{12}_{6}C$$

$$^{12}_{6}CO_2$$

$$^{14}_{6}C : ^{12}_{6}C$$

Geislavirk aldursgreining með öðrum kjarntegundum en kolefni-14

Geislavirk aldursgreining getur einnig nýtt aðrar geislavirkar kjarntegundir með lengri helmingunartíma til að tímasetja eldri atburði. Til dæmis er hægt að nota úran-238, sem hrörnar í nokkrum skrefum yfir í blý-206, til að ákvarða aldur bergs og áætla aldur elsta bergs á jörðinni. Þar sem U-238 hefur helmingunartímann 4,5 milljarða ára tekur það þann tíma fyrir helming upphaflegs U-238 að hrörna í Pb-206. Í bergsýni sem inniheldur ekki umtalsvert magn af Pb-208, algengustu samsætu blýs, getum við gert ráð fyrir að blý hafi ekki verið til staðar þegar bergið myndaðist. Þess vegna getum við ákvarðað aldur bergsins með því að mæla og greina U-238:Pb-206-hlutfallið. Þetta gerir ráð fyrir að allt blý-206 sem er til staðar komi frá hrörnun úrans-238. Ef viðbótar blý-206 er til staðar, sem sést af tilvist

annarra blýsamsætna í sýninu, þarf að leiðrétta fyrir því. Aldursgreining með kalíum-argon notar svipaða aðferð. K-40 hrörnar með jáeindageislun og rafeindahremmingu og myndar Ar-40 með helmingunartímann 1,25 milljarða ára. Ef bergsýni er mulið og magn Ar-40 gass sem sleppur er mælt gefur Ar-40:K-40-hlutfallið aldur bergsins. Aðrar aðferðir, svo sem aldursgreining með rúbidíum-strontíum, þar sem Rb-87 hrörnar í Sr-87 með helmingunartímann 48,8 milljarða ára, byggjast á sömu lögmálum. Til að áætla neðri mörk fyrir aldur jarðar ákvarða vísindamenn aldur ýmissa berg- og steindasýna og gera ráð fyrir að jörðin sé eldri en elsta berg og steindir í jarðskorpunni. Frá og með árinu 2014 var elsta þekkta berg á jörðinni Jack Hills-sirkon frá Ástralíu, sem reyndist tæplega 4,4 milljarða ára gamalt samkvæmt aldursgreiningu með úran-blýi.

GEISLAVIRK ALDURSGREINING BERGS

Radioactive Dating of Rocks

Storkuberg inniheldur 9,58 × 10⁻⁵ g af U-238 og 2,51 × 10⁻⁵ g af Pb-206, og miklu minna magn af Pb-208. Ákvarðaðu áætlaðan tíma þegar bergið myndaðist.

×

×

Lausn

Bergsýnið inniheldur mjög lítið af Pb-208, algengustu samsætu blýs, þannig að við getum gengið út frá því að allt Pb-206 í berginu hafi orðið til við geislavirka hrörnun U-238. Þegar bergið myndaðist innihélt það allt það U-238 sem nú er í því, auk þess U-238 sem hefur síðan hrörnað.

Magn U-238 sem nú er í berginu er:

$$9.58 \times 10^{-5}\,\text{g U} \times \left(\frac{1\,\text{mol U}}{238\,\text{g U}}\right) = 4.03 \times 10^{-7}\,\text{mol U}$$

Þar sem eitt mól af U-238 myndar eitt mól af Pb-206 við hrörnun er magn þess U-238 sem hefur gengið í gegnum geislavirka hrörnun frá því að bergið myndaðist:

$$2.51 \times 10^{-5}\,\text{g Pb} \times \left(\frac{1\,\text{mol Pb}}{206\,\text{g Pb}}\right) \times \left(\frac{1\,\text{mol U}}{1\,\text{mol Pb}}\right) = 1.22 \times 10^{-7}\,\text{mol U}$$

Heildarmagn U-238 sem upphaflega var í berginu er því:

$$4.03 \times 10^{-7}\,\text{mol} + 1.22 \times 10^{-7}\,\text{mol} = 5.25 \times 10^{-7}\,\text{mol U}$$

Sá tími sem liðinn er frá myndun bergsins er gefinn með:

$$t = -\frac{1}{\lambda}\ln\left(\frac{N_t}{N_0}\right)$$

þar sem No táknar upphaflegt magn U-238 og N_t táknar núverandi magn U-238.

U-238 hrörnar í Pb-206 með helmingunartímann 4,5 × 10⁹ ár, svo hrörnunarfastinn λ er: ×

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{4.5 \times 10^{9}\,\text{y}} = 1.54 \times 10^{-10}\,\text{y}^{-1}$$

Með því að setja inn og leysa jöfnuna fáum við:

$$t = -\frac{1}{1.54 \times 10^{-10}\,\text{y}^{-1}} \ln\left(\frac{4.03 \times 10^{-7}\,\text{mol U}}{5.25 \times 10^{-7}\,\text{mol U}}\right) = 1.7 \times 10^{9}\,\text{y}$$

Því er bergið um það bil 1,7 milljarða ára gamalt.

Prófaðu þig

Bergsýni inniheldur 6,14 × 10⁻⁴ g af Rb-87 og 3,51 × 10⁻⁵ g af Sr-87. Reiknaðu aldur bergsins. Helmingunartími β-hrörnunar Rb-87 er 4,7 × 10¹⁰ ár.

×

×

×

SVAR:

3.7 × 10⁹ y

21.4 Kjarnabreytingar og kjarnorka

NÁMSMARKMIÐ

Að þessum hluta loknum getur þú:

- lýsa nýmyndun handanúraníumkjarntegunda
- útskýra ferli kjarnaklofnunar og kjarnasamruna
- tengja saman hugtökin markmassi og kjarnakeðjuverkun
- taka saman grunnkröfur fyrir kjarnaofna sem byggjast á klofnun og samruna

Eftir uppgötvun geislavirkninnar varð kjarnefnafræði til og þróaðist hratt á fyrstu áratugum tuttugustu aldar. Fjöldi nýrra uppgötvana á fjórða og fimmta áratugnum, ásamt síðari heimsstyrjöldinni, leiddi til kjarnorkualdar um miðja tuttugustu öld. Vísindamenn lærðu að búa til ný efni og komust að því að tilteknar samsætur tiltekinna frumefna gátu framleitt áður óþekkt magn orku, bæði með hættu á gríðarlegum skaða í stríði og með möguleika á mikilli orkuframleiðslu fyrir samfélagið á friðartímum.

Nýmyndun kjarntegunda

Kjarnabreyting er umbreyting einnar kjarntegundar í aðra. Hún getur átt sér stað við geislavirka hrörnun kjarna eða við hvarf kjarna við aðra ögn. Fyrsti manngerði kjarninn var

framleiddur á rannsóknarstofu Ernest Rutherfords árið 1919 með kjarnabreytingu, þar sem kjörnum af tiltekinni gerð var skotið með öðrum kjörnum eða nifteindum. Rutherford skaut hraðfleygum α-ögnum úr náttúrulegri geislavirkri samsætu radíums á köfnunarefnisatóm og varð var við róteindir sem mynduðust í hvarfinu:

$$^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{17}_{8}\mathrm{O} + {}^{1}_{1}\mathrm{H}$$

Kjarnarnir $^{17}_{8}\mathrm{O}$ og $^{1}_{1}\mathrm{H}$ sem myndast eru stöðugir, þannig að engar frekari kjarnabreytingar eiga sér stað.

$$^{17}_{8}\mathrm{O}$$

$$^{1}_{1}\mathrm{H}$$

Til að ná þeirri hreyfiorku sem þarf til að framkalla kjarnabreytingar eru notuð tæki sem kallast eindahraðlar. Þau nota segul- og rafsvið til að auka hraða kjarneinda. Í öllum hröðlum hreyfast agnirnar í lofttæmi til að forðast árekstra við gassameindir. Þegar nifteindir þarf til kjarnabreytinga fást þær venjulega úr geislavirkum hrörnunarhvörfum eða úr ýmsum kjarnahvörfum í kjarnaofnum. Í næsta innskoti, Efnafræði í daglegu lífi, er fjallað um frægan eindahraðal sem komst í heimsfréttirnar.

EFNAFRÆÐI Í DAGLEGU LÍFI

Eindahraðall CERN

CERN-rannsóknarstofan („Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire“, eða Evrópska kjarnarannsóknastofnunin), sem er nálægt Genf, er helsta rannsóknarmiðstöð heims fyrir grunneindirnar sem mynda efni. Þar er 27 kílómetra (17 mílna) langur, hringlaga Stóri sterkeindahraðallinn (LHC), stærsti eindahraðall heims (mynd 21.13). Í LHC er ögnum hraðað upp í mikla orku og þær síðan látnar rekast hver á aðra eða á kyrrstæð skotmörk á næstum ljóshraða. Ofurleiðandi rafseglar mynda sterkt segulsvið sem stýrir ögnunum um hringinn. Sérhæfðir skynjarar, smíðaðir sérstaklega til verksins, fylgjast með og skrá niðurstöður þessara árekstra, sem vísindamenn CERN greina síðan með öflugum tölvum.



Mynd 21.13 Lítill hluti LHC sést með starfsmönnum á ferð um hann. (mynd: Christophe Delaere)

Árið 2012 tilkynnti CERN að tilraunir við LHC hefðu leitt til fyrstu mælinga á Higgs-bóseindinni, grunneind sem hjálpar til við að skýra uppruna massa grunneinda. Þessi langþráða uppgötvun komst í heimsfréttirnar og leiddi til þess að Nóbelsverðlaunin í eðlisfræði árið 2013 voru veitt François Englert og Peter Higgs, sem höfðu spáð fyrir um tilvist eindarinnar næstum 50 árum áður.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Hinn þekkti eðlisfræðingur Brian Cox talar um vinnu sína við Stóra sterkeindahraðalinn hjá CERN og veitir skemmtilega og áhugaverða kynningu á þessu risavaxna verkefni og eðlisfræðinni að baki því.

Horfðu á stutt myndband frá CERN þar sem grunnatriðum í virkni eindahraðla þeirra er lýst.

Fyrir 1940 var þyngsta þekkta frumefnið úran, með sætistölu 92. Nú hafa mörg gervifrumefni verið framleidd og einangruð, þar á meðal nokkur í svo miklum mæli að þau hafa haft djúpstæð áhrif á samfélagið. Eitt þeirra, frumefni 93, neptún (Np), var fyrst búið til árið 1940 af McMillan og Abelson með því að skjóta nifteindum á úran-238. Hvarfið myndar óstöðugt úran-239 með helmingunartímann 23,5 mínútur; það hrörnar síðan í neptún-239. Neptún-239 er einnig geislavirkt, með helmingunartímann 2,36 daga, og það hrörnar í plúton-239. Kjarnahvörfin eru:

$$^{238}_{92}\mathrm{U} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{239}_{92}\mathrm{U}$$

$$^{239}_{92}\mathrm{U} \longrightarrow {}^{239}_{93}\mathrm{Np} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e} \qquad \text{half-life} = 23.5\ \text{min}$$

$$^{239}_{93}\mathrm{Np} \longrightarrow {}^{239}_{94}\mathrm{Pu} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e} \qquad \text{half-life} = 2.36\ \text{days}$$

Plúton myndast nú aðallega í kjarnaofnum sem aukaafurð við klofningu U-235. Við þetta klofningsferli losna fleiri nifteindir (sjá næsta hluta), og sumar þeirra sameinast U-238-kjörnum og mynda úran-239. Það gengst undir β-hrörnun og myndar neptún-239, sem aftur

gengst undir β-hrörnun og myndar plúton-239, eins og sýnt er í jöfnunum þremur hér á undan. Þessi ferli eru tekin saman í jöfnunni:

$$^{238}_{92}\mathrm{U} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow {}^{239}_{92}\mathrm{U} \xrightarrow{\beta^-} {}^{239}_{93}\mathrm{Np} \xrightarrow{\beta^-} {}^{239}_{94}\mathrm{Pu}$$

Þyngri samsætur plútons, Pu-240, Pu-241 og Pu-242, myndast einnig þegar léttari plútonkjarnar fanga nifteindir. Hluti þessa mjög geislavirka plútons er notaður til að framleiða hernaðarvopn, en afgangurinn skapar alvarlegt geymsluvandamál þar sem helmingunartími samsætanna er frá þúsundum upp í hundruð þúsunda ára.

Þótt margir aðrir gervikjarnar hafi ekki verið framleiddir í sama magni og plúton hafa þeir samt verið búnir til. Kjarnalæknisfræði hefur þróast út frá hæfninni til að breyta atómum af einni gerð í atóm af annarri gerð. Geislavirkar samsætur nokkurra tuga frumefna eru nú notaðar í læknisfræði. Geislunin sem myndast við hrörnun þeirra er meðal annars notuð til myndgreiningar eða meðferðar á ýmsum líffærum eða líkamshlutum.

Frumefnin handan frumefnis 92 (úrans) kallast handanúraníumefni. Þegar þetta er skrifað hafa 22 handanúraníumefni verið framleidd og formlega viðurkennd af IUPAC. Tilkall hefur verið gert til myndunar nokkurra annarra frumefna sem bíða samþykkis. Nokkur þessara frumefna eru sýnd í töflu 21.3.
Framleiðsla nokkurra handanúraníumefna

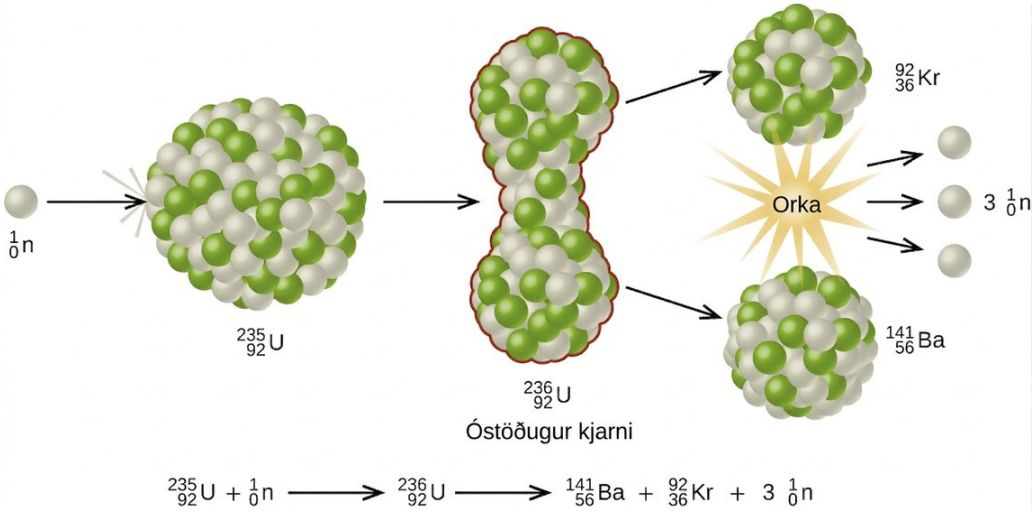
Tafla 21.3

Heiti	Tákn	Sætistala	Efnahvarf
ameríkín	Am	95	$^{239}_{94}\mathrm{Pu} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow {}^{240}_{95}\mathrm{Am} +$
kúrín	Cm	96	$^{239}_{94}\mathrm{Pu} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{242}_{96}\mathrm{Cm} +$
kalifornín	Cf	98	$^{242}_{96}\mathrm{Cm} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{245}_{98}\mathrm{Cf} +$
einsteinín	Es	99	$^{238}_{92}\mathrm{U} + 15\,{}^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow {}^{253}_{99}\mathrm{Es} +$
mendelevín	Md	101	$^{253}_{99}\mathrm{Es} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{256}_{101}\mathrm{Md} +$
nóbelín	No	102	$^{246}_{96}\mathrm{Cm} + {}^{12}_{6}\mathrm{C} \rightarrow {}^{254}_{102}\mathrm{No} +$
rutherfordín	Rf	104	$^{249}_{98}\mathrm{Cf} + {}^{12}_{6}\mathrm{C} \rightarrow {}^{257}_{104}\mathrm{Rf} + 4$
seborgín	Sg	106	$^{206}_{82}\mathrm{Pb} + {}^{54}_{24}\mathrm{Cr} \longrightarrow {}^{257}_{106}\mathrm{Sg} + 3{}^{1}_{0}$ $^{249}_{98}\mathrm{Cf} + {}^{18}_{8}\mathrm{O} \longrightarrow {}^{263}_{106}\mathrm{Sg} + 4{}^{1}_{0}\mathrm{n}$
meitnerín	Mt	107	$^{209}_{83}\mathrm{Bi} + {}^{58}_{26}\mathrm{Fe} \rightarrow {}^{266}_{109}\mathrm{Mt} +$

Kjarnaklofnun

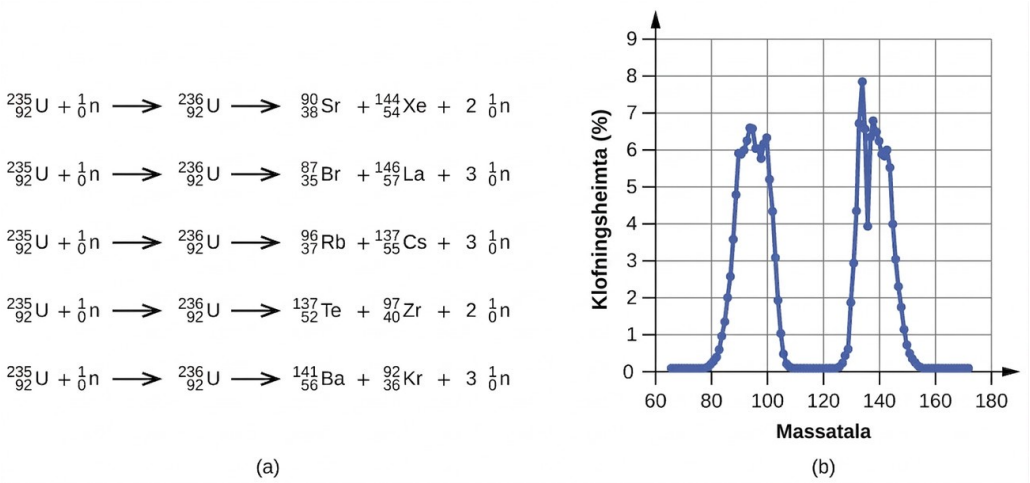
Mörg þyngri frumefni með minni bindiorku á hverja kjarneind geta brotnað niður í stöðugri frumefni sem hafa miðlungs massatölur og meiri bindiorku á kjarneind, það er massatölur og bindiorku á kjarneind sem liggja nær „toppi“ bindiorkuritsins við 56 (sjá mynd 21.3).

Stundum myndast einnig nifteindir. Þetta niðurbrot kallast kjarnaklofnun, þar sem stór kjarni brotnar í smærri hluta. Klofnunin er fremur tilviljanakennd og leiðir til myndunar fjölda mismunandi myndefna. Kjarnaklofnun gerist venjulega ekki sjálfkrafa í náttúrunni heldur er hún framkölluð með nifteindaskoti. Fyrsta skráða kjarnaklofnunin átti sér stað árið 1939 þegar þrír þýskir vísindamenn, Lise Meitner, Otto Hahn og Fritz Strassmann, skutu hægfara nifteindum á úran-235-atóm. Við það klofnuðu U-235-kjarnarnir í smærri hluta sem innihéldu nokkrar nifteindir og frumefni nálægt miðju lotukerfisins. Síðan þá hefur klofnun sést í mörgum öðrum samsætum, þar á meðal flestum samsætum aktiníða sem hafa oddatölu nifteinda. Dæmigerð kjarnaklofnun er sýnd á mynd 21.14.



Mynd 21.14 Þegar hægfara nifteind lendir á kleyfanlegum U-235-kjarna gleypist hún og myndar óstöðugan U-236-kjarna. U-236-kjarninn brotnar síðan hratt upp í tvo minni kjarna (hér Ba-141 og Kr-92) ásamt nokkrum nifteindum, venjulega tveimur eða þremur, og losar gríðarlega mikla orku.

Meðal myndefna í kjarnaklofnun Meitners, Hahns og Strassmanns voru baríum, krypton, lantan og seríum. Öll hafa þau kjarna sem eru stöðugri en úran-235. Síðan þá hafa hundruð mismunandi samsæta fundist meðal myndefna kleyfanlegra efna. Nokkur af fjölmörgum hvörfum U-235, ásamt línuriti sem sýnir dreifingu klofningsmyndefna þess og heimtur, eru sýnd á mynd 21.15. Svipuð klofningshvörf hafa sést hjá öðrum úransamsætum og hjá ýmsum öðrum samsætum, til dæmis plútonsamsætum.



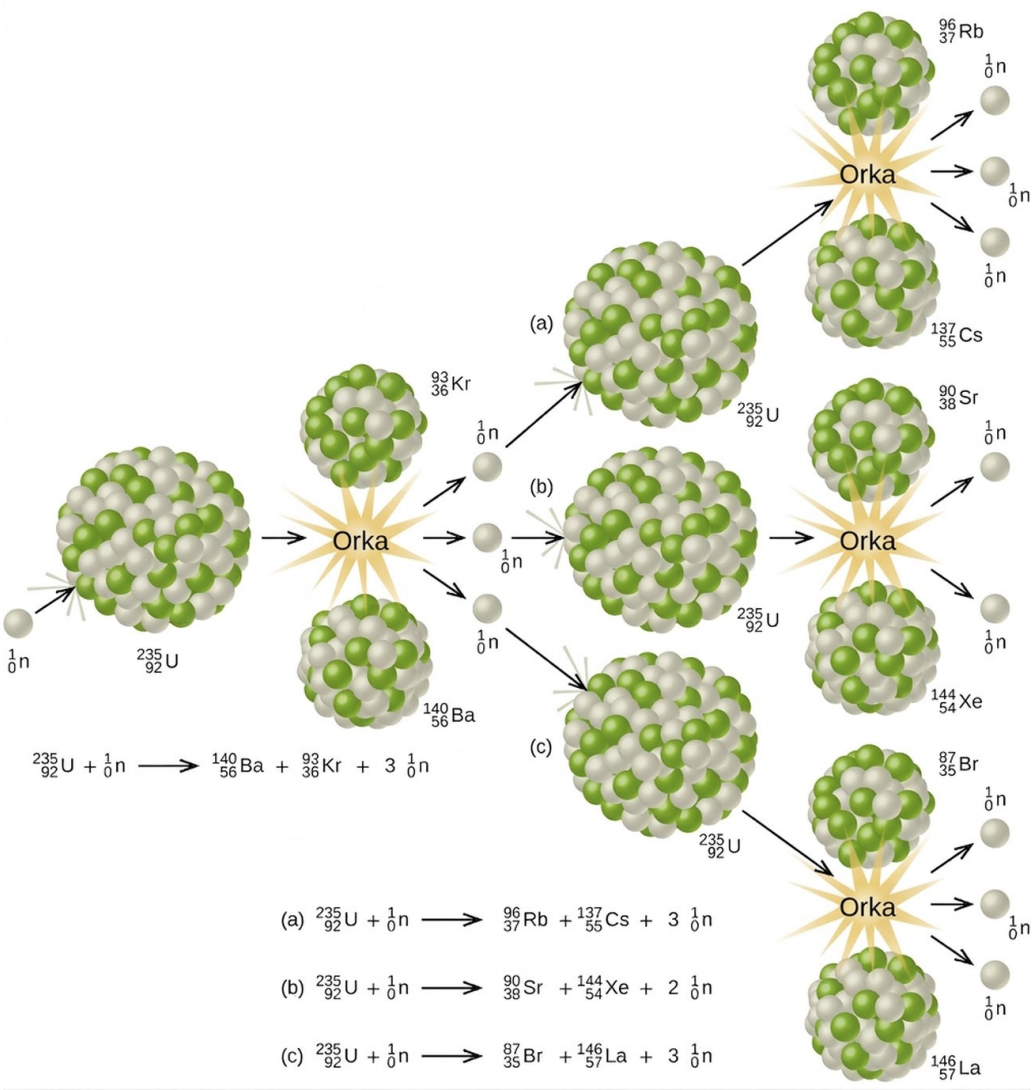
Mynd 21.15 (a) Kjarnaklofnun U-235 myndar margvísleg klofningsmyndefni. (b) Stærri klofningsmyndefni U-235 eru venjulega ein samsæta með massatölu um 85-105 og önnur með massatölu sem er um 50% hærri, það er um 130-150.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Skoðaðu þennan tengil til að sjá hermun á kjarnaklofnun.

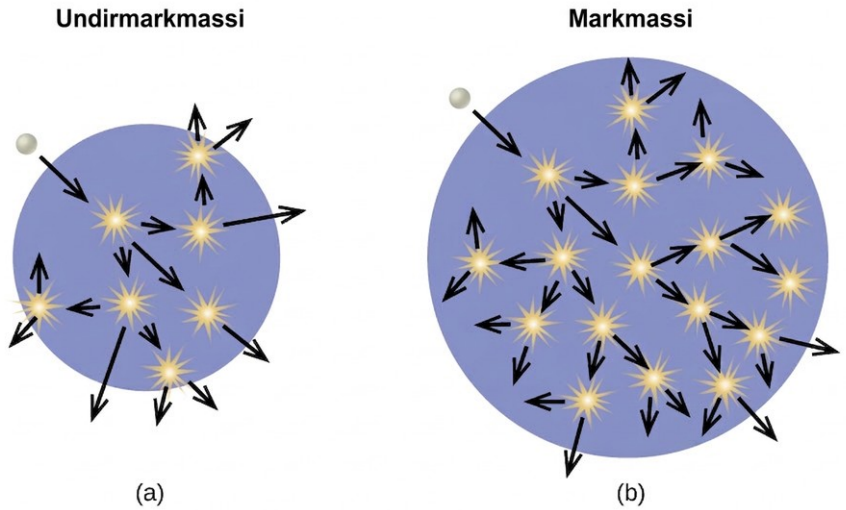
Gríðarlegt magn orku myndast við klofnun þungra frumefna. Til dæmis vega myndefnin um 0,2 grömmum minna en hvarfefnin þegar eitt mól af U-235 klofnar. Þessi „týndi“ massi breytist í mjög mikið magn orku, um $1{,}8 \times 10^{10}$ kJ á hvert mól af U-235. Kjarnaklofnunarhvörf framleiða ótrúlega mikið magn orku í samanburði við efnahvörf. Klofnun 1 kílógramms af úran-235 framleiðir til dæmis um 2,5 milljón sinnum meiri orku en fæst við bruna 1 kílógramms af kolum.×

Eins og áður hefur komið fram myndast tveir „meðalstórir“ kjarnar og tvær eða þrjár nifteindir þegar U-235 klofnar. Þessar nifteindir geta síðan valdið klofnun annarra U-235-kjarna, sem aftur gefa frá sér fleiri nifteindir sem geta valdið klofnun enn fleiri kjarna, og svo framvegis. Ef þetta gerist verður til kjarnakeðjuverkun (sjá mynd 21.16). Ef of margar nifteindir sleppa hins vegar úr efninu án þess að víxlverka við kjarna á sér engin keðjuverkun stað.



Mynd 21.16 Klofnun stórs kjarna, eins og U-235, myndar tvær eða þrjár nifteindir. Hver þeirra getur valdið klofnun annars kjarna með hvörfunum sem sýnd eru. Ef ferlið heldur áfram verður til kjarnakeðjuverkun.

Efni sem getur viðhaldið kjarnaklofnunarkeðjuverkun er sagt vera kjarnkleyft eða kleyfanlegt. (Tæknilega séð getur kjarnkleyft efni klofnað með nifteindum af hvaða orku sem er, en kleyfanlegt efni krefst háorkunifteinda.) Kjarnaklofnun verður sjálfbær þegar fjöldi nifteinda sem myndast við klofnun er jafn eða meiri en fjöldi nifteinda sem kjarnar sem klofna gleypa, að viðbættum þeim fjölda sem sleppur út í umhverfið. Það magn kleyfanlegs efnis sem getur viðhaldið sjálfbærri keðjuverkun kallast markmassi. Magn kleyfanlegs efnis sem getur ekki viðhaldið keðjuverkun kallast undirmarkmassi. Magn efnis þar sem hraði klofnunar fer vaxandi kallast yfirmarkmassi. Markmassinn er háður tegund efnisins, hreinleika þess, hitastigi, lögun sýnisins og því hvernig nifteindahvörfunum er stjórnað (mynd 21.17).

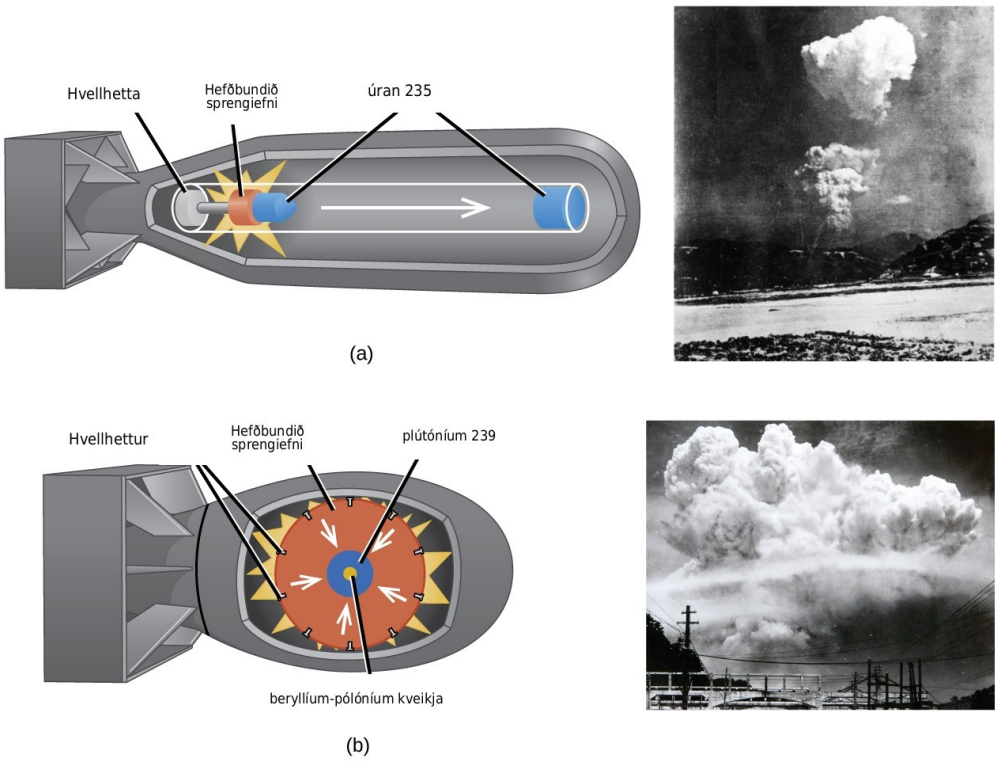


Mynd 21.17 (a) Við undirmarkmassa er kleyfanlega efnið of lítið og of margar nifteindir sleppa úr efninu, þannig að keðjuverkun á sér ekki stað. (b) Við markmassa veldur nægilegur fjöldi nifteinda í kleyfanlega efninu klofnun til að koma af stað keðjuverkun.

Kjarnorkusprengja (mynd 21.18) inniheldur nokkur pund af kleyfanlegu efni, $^{235}_{92}$U eða $^{239}_{94}$Pu, nifteindagjafa og sprengibúnað til að þjappa efninu hratt saman í lítið rúmmál. Þegar kleyfanlegt efni er í litlum bútum sleppur hátt hlutfall nifteinda út um tiltölulega stórt yfirborð og keðjuverkun á sér ekki stað. Þegar litlu bútarnir af kleyfanlegu efni eru færðir hratt saman og mynda hlut með massa yfir markmassa minnkar hlutfallslegur fjöldi nifteinda sem sleppur út, sem leiðir til keðjuverkunar og sprengingar.

$$^{235}_{92}\mathrm{U}$$

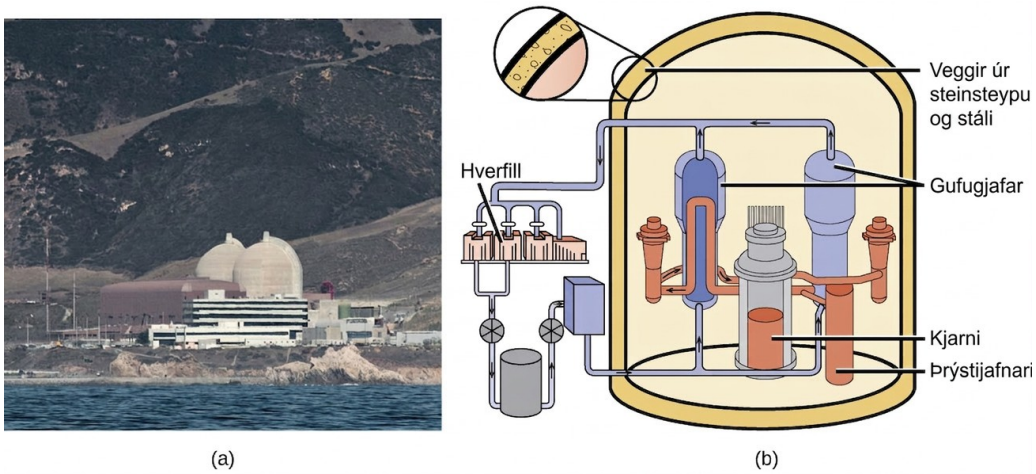
$$^{239}_{94}\mathrm{Pu}\,,$$



Mynd 21.18 (a) Kjarnaklofningssprengjan sem eyðilagði Hiroshima 6. ágúst 1945 samanstóð af tveimur undirmarkmössum af U-235. Hefðbundið sprengiefni var notað til að skjóta öðrum massanum inn í hinn og mynda yfirmarkmassa. (b) Plútonsprengjan sem eyðilagði Nagasaki 9. ágúst 1945 notaði sprengiefni til að þjappa undirmarkmassa af Pu-239 saman í yfirmarkmassa.

Kjarnaklofningsofnar

Hægt er að stjórna keðjuverkunum kleyfanlegra efna og viðhalda þeim án sprengingar í kjarnaofni (mynd 21.19). Sérhver kjarnaofn sem framleiðir orku með klofningu úrans eða plútons við nifteindaskot verður að hafa að minnsta kosti fimm íhluti: kjarnaeldsneyti úr kleyfanlegu efni, nifteindahemil, kælimiðil, stýristangir og hlífðar- og innhólfunarkerfi. Fjallað er nánar um þessa íhluti síðar í hlutanum. Ofninn virkar þannig að hann aðskilur kleyfanlega kjarnaefnið svo að markmassi geti ekki myndast og stjórnar bæði flæði og ísogi nifteinda svo hægt sé að stöðva klofningshvörfin. Í kjarnaofni sem er notaður til raforkuframleiðslu er orkan sem losnar við klofningshvörfin fönguð sem varmaorka og notuð til að sjóða vatn og framleiða gufu. Gufan snýr hverfli sem knýr rafal til raforkuframleiðslu.



Mynd 21.19 (a) Diablo Canyon-kjarnorkuverið nálægt San Luis Obispo er eina kjarnorkuverið sem nú er starfrækt í Kaliforníu. Hvolfin eru innhólfunarmannvirki kjarnaofnanna og brúna byggingin hýsir hverflana þar sem rafmagn er framleitt. (b) Vatn undir þrýstingi flytur varma frá kjarnaofninum til gufugjafa þar sem gufan knýr hverfil.

Kjarnaeldsneyti

Kjarnaeldsneyti samanstendur af kleyfanlegri samsætu, svo sem úrani-235, sem verður að vera til staðar í nægilegu magni til að viðhalda sjálfbærri keðjuverkun. Í Bandaríkjunum inniheldur úranmálmgrýti 0,05-0,3% af úranoxíðinu U_3O_8; úranið í grýtinu er um 99,3% ókleyfanlegt U-238 og aðeins 0,7% kleyfanlegt U-235. Kjarnaofnar þurfa eldsneyti með hærri styrk U-235 en finnst í náttúrunni; það er venjulega auðgað þannig að um 5% af massa úransins sé U-235. Við þennan styrk er ekki hægt að ná þeim yfirmarkmassa sem þarf til kjarnorkusprengingar. Hægt er að auðga úran með gasdreifingu (eina aðferðin sem nú er notuð í Bandaríkjunum), með gasskilvindu eða með leysiaðskilnaði.

Í gasdreifingarauðgunarstöðinni þar sem U-235-eldsneyti er útbúið fer UF_6-gas (úranhexaflúoríð) við lágan þrýsting í gegnum skiljur með götum sem eru rétt nógu stór til að UF_6 komist í gegn. Örlítið léttari $^{235}UF_6$-sameindirnar flæða í gegnum skiljurnar aðeins hraðar en þyngri $^{238}UF_6$-sameindirnar. Þetta ferli er endurtekið í hundruðum skilja og eykur smám saman styrk $^{235}UF_6$ upp í það mark sem kjarnaofninn þarfnast. Grundvöllur ferlisins, lögmál Grahams, er útskýrður í kaflanum um lofttegundir. Auðgaða UF_6-gasinu er safnað, það kælt þar til það storknar og síðan flutt í framleiðslustöð þar sem það er gert að eldsneytisknippum. Hvert eldsneytisknippi samanstendur af eldsneytisstöngum sem innihalda margar fingurbjargarstórar, keramikklæddar eldsneytistöflur úr auðguðu úrani, venjulega UO_2. Nútíma kjarnaofnar geta innihaldið allt að 10 milljónir eldsneytistaflna. Orkumagnið í hverri þessara taflna jafngildir orkunni í næstum einu tonni af kolum eða 150 gallónum af olíu.

Nifteindahemlar

Nifteindir sem verða til við kjarnahvörf hreyfast of hratt til að valda kjarnaklofnun (sjá aftur mynd 21.17). Fyrst verður að hægja á þeim svo að eldsneytið geti gleypt þær og framkallað frekari kjarnahvörf. Nifteindahemill er efni sem hægir á nifteindunum niður í hraða sem er

nægilega lítill til að valda kjarnaklofnun. Fyrstu kjarnaofnarnir notuðu mjög hreint grafít sem hemil. Nútímakjarnaofnar í Bandaríkjunum nota eingöngu þungavatn (²₁H₂O) eða léttvatn (venjulegt H₂O), en sumir kjarnaofnar í öðrum löndum nota önnur efni, svo sem koltvíoxíð, beryllín eða grafít.$\left({}^{2}_{1}\mathrm{H_2O}\right)$

Kælimiðlar kjarnaofna

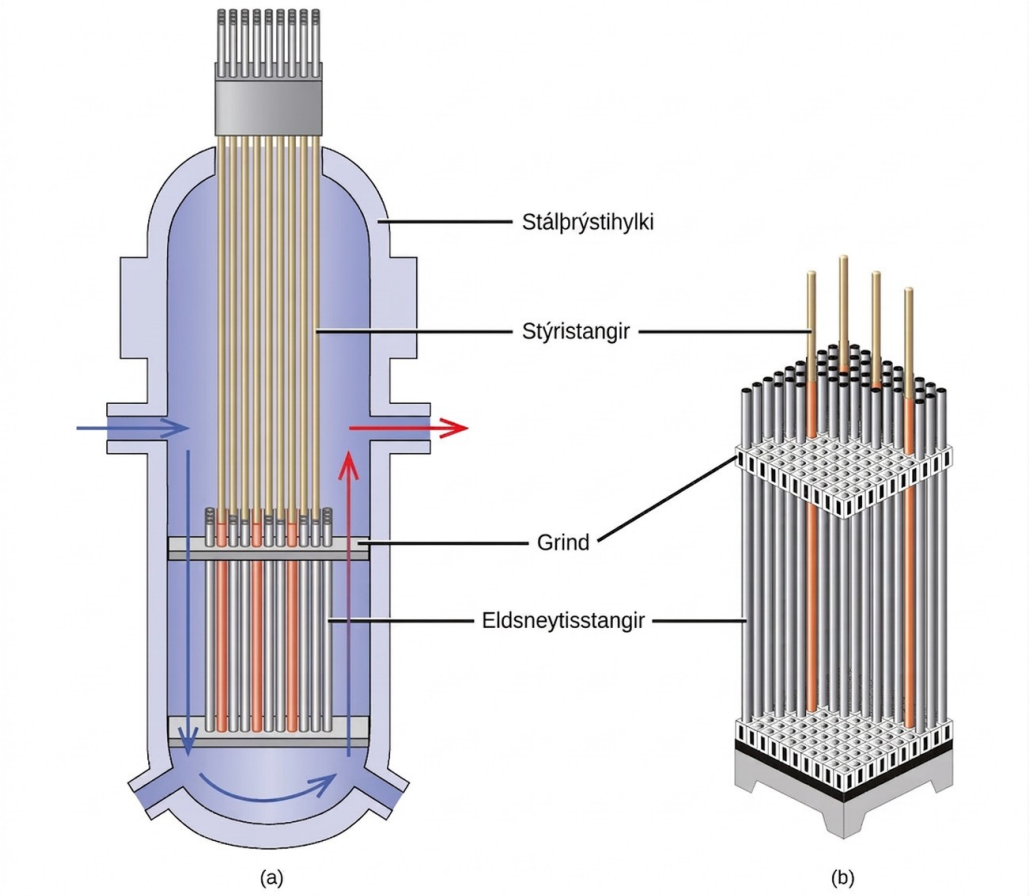
Kælimiðill kjarnaofns er notaður til að flytja varmann sem myndast við kjarnaklofnunina í ytri suðuketil og hverfil, þar sem honum er breytt í rafmagn. Oft eru notaðar tvær tengdar kælihringrásir; það dregur úr flutningi geislavirkni frá ofninum yfir í aðalkælihringrásina. Öll kjarnorkuver í Bandaríkjunum nota vatn sem kælimiðil. Aðrir kælimiðlar eru meðal annars bráðið natrín, blý, blý-bismútblanda eða bráðin sölt.

Stýristangir

Kjarnaofnar nota stýristangir (mynd 21.20) til að stjórna klofningshraða kjarnaeldsneytisins með því að stilla fjölda hægra nifteinda og halda hraða keðjuverkunarinnar á öruggu stigi. Stýristangir eru gerðar úr bór, kadmín, hafnín eða öðrum frumefnum sem geta gleypt nifteindir. Bór-10 gleypir til dæmis nifteindir í hvarfi sem myndar litín-7 og alfaeindir:

$$ {}^{10}_{5}\mathrm{B} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow {}^{7}_{3}\mathrm{Li} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} $$

Þegar stýristöngum er rennt inn í eldsneytiseininguna í ofnhjartanu gleypa þær stærra hlutfall af hægu nifteindunum. Þannig hægist á kjarnaklofnuninni og orkuframleiðslan minnkar. Ef stýristangirnar eru hins vegar dregnar út gleypast færri nifteindir og þá eykst hraði kjarnaklofnunar og orkuframleiðslu. Í neyðartilvikum er hægt að stöðva keðjuverkunina með því að renna öllum stýristöngunum að fullu inn í ofnhjartað milli eldsneytisstanganna.



Mynd 21.20 Ofnhjartað sem sýnt er í (a) inniheldur eldsneytis- og stýristangasamstæðuna sem sýnd er í (b). (heimild: breytt verk eftir E. Generalic, http://glossary.periodni.com/glossary.php?en=control+rod)

Hlífðar- og innhólfunarkerfi

Meðan kjarnaofn er í gangi framleiðir hann nifteindir og aðra geislun. Jafnvel þegar slökkt er á honum eru hrörnunarafurðirnar geislavirkar. Að auki er ofn í rekstri mjög heitur og mikill þrýstingur myndast vegna hringrásar vatns eða annars kælimiðils í gegnum hann. Því verður kjarnaofn að þola háan hita og þrýsting og vernda starfsfólk fyrir geislun. Kjarnaofnar eru búnir hlífðar- og innhólfunarkerfi sem samanstendur af þremur hlutum:

1. Ofnhylkið, stálskel sem er 3–20 sentímetra þykk og gleypir, ásamt hemilinum, stóran hluta þeirrar geislunar sem ofninn framleiðir
2. Aðalhlíf úr 1–3 metra þykkri háþéttnisteypu
3. Starfsmannahlíf úr léttari efnum sem verndar stjórnendur fyrir γ-geislum og röntgengeislum

Að auki eru kjarnaofnar oft huldir stál- eða steypuhvelfingu sem er hönnuð til að halda inni öllum geislavirkum efnum sem gætu losnað við slys í ofninum.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Smelltu hér til að horfa á 3 mínútna myndband frá Nuclear Energy Institute um hvernig kjarnaofnar virka.

Kjarnorkuver eru hönnuð þannig að þau geta ekki myndað yfirmarkmassa af kleyfanlegu efni og geta því ekki valdið kjarnorkusprengingu. En eins og sagan hefur sýnt geta bilanir í kerfum og öryggisbúnaði valdið skelfilegum slysum, þar á meðal efnafræðilegum sprengingum og bráðnun ofnhjarta (skemmdum á ofnhjartanu vegna ofhitnunar). Í eftirfarandi innskoti, Efnafræði í daglegu lífi, eru þrjú alræmd bráðnunarslys skoðuð.

EFNAFRÆÐI Í DAGLEGU LÍFI

Nuclear Accidents

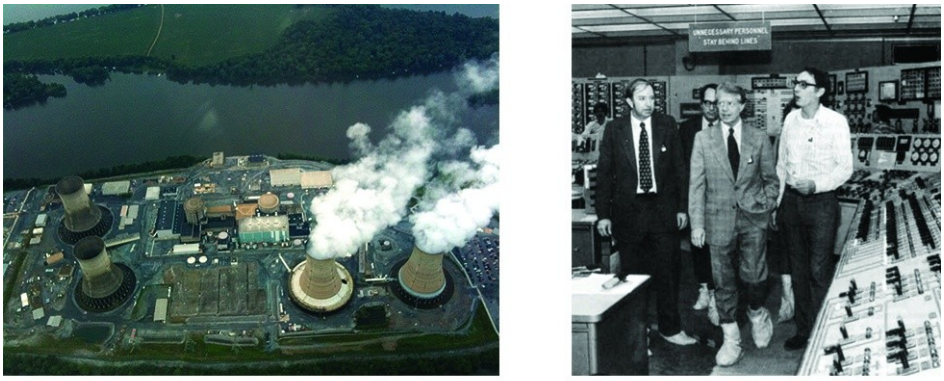
Mikilvægi kælingar og innhólfunar sést vel á þremur stórum slysum sem urðu í kjarnaofnum í kjarnorkuverum í Bandaríkjunum (Three Mile Island), fyrrum Sovétríkjunum (Tsjernobyl) og Japan (Fukushima).

Í mars 1979 bilaði kælikerfi ofns númer 2 í Three Mile Island-kjarnorkuverinu í Pennsylvaníu og kælivatnið lak úr ofninum á gólf innhólfunarbyggingarinnar. Eftir að dælurnar stöðvuðust ofhitnaði ofninn vegna mikils hrörnunarvarma fyrstu dagana eftir að slökkt var á honum. Hitastig ofnhjartans fór upp í að minnsta kosti 2200 °C og efri hluti þess byrjaði að bráðna. Að auki byrjaði sirkonblendisklæðning eldsneytisstanganna að hvarfast við gufu og myndaði vetni:

$$\mathrm{Zr}(s) + 2\mathrm{H_2O}(g) \rightarrow \mathrm{ZrO_2}(s) + 2\mathrm{H_2}(g)$$

Vetnið safnaðist upp í innhólfunarbyggingunni og óttast var að sprengihætta væri af blöndu vetnis og lofts í byggingunni. Því var vetnisgasi og geislavirkum lofttegundum, aðallega kryptoni og xenoni, hleypt út úr byggingunni. Innan viku var hringrás kælivatns komin á aftur og ofnhjartað tók að kólna. Verinu var lokað í tæp 10 ár á meðan hreinsun stóð yfir.

Þótt æskilegt sé að engin losun geislavirkra efna eigi sér stað er losun geislavirks kryptons og xenons, eins og gerðist í Three Mile Island-verinu, með því skársta sem getur gerst. Þessar lofttegundir dreifast auðveldlega í andrúmsloftinu og mynda því ekki mjög geislavirk svæði. Þar að auki eru þær eðalgös og safnast ekki upp í plöntum eða dýrum í fæðukeðjunni. Nánast ekkert af þungu frumefnunum úr ofnhjartanu slapp út í umhverfið og engin þörf var á hreinsun utan innhólfunarbyggingarinnar (mynd 21.21).



(a) (b)

Mynd 21.21 (a) Á þessari ljósmynd frá 2010 af Three Mile Island sjást leifar skemmda kjarnaofnsins í einingu 2 til vinstri, en aðskilinn kjarnaofn í einingu 1, sem varð ekki fyrir slysinu, framleiðir enn rafmagn (til hægri). (b) Jimmy Carter forseti heimsótti stjórnherbergi einingar 2 nokkrum dögum eftir slysið árið 1979.

Annað stórt kjarnorkuslys varð í apríl 1986 í Tsjernobyl-kjarnorkuverinu í Úkraínu, sem þá tilheyrði enn Sovétríkjunum. Við keyrslu á lágu afli í óheimilli tilraun, þar sem slökkt hafði verið á sumum öryggiskerfum, varð einn kjarnaofn versins óstöðugur. Keðjuverkunin varð stjórnlaus og jókst langt umfram það sem ofninn var hannaður fyrir. Gufuþrýstingurinn í ofninum varð 100 til 500 sinnum meiri en þrýstingurinn við fullt afl og sprengdi ofninn. Þar sem ofninn var ekki lokaður inni í innhólfunarbyggingu þeyttist mikið magn geislavirkra efna út. Auk þess losnuðu fleiri klofningsafurðir þegar grafíthemillinn (kolefni) í ofnhjartanu kviknaði og brann. Eldurinn var slökktur, en yfir 200 starfsmenn versins og slökkviliðsmenn fengu bráða geislaveiki og að minnsta kosti 32 létust fljótlega af völdum geislunarinnar. Talið er að um 4000 dauðsföll til viðbótar muni verða meðal björgunarfólks og fyrrum íbúa Tsjernobyl vegna krabbameins og hvítblæðis af völdum geislunar. Ofninn hefur síðan verið hjúpaður stáli og steypu, í mannvirki sem nú er farið að láta á sjá og kallast steinkistan. Næstum 30 árum síðar eru enn mikil geislunarvandamál á svæðinu og Tsjernobyl er að mestu leyti auðn.

Árið 2011 skemmdist Fukushima Daiichi-kjarnorkuverið í Japan illa í jarðskjálfta af stærðinni 9,0 og flóðbylgjunni sem fylgdi í kjölfarið. Þrír kjarnaofnar sem voru í gangi á þeim tíma slökktu sjálfkrafa á sér og vararafstöðvar fóru í gang til að knýja rafeindabúnað og kælikerfi. Flóðbylgjan flæddi þó fljótt yfir vararafstöðvarnar og tók rafmagn af dælunum sem sáu um hringrás kælivatns í gegnum ofnana. Mjög heit gufa í ofnunum hvarfaðist við sirkonblöndu og myndaði vetnisgas. Gasið slapp út í innhólfunarbygginguna og blanda vetnis og lofts sprakk. Geislavirk efni losnuðu úr innhólfunarhylkjunum vegna vísvitandi útloftunar til að minnka vetnisþrýsting, vísvitandi losunar kælivatns í sjóinn og slysa eða stjórnlausra atburða.

Rýmingarsvæði umhverfis skemmda verið náði meira en 12,4 mílur frá því og áætlað er að 200.000 manns hafi verið fluttir af svæðinu. Öllum 48 kjarnorkuverum Japans var síðar lokað og voru þau enn lokuð í desember 2014. Frá slysinu hefur almenningsálit breyst úr því að vera að mestu fylgjandi aukinni notkun kjarnorkuvera í að vera að mestu andvígt henni, og endurræsing kjarnorkuáætlunar Japans er enn í biðstöðu (mynd 21.22).



(a) (b)

Mynd 21.22 (a) Eftir slysið þurfti að fjarlægja mengaðan úrgang og (b) rýmingarsvæði var sett upp umhverfis orkuverið á svæðum sem urðu fyrir miklu geislavirku niðurfalli. (mynd a: breytt verk eftir „Live Action Hero“/Flickr)

Orkan sem framleidd er í kjarnaofni sem knúinn er auðguðu úrani stafar af klofningu úrans og einnig af klofningu plútons sem myndast við rekstur ofnsins. Eins og áður hefur komið fram myndast plútonið þegar nifteindir sameinast úrani í eldsneytinu. Í öllum kjarnaofnum breytist aðeins um 0,1% af massa eldsneytisins í orku. Hin 99,9% verða eftir í eldsneytisstöngunum sem klofningsafurðir og ónotað eldsneyti. Allar klofningsafurðirnar gleypa nifteindir og eftir nokkra mánuði eða allt upp í nokkur ár, eftir gerð ofnsins, þarf að fjarlægja þær með því að skipta um eldsneytisstangir. Annars myndi styrkur þessara klofningsafurða aukast og þær gleypa fleiri nifteindir þar til ofninn gæti ekki lengur starfað.

Notaðar eldsneytisstangir innihalda margvíslegar afurðir: óstöðuga kjarna með sætistölu frá 25 til 60, nokkur handanúraníumefni, þar á meðal plúton og ameríkín, og úransamsætur sem ekki hafa hvarfast. Óstöðugu kjarnarnir og handanúraníumsamsæturnar gera notaða eldsneytið hættulega geislavirkt. Langlífu samsæturnar þurfa þúsundir ára til að hrörna niður í öruggt geislunarstig. Framtíð kjarnaofna sem mikilvægrar orkugjafar í Bandaríkjunum veltur líklega á því hvort hægt verði að þróa pólitískt og vísindalega viðunandi aðferð til að vinna og geyma innihald notaðra eldsneytisstanga.

TENGILL Á NÁMSEFNI

Kynntu þér upplýsingarnar á þessum tengli til að læra um aðferðir við meðhöndlun kjarnorkuúrgangs.

Kjarnasamruni og samrunaofnar

Ferlinu þar sem mjög léttum kjörnum er breytt í þyngri kjarna fylgir einnig umbreyting massa í mikið magn orku; ferlið kallast kjarnasamruni. Helsta orkulind sólarinnar er nettósamrunahvarf þar sem fjórir vetniskjarnar renna saman og mynda einn helínkjarna og tvær jáeindir. Þetta er nettóhvarf í mun flóknari atburðarás:

$$4\,{}^{1}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He} + 2\,{}^{0}_{+1}\mathrm{e}^{+}$$

Helínkjarni hefur massa sem er 0,7% minni en massi fjögurra vetniskjarna. Þessi tapaði massi breytist í orku við samrunann. Hvarfið framleiðir um $3{,}6 \times 10^{11}$ kJ af orku á hvert mól

af $^{4}_{2}$He sem myndast. Þetta er nokkru meira en sú orka sem losnar við kjarnaklofnun eins móls af U-235 ($1{,}8 \times 10^{10}$ kJ) og yfir 3 milljón sinnum meiri en orkan sem losnar við efnafræðilegan bruna eins móls af oktani (5471 kJ).

×

$$^{4}_{2}\mathrm{He}$$

×

Sýnt hefur verið fram á að kjarnar þungu samsætna vetnis, tvívetniskjarni (deuteron), $^{2}_{1}$H, og þrívetniskjarni (triton), $^{3}_{1}$H, gangast undir samruna við gríðarlega háan hita (heitan samruna). Þeir mynda helínkjarna og nifteind:

$$^{2}_{1}\mathrm{H}$$

$$^{3}_{1}\mathrm{H},$$

$$^{2}_{1}\mathrm{H} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{1}_{0}\mathrm{n}$$

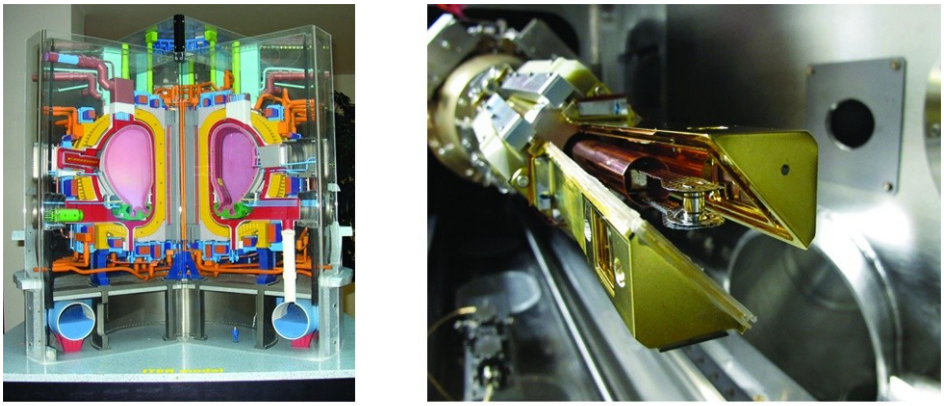
Þessi breyting á sér stað með massatapi sem nemur 0,0188 amu, sem samsvarar losun $1{,}69 \times 10^{9}$ kílójúla á hvert mól af $^{4}_{2}$He sem myndast. Gríðarhár hiti er nauðsynlegur til að veita kjörnunum nægilega hreyfiorku til að yfirvinna mjög sterka hrindikrafta sem stafa af jákvæðum hleðslum kjarnanna, svo þeir geti rekist saman.

×

$$^{4}_{2}\mathrm{He}$$

Gagnleg samrunahvörf krefjast mjög hás hitastigs til að hefjast, um 15.000.000 K eða meira. Við þetta hitastig klofna allar sameindir í atóm og atómin jónast og mynda plasma. Þessar aðstæður eru á gríðarlega mörgum stöðum í alheiminum; stjörnur fá orku sína frá samruna. Menn hafa þegar fundið út hvernig á að framkalla nægilega háan hita til að ná fram samruna í stórum stíl í kjarnavopnum. Kjarnavopn eins og vetnissprengja inniheldur kjarnaklofnunarsprengju sem gefur frá sér næga orku við sprengingu til að framkalla þann gríðarháa hita sem þarf til að samruni geti átt sér stað.

Önnur og mun gagnlegri leið til að framkalla samrunahvörf er í samrunaofni, kjarnaofni þar sem samrunahvörfum léttra kjarna er stjórnað. Þar sem engin föst efni eru stöðug við svo háan hita geta vélræn tæki ekki haldið inni plasmanu þar sem samrunahvörfin eiga sér stað. Tvær aðferðir til að halda plasma við þann eðlismassa og það hitastig sem þarf fyrir samrunahvarf eru nú í brennidepli mikilla rannsókna: innilokun með segulsviði og innilokun með hnitmiðuðum leysigeislum (mynd 21.23). Fjöldi stórra verkefna vinnur að einu stærsta markmiði vísindanna: að fá vetniseldsneyti til að kvikna og framleiða meiri orku en þarf til að ná þeim gríðarlega háa hita og þrýstingi sem samruni krefst. Þegar þetta er skrifað eru engir sjálfbærir samrunaofnar starfandi í heiminum, þótt smærri stýrð samrunahvörf hafi verið keyrð í mjög stuttan tíma.



(a) (b)

Mynd 21.23 (a) Þetta líkan er af ITER-samrunaofninum (International Thermonuclear Experimental Reactor). ITER er nú í byggingu í Suður-Frakklandi og áætlað er að honum verði lokið árið 2027. Hann verður stærsti tilraunasamrunaofn heims af tokamak-gerð og markmiðið er að ná fram viðvarandi orkuframleiðslu í stórum stíl. (b) Árið 2012 framleiddi National Ignition Facility við Lawrence Livermore National Laboratory í stutta stund yfir 500.000.000.000 vött (500 teravött, eða 500 TW) af hámarksafli og skilaði 1.850.000 júlum (1,85 MJ) af orku. Þetta var mesta leysiorka sem framleidd hafði verið og 1000 sinnum meiri en öll Bandaríkin nota á hverju augnabliki. Þótt það stæði aðeins yfir í nokkra milljarðasta hluta úr sekúndu náðu 192 leysarnir þeim skilyrðum sem þarf til að kveikja kjarnasamruna. Myndin sýnir skotmarkið fyrir leysiskotið. (mynd a: breytt verk eftir Stephan Mosel)

21.5 Notkun geislasamsætna

NÁMSMARKMIÐ

Að þessum hluta loknum getur þú:

- telja upp algeng notkunarsvið geislavirkra samsætna

Geislavirkar samsætur hafa sömu efnafræðilegu eiginleika og stöðugar samsætur sama frumefnis, en þær gefa frá sér geislun sem hægt er að nema. Ef einu eða fleiri atómum í efnasambandi er skipt út fyrir geislasamsætur er hægt að rekja þau með því að fylgjast með geisluninni sem þau gefa frá sér. Slíkt efnasamband kallast geislavirkt ferilefni (eða geislavirkt merki). Geislasamsætur eru notaðar til að fylgja ferli lífefnafræðilegra efnahvarfa eða til að ákvarða hvernig efni dreifist um lífveru. Geislavirk ferilefni eru einnig notuð víða í læknisfræði, bæði við sjúkdómsgreiningu og meðferð. Þau eru notuð til að mæla slit í vélum, greina jarðmyndanir umhverfis olíulindir og margt fleira.

Geislaónæmismælingar (RIA) byggjast til dæmis á geislasamsætum til að greina hvort tilteknir mótefnavakar eru til staðar og/eða í hvaða styrk. Aðferðin var þróuð af Rosalyn Sussman Yalow og Solomon Berson á sjötta áratugnum og er þekkt fyrir mjög mikið næmi, það er að hún getur greint og mælt afar lítið magn efnis. Áður en hún kom fram byggðust flestar sambærilegar greiningar á nægilega miklu magni til að gefa sýnilega niðurstöðu. RIA olli straumhvörfum og víkkaði út heilar fræðigreinar, einkum innkirtlafræði, og er algeng í fíkniefnagreiningum, skimun í blóðbönkum, snemmleit að krabbameini, hormónamælingum

og ofnæmisgreiningu. Fyrir mikilvægt framlag sitt til læknisfræði hlaut Yalow Nóbelsverðlaun og varð önnur konan sem hlaut verðlaunin í læknisfræði.

Geislasamsætur hafa valdið straumhvörfum í læknisfræði (sjá viðauka M), þar sem þær eru mikið notaðar. Árlega eru gerðar yfir 10 milljónir kjarnalæknisfræðilegra aðgerða og meira en 100 milljónir kjarnalæknisfræðilegra rannsókna í Bandaríkjunum. Fjögur dæmigerð dæmi um geislavirk ferilefni sem notuð eru í læknisfræði eru teknetín-99 ($^{99}_{43}\mathrm{Tc}$), þallín-201 ($^{201}_{81}\mathrm{Tl}$), joð-131 ($^{131}_{53}\mathrm{I}$) og natrín-24 ($^{24}_{11}\mathrm{Na}$). Skemmdir vefir í hjarta, lifur og lungum taka frekar upp tiltekin teknetín-99-efnasambönd. Eftir að efninu er sprautað inn er hægt að ákvarða staðsetningu teknetínefnasambandsins, og þar með skemmda vefsins, með því að nema γ-geislana sem Tc-99-samsætan gefur frá sér. Þallín-201 (mynd 21.24) safnast fyrir í heilbrigðum hjartavef, þannig að samsæturnar tvær, Tc-99 og Tl-201, eru notaðar saman til að rannsaka hjartavef. Joð-131 safnast fyrir í skjaldkirtli, lifur og sumum hlutum heilans. Því er hægt að nota það til að fylgjast með skjaldkirtilsstækkun og meðhöndla skjaldkirtilssjúkdóma, svo sem Graves-sjúkdóm, auk æxla í lifur og heila. Saltlausnum sem innihalda natrín-24-efnasambönd er sprautað í blóðrásina til að hjálpa við að staðsetja hindranir í blóðflæði.

$$\left(^{99}_{43}\mathrm{Tc}\right)$$

$$\left(^{201}_{81}\mathrm{Tl}\right)$$

$$\left(^{131}_{53}\mathrm{I}\right)$$

$$\left(^{24}_{11}\mathrm{Na}\right)$$

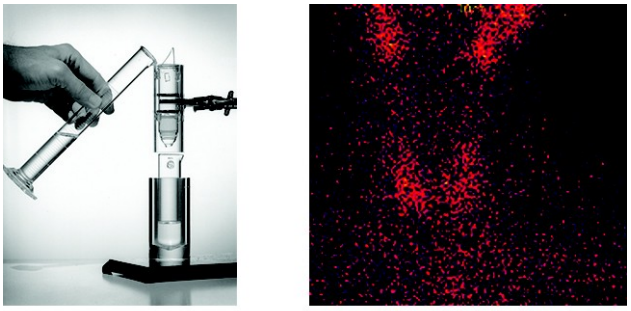


Mynd 21.24 Gjöf þallíns-201 til sjúklings og álagspróf í kjölfarið gera heilbrigðisstarfsfólki kleift að meta hjartastarfsemi og blóðflæði sjónrænt. (mynd: breytt verk eftir „Blue0ctane“/Wikimedia Commons)

Geislasamsætur sem notaðar eru í læknisfræði hafa yfirleitt stuttan helmingunartíma. Hin mjög algenga Tc-99m hefur til dæmis helmingunartímann 6,01 klukkustund. Því er í raun ómögulegt að geyma Tc-99m og flutningur þess er óhóflega dýr, svo það er framleitt á staðnum. Sjúkrahús og aðrar heilbrigðisstofnanir nota Mo-99, sem er aðallega unnið úr klofningsmyndefnum U-235, til að framleiða Tc-99. Mo-99 gengst undir β-hrörnun með helmingunartímann 66 klukkustundir og Tc-99 er síðan einangrað efnafræðilega (mynd 21.25). Móðurkjarntegundin Mo-99 er hluti af mólýbdatjóninni MoO_4^{2-}; þegar hún hrörnar myndar hún perteknetatjónina TcO_4^-. Þessar tvær vatnsleysanlegu jónir eru aðskildar með súluskiljun: mólýbdatjónin með hærri hleðslu ásogast á súrálið í súlunni en perteknetatjónin með lægri hleðslu fer í gegnum súluna í lausninni. Nokkur míkrógrömm af Mo-99 geta myndað nóg Tc-99 til að framkvæma allt að 10.000 rannsóknir.

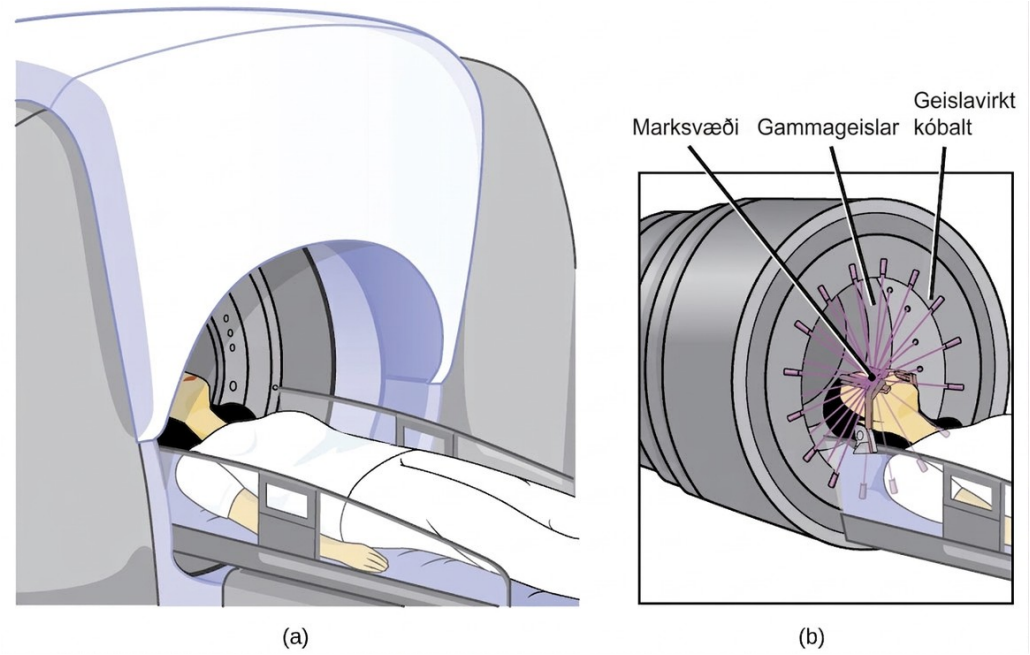
$$MoO_4^{2-};$$

$$TcO_4^-.$$



Mynd 21.25 (a) Fyrsti Tc-99m-rafallinn (um 1958) er notaður til að aðskilja Tc-99 frá Mo-99. Efnið helst í stoðefninu í súlunni en hitt fer í gegn og er safnað. (b) Tc-99 var notað í þessari skönnun á hálsi sjúklings með Graves-sjúkdóm. Skönnunin sýnir staðsetningu mikils styrks Tc-99. (mynd a: breytt verk frá Department of Energy; mynd b: breytt verk eftir „MBq“/Wikimedia Commons) MoO_4^{2-} TcO_4^-

Einnig er hægt að nota geislasamsætur til meðferðar, þá venjulega í stærri skömmtum en þegar þær eru notaðar sem ferilefni. Geislameðferð felst í notkun orkuríkrar geislunar til að skemma DNA krabbameinsfrumna, sem drepur þær eða kemur í veg fyrir að þær skipti sér (mynd 21.26). Krabbameinssjúklingur getur fengið ytri geislameðferð frá vél utan líkamans eða innri geislameðferð (nærgeislun) frá geislavirku efni sem hefur verið komið fyrir í líkamanum. Athugið að krabbameinslyfjameðferð líkist innri geislameðferð að því leyti að meðferðarefninu er sprautað í líkamann, en er frábrugðin henni að því leyti að hún notar efnafræðileg efni frekar en geislavirk efni til að drepa krabbameinsfrumurnar.

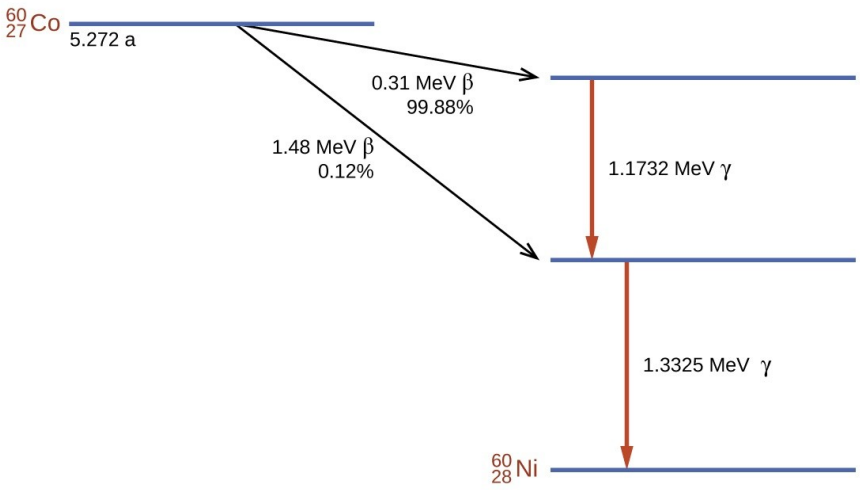


Mynd 21.26 Teikningin í (a) sýnir kóbalt-60-vél sem notuð er við krabbameinsmeðferð. Skýringarmyndin í (b) sýnir hvernig geislahöfuð Co-60-vélarinnar sveiflast í boga, beinir geislun að marksvæðinu (æxlinu) og lágmarkar geislun sem fer um nærliggjandi svæði.

Kóbalt-60 er tilbúin geislasamsæta sem verður til við nifteindavirkjun Co-59. Hún gengst síðan undir β-hrörnun og myndar Ni-60 ásamt því að gefa frá sér γ-geislun. Heildarferlið er:

$$^{59}_{27}\mathrm{Co} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow {}^{60}_{27}\mathrm{Co} \rightarrow {}^{60}_{28}\mathrm{Ni} + {}^{0}_{-1}\beta + 2\,{}^{0}_{0}\gamma$$

Heildarhrörnunarferlið er sýnt myndrænt á mynd 21.27.



Mynd 21.27 Co-60 gengst undir röð geislavirkra hrörnunarferla. γ-geislunin er notuð til geislameðferðar.

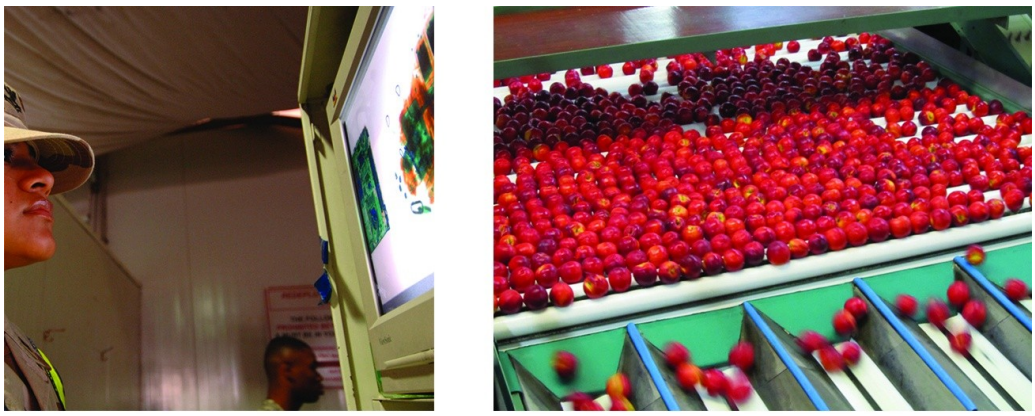
Geislasamsætur eru notaðar á fjölbreyttan hátt til að rannsaka hvarfganga efnahvarfa í plöntum og dýrum. Þar má nefna merkingu áburðar í rannsóknum á upptöku næringarefna hjá plöntum og vexti uppskeru, rannsóknir á meltingar- og mjólkurmyndunarferlum hjá kúm og rannsóknir á vexti og efnaskiptum dýra og plantna.

Til dæmis var geislasamsætan C-14 notuð til að skýra nánar hvernig ljóstillífun á sér stað. Heildarefnahvarfið er:

$$6\mathrm{CO_2}(g) + 6\mathrm{H_2O}(l) \rightarrow \mathrm{C_6H_{12}O_6}(s) + 6\mathrm{O_2}(g),$$

Ferlið er þó mun flóknara og fer fram í röð skrefa þar sem ýmis lífræn efnasambönd myndast. Í rannsóknum á ferli þessa hvarfs voru plöntur látnar taka upp CO_2 sem innihélt háan styrk af $^{14}_{6}C$. Með reglulegu millibili voru plönturnar greindar til að ákvarða hvaða lífrænu efnasambönd innihéldu kolefni-14 og hversu mikið var af hverju efnasambandi. Út frá tímaröðinni þar sem efnasamböndin birtust og magni hvers þeirra á tilteknum tímabilum lærðu vísindamenn meira um ferli hvarfsins. $^{14}_{6}\mathrm{C}$

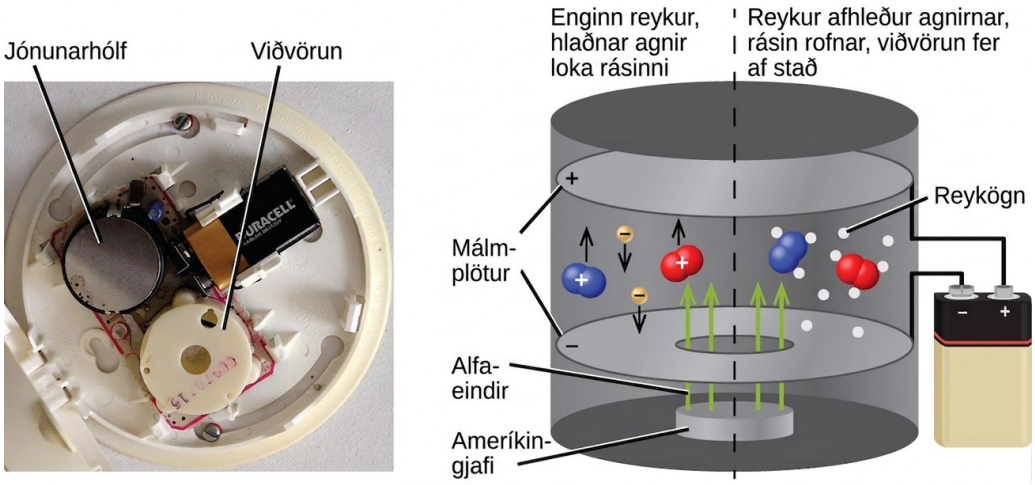
Hagnýt notkun geislavirkra efna í atvinnulífi er jafn fjölbreytt (mynd 21.28). Hún felur meðal annars í sér að ákvarða þykkt filma og þunnra málmplatna með því að nýta gegnumsmýgingargetu ýmissa tegunda geislunar. Hægt er að finna galla í málmum sem notaðir eru í burðarvirki með orkuríkum gammageislum frá kóbalti-60, á svipaðan hátt og röntgengeislar eru notaðir til að rannsaka mannslíkamann. Í einni gerð meindýravarna er flugum haldið niðri með því að gera karlflugur ófrjóar með γ-geislun, svo kvenflugur sem makast við þær eignist ekki afkvæmi. Mörg matvæli eru varðveitt með geislun sem drepur örverur sem valda skemmdum.



(a) (b)

Mynd 21.28 Algeng hagnýt notkun geislunar er meðal annars (a) röntgenskoðun farangurs á flugvelli og (b) varðveisla matvæla. (mynd a: breytt verk frá sjóher Bandaríkjanna; mynd b: breytt verk frá landbúnaðarráðuneyti Bandaríkjanna)

Ameríkín-241, α-geislagjafi með 458 ára helmingunartíma, er notað í örlitlu magni í reykskynjurum sem byggjast á jónun (mynd 21.29). α-geislunin frá Am-241 jónar loftið milli tveggja rafskautsplatna í jónunarhólfinu. Rafhlaða gefur spennu sem veldur hreyfingu jónanna og skapar þannig lítinn rafstraum. Þegar reykur kemur inn í hólfið hindrast hreyfing jónanna og leiðni loftsins minnkar. Þetta veldur greinilegu falli í straumnum og setur viðvörun af stað.



Mynd 21.29 Inni í reykskynjara gefur Am-241 frá sér α-eindir sem jóna loftið og skapa lítinn rafstraum. Í eldsvoða hindra reykagnir flæði jóna, sem dregur úr straumnum og setur viðvörun af stað. (mynd a: breytt verk eftir „Muffet"/Wikimedia Commons)

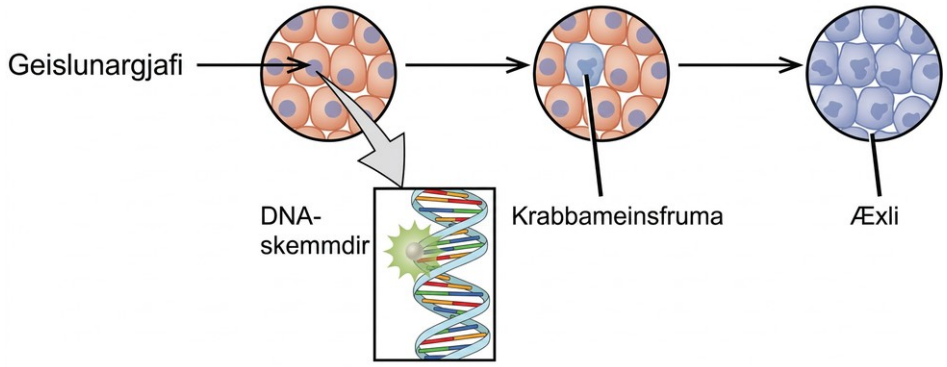
21.6 Líffræðileg áhrif geislunar

NÁMSMARKMIÐ

Að loknum þessum kafla munt þú geta:

- lýst líffræðilegum áhrifum jónandi geislunar
- skilgreint einingar sem notaðar eru til að mæla geislaálag
- útskýrt virkni algengra tækja til að greina geislavirkni
- nefnt algengar uppsprettur geislaálags í Bandaríkjunum

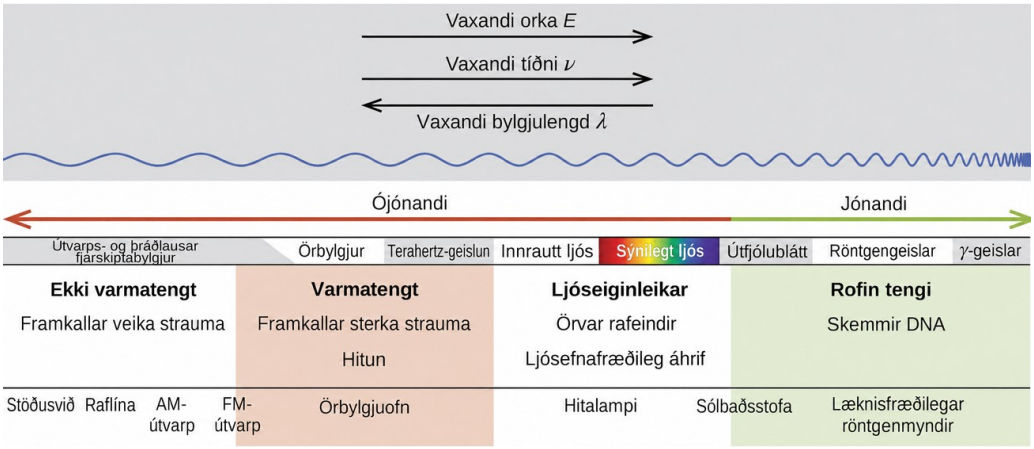
Aukin notkun geislasamsætna hefur aukið áhyggjur af áhrifum þeirra á líffræðileg kerfi, til dæmis mannslíkamann. Allar geislavirkar kjarntegundir gefa frá sér orkuríkar agnir eða rafsegulbylgjur. Þegar þessi geislun lendir á lifandi frumum getur hún hitað þær, rofið efnatengi eða jónað sameindir. Alvarlegustu líffræðilegu skemmdirnar verða þegar geislunin sundrar sameindum eða jónar þær. Alfa- og betaeindir sem losna við geislavirka hrörnun hafa til dæmis mun meiri orku en venjuleg efnatengi. Þegar þessar eindir rekast á efni og smjúga inn í það mynda þær jónir og sameindabrot sem eru afar hvarfgjörn. Slíkar skemmdir á lífsameindum í lífverum geta raskað eðlilegri starfsemi frumna, reynt á viðgerðarkerfi lífverunnar og hugsanlega valdið veikindum eða jafnvel dauða (mynd 21.30).



Mynd 21.30 Geislun getur skaðað líffræðileg kerfi með því að skemma DNA í frumum. Ef skemmdin er ekki lagfærð á réttan hátt geta frumurnar skipt sér stjórnlaust og valdið krabbameini.

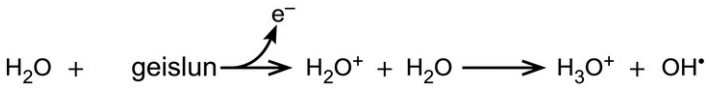
Jónandi og ójónandi geislun

Mikill munur er á umfangi líffræðilegra áhrifa ójónandi geislunar, til dæmis ljóss og örbylgna, og jónandi geislunar. Jónandi geislun er nógu orkurík til að slá rafeindir út úr sameindum, til dæmis α- og β-eindir, γ-geislar, röntgengeislar og orkurík útfjólublá geislun (mynd 21.31).

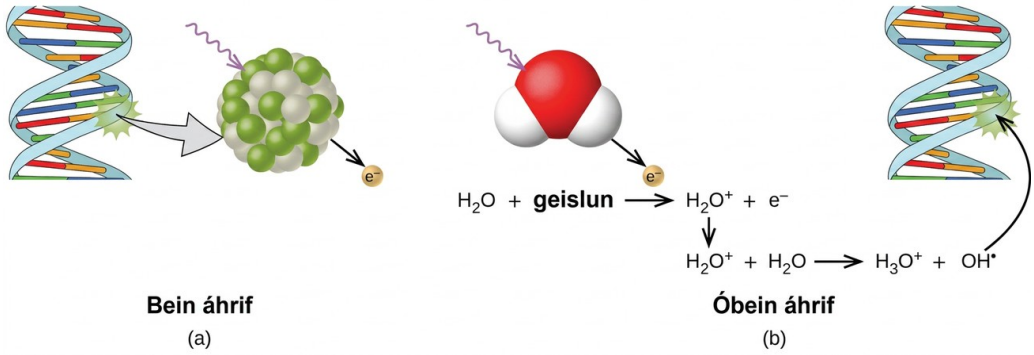


Mynd 21.31 Rafsegulgeislun með lægri tíðni og minni orku er ójónandi en rafsegulgeislun með hærri tíðni og meiri orku er jónandi.

Orka sem gleypist úr ójónandi geislun hraðar hreyfingu atóma og sameinda, sem jafngildir því að hita sýnið. Þótt líffræðileg kerfi séu viðkvæm fyrir hita, eins og við þekkjum af því að snerta heita eldavél eða eyða degi á sólarströnd, þarf mikið magn ójónandi geislunar áður en hættulegum mörkum er náð. Jónandi geislun getur hins vegar valdið mun alvarlegri skemmdum með því að rjúfa tengi eða fjarlægja rafeindir úr líffræðilegum sameindum og þannig truflað byggingu þeirra og starfsemi. Skemmdirnar geta einnig orðið óbeint, með því að jóna fyrst H_2O, algengustu sameindina í lifandi lífverum, og mynda H_2O^+-jón sem hvarfast við vatn og myndar hýdróníumjón og hýdroxýlsindurefni:



Þar sem hýdroxýlsindurefnið hefur óparaða rafeind er það mjög hvarfgjarnt. Þetta á við um öll efni með óparaðar rafeindir, sem kallast sindurefni. Hýdroxýlsindurefnið getur hvarfast við margs konar líffræðilegar sameindir, til dæmis DNA, prótín og ensím, skemmt sameindirnar og raskað lífeðlisfræðilegum ferlum. Dæmi um beinar og óbeinar skemmdir eru sýnd á mynd 21.32.

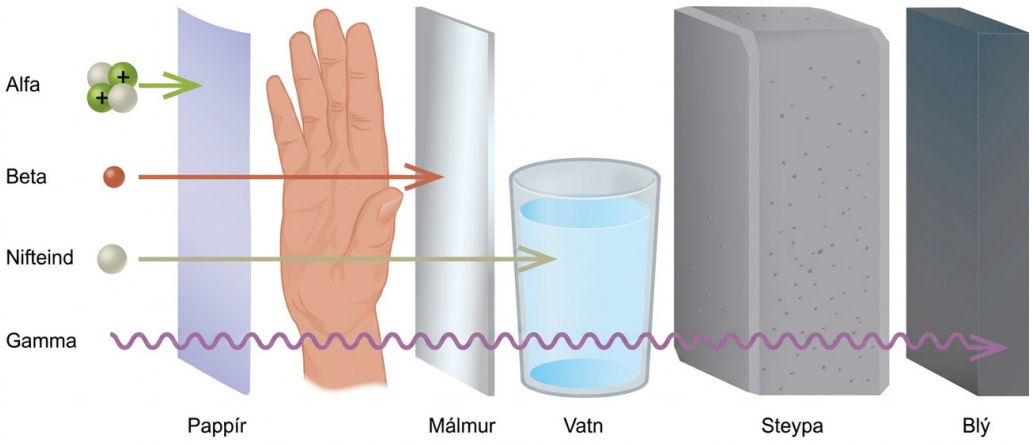


Jónandi geislun getur (a) skemmt lífsameind beint með því að jóna hana eða rjúfa tengi hennar, eða (b) myndað H_2O^+-jón sem hvarfast við H_2O og myndar hýdroxýlsindurefni sem hvarfast síðan við lífsameindina og veldur skemmdum óbeint.

Líffræðileg áhrif geislunar

Geislun getur skaðað annaðhvort líkamann sjálfan (líkamsfrumuskemmdir) eða egg- og sáðfrumur (erfðaskemmdir). Áhrifin eru mest áberandi í frumum sem fjölga sér hratt, svo sem í slímhúð maga, hársekkjum, beinmerg og fóstrum. Þess vegna finna sjúklingar í geislameðferð oft fyrir ógleði eða magakveisu, missa hár, fá beinverki og fleira, og þess vegna þarf að gæta sérstakrar varúðar við geislameðferð á meðgöngu.

Mismunandi tegundir geislunar komast misauðveldlega í gegnum efni (mynd 21.33). Mjög þunn hindrun, til dæmis eitt eða tvö pappírsblöð eða efsta lag húðfrumna, stöðvar venjulega alfaeindir. Þess vegna eru uppsprettur alfaeinda yfirleitt ekki hættulegar utan líkamans en geta verið mjög varasamar ef þær eru gleyptar eða þeim er andað að sér (sjá Efnafræði í daglegu lífi um radonálag). Betaeindir komast í gegnum hönd eða þunnt lag af efni eins og pappír eða við en stöðvast við þunnt málmlag. Gammageislun er mjög smjúgandi og kemst í gegnum þykkt lag af flestum efnum. Sum orkurík gammageislun getur farið í gegnum nokkur fet af steypu. Þétt frumefni með háa sætistölu, til dæmis blý, geta dregið verulega úr gammageislun með tiltölulega þunnu lagi og eru notuð sem geislavörn. Geta mismunandi tegunda geislunar til að valda jónun er mjög breytileg og sumar eindir hafa nánast enga tilhneigingu til að valda jónun. Alfaeindir hafa um það bil tvöfalt meiri jónunarmátt en hraðfara nifteindir, um 10 sinnum meiri en betaeindir og um 20 sinnum meiri en gammageislar og röntgengeislar.

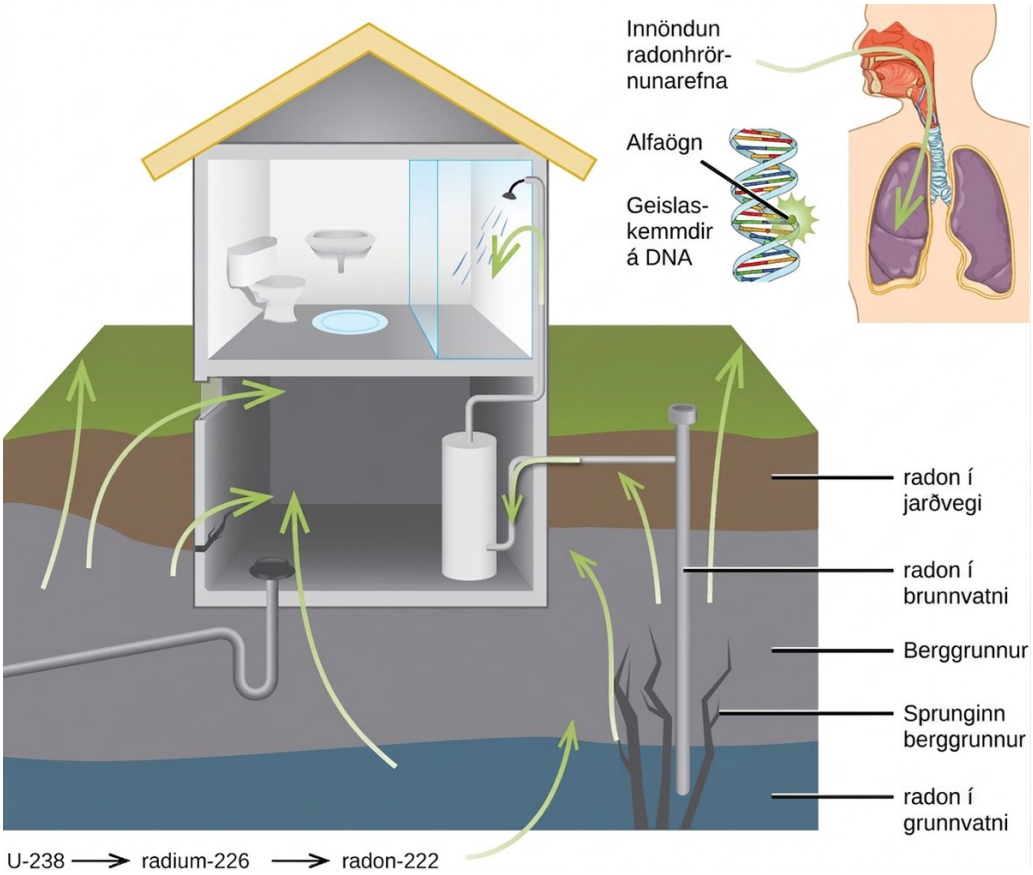


Mynd 21.33 Myndin sýnir hversu auðveldlega mismunandi tegundir geislunar komast í gegnum efni. Frá minnst smjúgandi til mest smjúgandi eru þær alfa < beta < nifteind < gamma.

EFNAFRÆÐI Í DAGLEGU LÍFI

Geislaálag af völdum radons

Fyrir marga er radongas (Rn-222) ein stærsta uppspretta geislaálags. Radon-222 gefur frá sér α-geislun og hefur helmingunartíma upp á 3,82 daga. Það er ein af afurðum geislavirku hrörnunarraðarinnar fyrir U-238 (mynd 21.9), sem finnst í snefilmagni í jarðvegi og bergi. Radongasið sem myndast sleppur hægt upp úr jörðinni og seytlar smám saman inn í heimili og önnur mannvirki ofan jarðar. Þar sem það er um átta sinnum þéttara en loft safnast radongas fyrir í kjöllurum og á neðstu hæðum og dreifist hægt um byggingar (mynd 21.34).

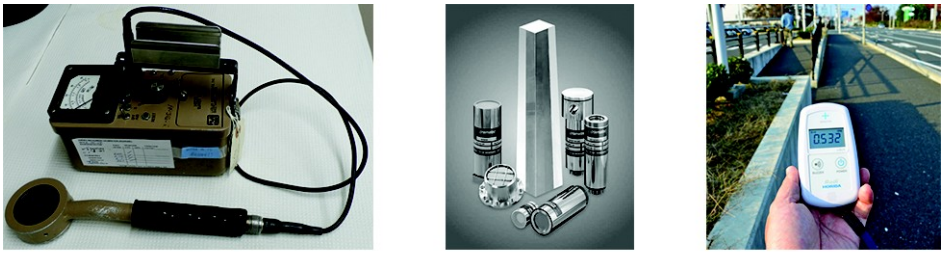


Mynd 21.34 Radon-222 seytlar inn í hús og aðrar byggingar úr bergi sem inniheldur úran-238, sem er radongeislagjafi. Radonið kemst inn um sprungur í steyptum sökklum og kjallaragólfum, sökkla úr steini eða gropnum gjallkubbum og um op fyrir vatns- og gasrör.

Radon finnst í byggingum víðs vegar um Bandaríkin og magn þess fer eftir búsetustað. Meðalstyrkur radons inni í húsum í Bandaríkjunum (1,25 pCi/L) er um það bil þrefalt meiri en styrkurinn í útilofti, og um eitt af hverjum sex húsum hefur radonstyrk sem er nógu hár til að mælt sé með aðgerðum til að draga úr honum. Radonálag eykur hættu á krabbameini, einkum lungnakrabbameini, og hár radonstyrkur getur verið jafn heilsuspillandi og að reykja heilt sígarettukarton á dag. Radon er algengasta orsök lungnakrabbameins hjá fólki sem reykir ekki og næstalgengasta orsök lungnakrabbameins almennt. Talið er að radonálag valdi yfir 20.000 dauðsföllum í Bandaríkjunum á ári.

Mæling á geislaálagi

Nokkur mismunandi tæki eru notuð til að greina og mæla geislun, þar á meðal Geiger-teljarar, sindurteljarar og geislamælar (mynd 21.35). Geiger-teljarinn, einnig kallaður Geiger-Müller-teljari, er líklega þekktasta geislamælitækið. Hann greinir og mælir geislun með því að nema jónun í gasinu í Geiger-Müller-röri. Jónunarhraðinn er í réttu hlutfalli við magn geislunarinnar. Sindurteljari inniheldur sindrara, efni sem gefur frá sér ljós þegar það örvast af jónandi geislun, og skynjara sem breytir ljósinu í rafmerki. Geislamælar mæla einnig jónandi geislun og eru oft notaðir til að ákvarða geislaálag einstaklinga. Algengar gerðir eru rafrænir geislamælar, filmumælar, varmaljómunarmælar og kvarsþráðarmælar.

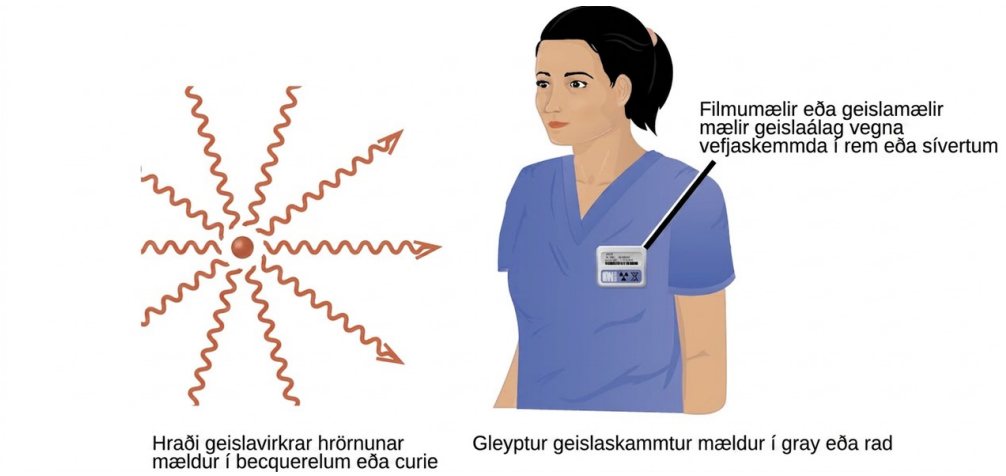


Mynd 21.35 Nota má tæki eins og (a) Geiger-teljara, (b) sindurteljara og (c) geislamæla til að mæla geislun. (mynd c: breytt verk eftir „osaMu“/Wikimedia Commons)

Ýmsar einingar eru notaðar til að mæla ólíka þætti geislunar (mynd 21.36). SI-einingin fyrir hraða geislavirkrar hrörnunar er becquerel (Bq), þar sem 1 Bq = 1 hrörnun á sekúndu. Curie (Ci) og millicurie (mCi) eru miklu stærri einingar og eru oft notaðar í læknisfræði (1 curie = 1 Ci = $3{,}7 \times 10^{10}$ hrörnanir á sekúndu). SI-einingin fyrir gleyptan geislaskammt er gray (Gy), þar sem 1 Gy = 1 J af orku sem gleypist á hvert kílógramm vefjar. Í læknisfræðilegum tilgangi er einingin rad fyrir gleyptan geislaskammt oft notuð (1 rad = 0,01 Gy; 1 rad samsvarar frásogi á 0,01 J/kg í vef). SI-einingin sem metur vefjaskemmdir af völdum geislunar er sívert (Sv). Hún tekur bæði mið af orkunni og líffræðilegum áhrifum þeirrar geislunartegundar sem veldur skammtinum. Röntgenjafngildi fyrir menn (rem) er sú eining fyrir geislaskemmdir sem oftast er notuð í læknisfræði (100 rem = 1 Sv). Athugið að einingar fyrir vefjaskemmdir (rem eða Sv) taka til orkunnar í geislaskammtinum (rad eða Gy) ásamt líffræðilegum stuðli sem kallast RBE (eða hlutfallsleg líffræðileg virkni), sem nálgar hlutfallslegar skemmdir af völdum geislunarinnar. Sambandið er:

$$\text{skammtur í rem} = \text{RBE} \times \text{skammtur í rad}$$

þar sem RBE er um það bil 10 fyrir α-geislun, 2 eða meira fyrir róteindir og nifteindir og 1 fyrir β- og γ-geislun.



Mynd 21.36 Mismunandi einingar eru notaðar til að mæla hraða geislavirkni frá geislagjafa, orkuna sem gleypist frá honum og umfang skemmda sem frásoguð geislun veldur.

Einingar geislamælinga

Tafla 21.4 tekur saman einingarnar sem notaðar eru til að mæla geislun.

Einingar sem notaðar eru til að mæla geislun

Tafla 21.4

Tilgangur mælingar	Eining	Mælt magn	Lýsing
virkni geislagjafa	becquerel (Bq)	geislavirkar sundranir eða útgeislun	magn sýnis sem verður fyrir 1 hrörnun á sekúndu
	curie (Ci)		magn sýnis sem verður fyrir $3{,}7 \times 10^{10}$ hrörnunum á sekúndu
gleyptur skammtur	gray (Gy)	orka sem gleypist á hvert kg vefjar	1 Gy = 1 J/kg vefjar
	gleyptur geislaskammtur (rad)		1 rad = 0,01 J/kg vefjar
líffræðilega virkur skammtur	sívert (Sv)	vefjaskemmdir	Sv = RBE × Gy
	röntgenjafngildi fyrir menn (rem)		Rem = RBE × rad

DÆMI 21.8

Magn geislunar

Kóbalt-60 ($t_{1/2}$ = 5,26 ár) er notað í krabbameinsmeðferð þar sem hægt er að beina γ-geislunum sem það gefur frá sér að litlum svæðum þar sem krabbamein er til staðar. Sýni af Co-60, 5,00 g, er tiltækt fyrir krabbameinsmeðferð.

(a) Hver er virkni sýnisins í Bq?

(b) Hver er virkni sýnisins í Ci?

Lausn

Virknin er gefin með:

$$\text{Virkni} = \lambda N = \left(\frac{\ln 2}{t_{1/2}}\right) N = \left(\frac{\ln 2}{5.26\ \text{ár}}\right) \times 5.00\ \text{g} = 0.659 \frac{\text{g}}{\text{ár}}\ \text{af Co}{-}60\ \text{sem hrörnar}$$

Þessu er síðan breytt í hrörnanir á sekúndu:

$$0.659\ \frac{\text{g}}{\text{ár}} \times \frac{1\ \text{ár}}{365\ \text{d}} \times \frac{1\ \text{d}}{24\ \text{h}} \times \frac{1\ \text{h}}{3600\ \text{s}} \times \frac{1\ \text{mol}}{59.9\ \text{g}} \times \frac{6.02 \times 10^{23}\ \text{atóm}}{1\ \text{mol}} \times \frac{1\ \text{hrörnun}}{1\ \text{atóm}}$$
$$= 2.10 \times 10^{14}\ \frac{\text{hrörnanir}}{\text{s}}$$

(a) Þar sem 1 Bq = $\frac{1\ \text{hrörnun}}{\text{s}}$, er virknin í becquerel (Bq):

$$2.10 \times 10^{14} \frac{\text{hrörnanir}}{\text{s}} \times \left(\frac{1 \text{ Bq}}{1 \frac{\text{hrörnun}}{\text{s}}} \right) = 2.10 \times 10^{14} \text{ Bq}$$

(b) Þar sem 1 Ci = $\frac{3.7 \times 10^{10} \text{ hrörnanir}}{\text{s}}$, er virknin í curie (Ci):

$$2.10 \times 10^{14} \frac{\text{hrörnanir}}{\text{s}} \times \left(\frac{1 \text{ Ci}}{\frac{3.7 \times 10^{10} \text{ hrörnanir}}{\text{s}}} \right) = 5.7 \times 10^{3} \text{ Ci}$$

Prófaðu þig

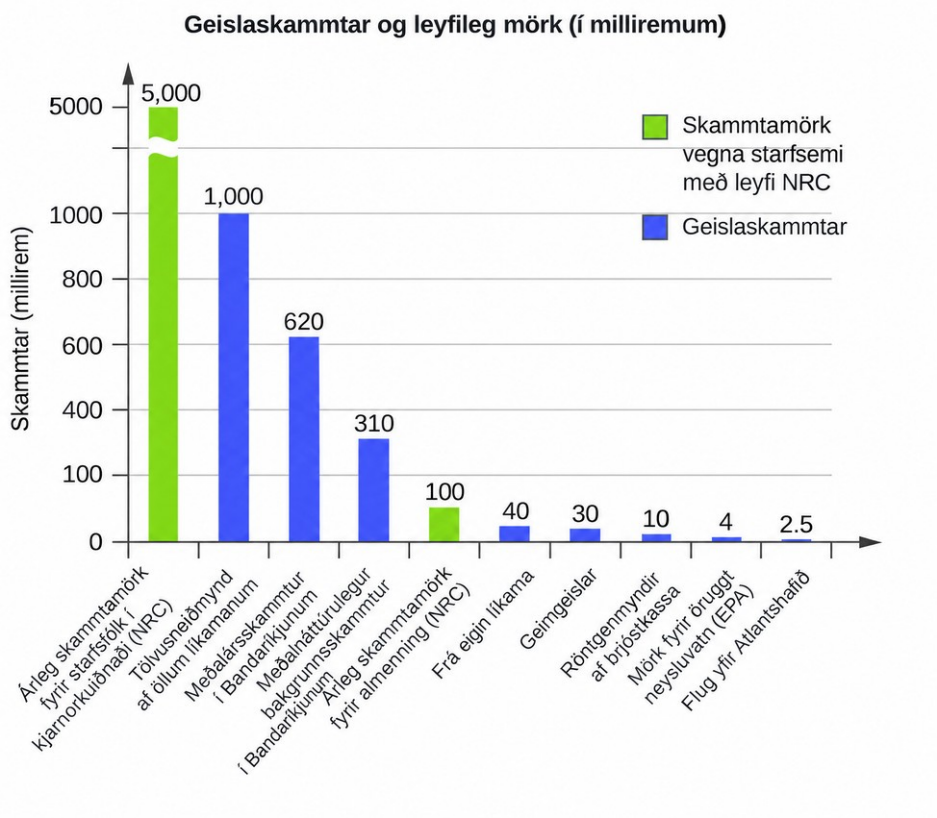
Tritíum er geislavirk samsæta vetnis ($t_{1/2}$ = 12,32 ár) sem hefur ýmsa notkun, meðal annars í sjálflýsandi ljósum þar sem rafeindir sem losna við geislavirka hrörnun tritíums fá lýsiefni til að glóa. Kjarni þess inniheldur eina róteind og tvær nifteindir og atómmassi tritíums er 3,016 u. Hver er virkni sýnis sem inniheldur 1,00 mg af tritíum (a) í Bq og (b) í Ci?

SVAR:

(a) 3,56 × 10^{11} Bq; (b) 9,62 Ci

Áhrif langtíma geislaálags á mannslíkamann

Áhrif geislunar ráðast af tegund, orku og staðsetningu geislagjafans og af því hve lengi geislaálagið varir. Eins og sýnt er á mynd 21.37 verður meðalmanneskjan fyrir bakgrunnsgeislun, þar á meðal geimgeislum frá sólinni og radoni frá úrani í jörðu (sjá Efnafræði í daglegu lífi um radonálag). Fólk verður einnig fyrir geislun í læknisfræðilegum rannsóknum, svo sem tölvusneiðmyndum, rannsóknum með geislasamsætum, röntgenmyndum og fleiru. Loks hlýst smávægilegt geislaálag af öðrum athöfnum manna, til dæmis flugferðum, þar sem fleiri geimgeislar falla á flugvélar í efri lögum lofthjúpsins, geislavirkni í neysluvörum og ýmsum geislavirkum kjarntegundum sem berast í líkamann við innöndun, til dæmis kolefni-14, eða gegnum fæðukeðjuna, til dæmis kalíum-40, strontíum-90 og joð-131.



Mynd 21.37 Árlegt heildargeislaálag einstaklings í Bandaríkjunum er um 620 mrem. Ýmsar uppsprettur geislaálags og hlutfallslegt vægi þeirra eru sýndar á súluritinu. (Heimild: Kjarnorkueftirlit Bandaríkjanna)

Skyndilegt skammtímaálag af mikilli geislun getur haft margvísleg heilsufarsáhrif, allt frá breytingum á blóðefnafræði til dauða. Skammtímaálag sem nemur tugum rema af geislun veldur líklega mjög greinilegum einkennum eða veikindum. Áætlað er að skammtur upp á um 500 rem hafi 50% líkur á að valda dauða viðkomandi innan 30 daga frá geislaálaginu. Áhrif geislunar á líkamann safnast upp á lífsleiðinni, sem er önnur ástæða þess að mikilvægt er að forðast allt ónauðsynlegt geislaálag. Heilsufarsáhrif skammtímaálags af geislun eru sýnd í töflu 21.5.

Heilsufarsáhrif geislunar2

2

Heimild: Umhverfisstofnun Bandaríkjanna

Tafla 21.5

Geislaálag (rem)	Heilsufarsáhrif	Tími þar til áhrif koma fram (án meðferðar)
5–10	breytingar á blóðefnafræði	—
50	ógleði	klukkustundir
55	þreyta	—
70	uppköst	—

Geislaálag (rem)	Heilsufarsáhrif	Tími þar til áhrif koma fram (án meðferðar)
75	hárlos	2–3 vikur
90	niðurgangur	—
100	blæðingar	—
400	hugsanlegur dauði	innan 2 mánaða
1000	eyðilegging á slímhúð þarma	—
	innvortis blæðingar	—
	dauði	1–2 vikur
2000	skemmdir á miðtaugakerfi	—
	meðvitundarleysi;	mínútur
	dauði	frá klukkustundum upp í daga

Ómögulegt er að komast hjá einhverju álagi af jónandi geislun. Við verðum stöðugt fyrir bakgrunnsgeislun frá ýmsum uppsprettum, þar á meðal geimgeislun, bergi, en einnig læknisaðgerðum, neysluvörum og jafnvel okkar eigin atómum. Við getum lágmarkað geislaálagið með því að loka á geislunina eða skýla okkur fyrir henni, færa okkur lengra frá uppsprettunni og takmarka þann tíma sem við verðum fyrir geisluninni.

Lykilhugtök

alfahrörnun (α-hrörnun)
: tap á alfaeind við geislavirka hrörnun

alfaeind
: **(α eða $^4_2\mathrm{He}$ eða $^4_2\alpha$) orkuríkur helíumkjarni; helíumatóm sem hefur misst tvær rafeindir og inniheldur tvær róteindir og tvær nifteindir**

$$^4_2\mathrm{He}$$

$$^4_2\alpha\big)$$

andefni
: eindir með sama massa og venjulegar eindir en gagnstæða eiginleika, til dæmis hleðslu

stöðugleikabelti
: svæði á línuriti yfir fjölda róteinda á móti fjölda nifteinda sem inniheldur stöðugar, ógeislavirkar kjarntegundir; einnig kallað stöðugleikasvæði eða stöðugleikadalur

becquerel (Bq)
: SI-eining fyrir hraða geislavirkrar hrörnunar; 1 Bq = 1 hrörnun/s

betahrörnun (β-hrörnun)
sundrun nifteindar í róteind, sem verður eftir í kjarnanum, og rafeind, sem losnar sem betaeind

betaeind
(β(β eða $^{0}_{-1}$e eða $^{0}_{-1}$β) orkurík rafeind

$$^{0}_{-1}\mathrm{e}$$

$$^{0}_{-1}\beta)$$

bindiorka á kjarneind
heildarbindiorka kjarnans deilt með fjölda kjarneinda í honum

keðjuverkun
endurtekin kjarnaklofnun sem verður þegar nifteindir sem losna við klofnun lenda á öðrum atómum

lyfjameðferð
meðferð sem líkist innri geislameðferð, en efnum fremur en geislavirkum efnum er komið fyrir í líkamanum til að drepa krabbameinsfrumur

innhólfunarkerfi
þríþætt efnisbygging, einnig kölluð skjöldur, sem verndar ytra byrði kjarnaklofnunarofns og starfsfólk fyrir háum hita, þrýstingi og geislun inni í ofninum

stýristöng
efni sem er stungið inn í eldsneytissamstæðuna, gleypir nifteindir og má hækka eða lækka til að stilla hraða kjarnaklofnunar

markmassi
magn kleyfanlegs efnis sem getur viðhaldið sjálfbærri keðjuverkun við kjarnaklofnun

curie (Ci)
stærri eining fyrir hraða geislavirkrar hrörnunar sem oft er notuð í læknisfræði; 1 Ci = 3,7 × 10¹⁰ hrörnanir/s×

dótturkjarntegund
kjarntegund sem verður til við geislavirka hrörnun annarrar kjarntegundar; hún getur verið stöðug eða hrörnað áfram

rafeindaföngun
sameining innri rafeindar og róteindar sem myndar nifteind í kjarnanum

rafeindavolt (eV)
mælieining fyrir kjarnabindiorku; 1 eV jafngildir orkunni sem fæst þegar rafeind færist yfir rafspennumun sem nemur 1 volti

ytri geislameðferð
geislameðferð með geislun frá tæki utan líkamans

kjarnkleyft (eða kleyfanlegt)
lýsing á efni sem getur viðhaldið kjarnaklofnunarhvarfi

kjarnaklofnun
klofnun þungs kjarna í tvo eða fleiri léttari kjarna, venjulega samfara umbreytingu massa í mikla orku

kjarnasamruni
sameining mjög léttra kjarna í þyngri kjarna, samfara umbreytingu massa í mikla orku

samrunaofn
kjarnaofn þar sem samrunahvörfum léttra kjarna er stjórnað

gammaútgeislun (γ-útgeislun)
hrörnun kjarntegundar í örvuðu ástandi sem fylgir útgeislun gammageisla

gammageisli
(γ eða $^{0}_{0}\gamma$) stuttbylgjuð, orkurík rafsegulgeislun sem sýnir bæði bylgju- og agnaeiginleika

Geiger-teljari
tæki sem nemur og mælir geislun með jónun sem verður í Geiger-Müller-röri

gray (Gy)
SI-eining til að mæla gleyptan geislaskammt; 1 Gy = 1 J sem gleypist á hvert kg vefjar

helmingunartími ($t_{1/2}$)
tíminn sem það tekur helming atómanna í geislavirku sýni að hrörna

innri geislameðferð
geislameðferð þar sem geislavirk efni eru sett í líkamann til að drepa krabbameinsfrumur; einnig kölluð nærgeislun

jónandi geislun
geislun sem getur valdið því að sameind missi rafeind og myndi jón

töfratala
ákveðinn fjöldi kjarneinda sem tengist sérlega stöðugum kjörnum innan stöðugleikabeltisins

massarýrnun
mismunur á massa atóms og samanlögðum massa öreindanna sem það er gert úr, eða massinn sem tapast þegar kjarneindir sameinast og mynda kjarna

jafna um jafngildi massa og orku
jafna Alberts Einsteins sem sýnir að massi og orka eru jafngild

millicurie (mCi)
stærri eining fyrir hraða geislavirkrar hrörnunar sem oft er notuð í læknisfræði; 1 Ci = 3,7 × 10^{10} hrörnanir/s×

ójónandi geislun
geislun sem hraðar hreyfingu atóma og sameinda og jafngildir því að hita sýni, en hefur ekki næga orku til að jóna sameindir

kjarnabindiorka
orka sem losnar þegar kjarneindir atóms bindast saman, eða sú orka sem þarf til að kljúfa kjarna í róteindir og nifteindir

kjarnefnafræði
rannsóknir á byggingu atómkjarna og ferlum sem breyta kjarnabyggingu

kjarnaeldsneyti
kleyfanleg samsæta í nægilegu magni til að viðhalda sjálfbærri keðjuverkun í kjarnaofni

nifteindahemill
efni sem hægir á nifteindum niður á hraða sem nægir til að valda kjarnaklofnun

kjarnahvarf
breyting á kjarna sem leiðir til breytingar á sætistölu, massatölu eða orkuástandi

kjarnaofn
búnaður eða umhverfi sem framleiðir orku með kjarnaklofnun þar sem keðjuverkuninni er stjórnað og viðhaldið án sprengingar

kjarnabreyting
breyting einnar kjarntegundar í aðra

kjarneind
samheiti yfir róteindir og nifteindir í kjarna

kjarntegund
kjarni tiltekinnar samsætu

móðurkjarntegund
óstöðug kjarntegund sem breytist sjálfkrafa í aðra kjarntegund, dótturkjarntegund

eindahraðall
tæki sem notar raf- og segulsvið til að auka hreyfiorku kjarna sem notaðir eru í kjarnabreytingarhvörfum

jáeind ($^{0}_{+1}\beta$ eða $^{0}_{+1}e$)

$$\left(^{0}_{+1}\beta\right.$$

$$\left.^{0}_{+1}e\right)$$

andeind rafeindarinnar; hún hefur sömu eiginleika og rafeind nema að hleðslan er gagnstæð og jákvæð

jáeindageislun
(einnig β^+-hrörnun) umbreyting róteindar í nifteind, sem verður eftir í kjarnanum, og jáeind, sem losnar

gleyptur geislaskammtur (rad)
eining fyrir gleyptan geislaskammt sem oft er notuð í læknisfræði; 1 rad = 0,01 Gy

geislamælir
tæki sem mælir jónandi geislun og er notað til að ákvarða geislaálag einstaklinga

geislameðferð
notkun háorkugeislunar til að skemma DNA krabbameinsfrumna, drepa þær eða hindra frumuskiptingu þeirra

geislavirk hrörnun
sjálfkrafa hrörnun óstöðugrar kjarntegundar í aðra kjarntegund

geislavirk hrörnunarröð
röð samfelldra hrörnana sem leiðir að lokum til stöðugrar lokaafurðar

geislavirkt ferilefni
geislasamsæta, einnig kölluð geislavirkt merki, sem er notuð til að rekja eða fylgjast með efni með því að mæla geislun þess

geislavirkni
fyrirbæri þar sem óstöðug kjarntegund breytist sjálfkrafa í stöðugri kjarntegund; slík óstöðug kjarntegund er sögð vera geislavirk

geislakolefnisaldursgreining
nákvæm aðferð til að aldursgreina hluti sem eru 30.000-50.000 ára gamlir og eiga uppruna sinn í lífrænum leifum; hún byggist á hlutfallinu $^{14}_{6}\mathrm{C} : {}^{12}_{6}\mathrm{C}$ í hlutnum miðað við sama hlutfall í andrúmslofti nútímans

$$^{14}_{6}\mathrm{C} : {}^{12}_{6}\mathrm{C}$$

$$^{14}_{6}\mathrm{C} : {}^{12}_{6}\mathrm{C}$$

geislasamsæta
samsæta sem er óstöðug og breytist í aðra, stöðugri samsætu

geislaaldursgreining
notkun geislasamsætna og eiginleika þeirra til að aldursgreina myndun hluta, til dæmis fornleifa, lífvera sem áður voru lifandi eða jarðmyndana

kælimiðill kjarnaofns
búnaður eða efni sem flytur varma frá kjarnaklofnun í ofni til ytri suðuketils og hverfils þar sem honum er breytt í raforku

hlutfallsleg líffræðileg virkni (RBE)
mælikvarði á hlutfallslegan skaða af völdum geislunar

röntgenjafngildi fyrir menn (rem)
eining fyrir geislaskaða sem oft er notuð í læknisfræði; 100 rem = 1 Sv

sindurteljari
tæki sem notar sindrara, efni sem gefur frá sér ljós þegar jónandi geislun örvar það, til að nema og mæla geislun

sívert (Sv)
SI-eining sem mælir vefjaskemmdir af völdum geislunar og tekur tillit til orku og líffræðilegra áhrifa geislunarinnar

sterki kjarnakrafturinn
aðdráttarkraftur milli kjarneinda sem heldur kjarnanum saman

undirmarkmassi
magn kleyfanlegs efnis sem getur ekki viðhaldið keðjuverkun; minna en markmassi

yfirmarkmassi
magn efnis þar sem hraði kjarnaklofnunar fer vaxandi

kjarnabreytingarhvarf
skothríð á eina gerð kjarna með öðrum kjörnum eða nifteindum

transúranfrumefni
frumefni með sætistölu hærri en 92; þessi frumefni finnast ekki í náttúrunni

Lykiljöfnur

$E = mc^2$
decay rate = λN
$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0.693}{\lambda}$
rem = RBE × rad
Sv = RBE × Gy

Samantekt

21.1 Bygging og stöðugleiki kjarna

Atómkjarni samanstendur af róteindum og nifteindum, sem kallast einu nafni kjarneindir. Þótt róteindir hrindi hver annarri frá sér helst kjarninn þétt saman vegna skammdrægs en mjög öflugs krafts sem kallast sterki kjarnakrafturinn. Kjarni hefur minni massa en

heildarmassi kjarneindanna sem hann er gerður úr. Þessi „vantaði“ massi er massarýrnun og hefur breyst í bindiorkuna sem heldur kjarnanum saman samkvæmt jöfnu Einsteins um jafngildi massa og orku, $E = mc^2$. Af þeim fjölmörgu kjarntegundum sem eru til er aðeins lítill hluti stöðugur. Kjarntegundir með jafnan fjölda róteinda eða nifteinda, eða með töfratölur kjarneinda, eru sérstaklega líklegar til að vera stöðugar. Þessar stöðugu kjarntegundir mynda mjótt stöðugleikabelti á línuriti yfir fjölda róteinda á móti fjölda nifteinda. Bindiorka á kjarneind er mest hjá frumefnum með massatölu nálægt 56; þetta eru stöðugustu kjarnarnir.

21.2 Kjarnajöfnur

Kjarnar geta gengið í gegnum hvörf sem breyta fjölda róteinda, fjölda nifteinda eða orkuástandi þeirra. Margar mismunandi eindir geta tekið þátt í kjarnahvörfum. Algengastar eru róteindir, nifteindir, jáeindir (jákvætt hlaðnar rafeindir), alfaeindir (α, orkuríkir helíumkjarnar), betaeindir (β, orkuríkar rafeindir) og gammageislar (γ, orkurík rafsegulgeislun). Líkt og efnahvörf eru kjarnahvörf alltaf stillt. Þegar kjarnahvarf á sér stað haldast massatala og heildarhleðsla óbreytt.

21.3 Geislavirk hrörnun

Kjarnar með óstöðugt hlutfall nifteinda og róteinda (n:p) ganga í gegnum sjálfkrafa geislavirka hrörnun. Algengustu tegundir geislavirkni eru α-hrörnun, β-hrörnun, γ-útgeislun, jáeindageislun og rafeindaföngun. Kjarnahvörf fela einnig oft í sér γ-geisla og sumir kjarnar hrörna með rafeindaföngun. Hver þessara hrörnunarleiða myndar nýjan kjarna með stöðugra n:p-hlutfalli. Sum efni ganga í gegnum geislavirka hrörnunarröð og verða fyrir mörgum hrörnunum áður en þau enda sem stöðug samsæta. Öll kjarnahrörnunarferli fylgja fyrsta stigs hvarfhraðafræði og hver geislasamsæta hefur sinn einkennandi helmingunartíma, þann tíma sem þarf til að helmingur atómanna í sýninu hrörni. Vegna mikils munar á stöðugleika kjarntegunda spannar helmingunartími geislavirkra efna mjög breitt bil. Mörg þessara efna nýtast við sjúkdómsgreiningu og læknismeðferð, aldursgreiningu fornleifa og jarðfræðilegra sýna og margt fleira.

21.4 Kjarnabreytingar og kjarnorka

Hægt er að framleiða ný atóm með því að skjóta kjörnum eða hraðfleygum eindum á önnur atóm. Afurðir slíkra kjarnabreytingarhvarfa geta verið stöðugar eða geislavirkar. Fjöldi manngerðra frumefna, þar á meðal teknetín, astat og transúranfrumefni, hefur verið framleiddur á þennan hátt.

Kjarnorka og sprengingar kjarnorkuvopna geta orðið til með kjarnaklofnun, það er hvörfum þar sem þungum kjarna er klofið í tvo eða fleiri léttari kjarna og nokkrar nifteindir. Þar sem nifteindirnar geta komið af stað frekari klofnunarhvörfum þegar þær rekast á aðra þunga kjarna getur keðjuverkun orðið. Nýtanleg orka fæst ef klofnunarferlið fer fram í kjarnaofni. Umbreyting léttra kjarna í þyngri kjarna, kjarnasamruni, framleiðir einnig orku.

Enn sem komið er hefur ekki tekist að innhólfa þessa orku nægilega vel og hún er of dýr til að vera raunhæf til raforkuframleiðslu í atvinnuskyni.

21.5 Notkun geislasamsæta

Efnasambönd sem kallast geislavirk ferilefni geta nýst til að fylgjast með hvörfum, rekja dreifingu efna, greina og meðhöndla sjúkdóma og margt fleira. Önnur geislavirk efni koma að gagni við meindýraeyðingu, myndgreiningu bygginga, brunaviðvaranir og í mörgum öðrum tilgangi. Hundruð milljóna kjarnalæknisfræðilegra rannsókna og aðgerða, þar sem notaðar eru fjölbreyttar geislasamsætur með tiltölulega stuttan helmingunartíma, eru framkvæmdar ár hvert í Bandaríkjunum. Flestar þessara geislasamsætna hafa tiltölulega stuttan helmingunartíma og sumar eru svo skammlífar að framleiða þarf þær á staðnum á heilbrigðisstofnunum. Geislameðferð nýtir orkuríka geislun til að drepa krabbameinsfrumur með því að skemma DNA þeirra. Geislunin sem notuð er í þessari meðferð getur komið utan frá eða innan úr líkamanum.

21.6 Líffræðileg áhrif geislunar

Við verðum stöðugt fyrir geislun frá ýmsum náttúrulegum og manngerðum uppsprettum. Þessi geislun getur haft áhrif á lifandi lífverur. Jónandi geislun er skaðlegust þar sem hún getur jónað sameindir eða rofið efnatengi. Það skemmir sameindirnar og veldur truflunum í frumuferlum. Hún getur einnig myndað hvarfgjörn hýdroxýlsindurefni sem skemma líffræðilegar sameindir og raska lífeðlisfræðilegum ferlum. Geislun getur valdið líkamsfrumuskemmdum eða erfðaskemmdum og er skaðlegust frumum sem fjölga sér hratt. Tegundir geislunar eru ólíkar hvað varðar getu til að smjúga í gegnum efni og skemma vefi. Alfaeindir smjúga minnst en geta valdið mestum skaða, en gammageislar smjúga mest.

Ýmis tæki, þar á meðal Geiger-teljarar, sindurteljarar og geislamælar, eru notuð til að greina og mæla geislun og til að vakta geislaálag. Við notum nokkrar mælieiningar til að mæla geislun: becquerel eða curie fyrir hraða geislavirkrar hrörnunar, gray eða rad fyrir gleypta orku og rem eða sívert fyrir líffræðileg áhrif geislunar. Geislaálag getur valdið margvíslegum heilsufarsáhrifum, frá vægum áhrifum til alvarlegra, þar með talið dauða. Hægt er að lágmarka áhrif geislunar með hlífum úr þéttum efnum eins og blýi, með því að fjarlægjast geislagjafann og með því að takmarka tímann sem dvalið er í geisluninni.

Æfingar

21.1 Bygging og stöðugleiki kjarna

1. Skrifaðu eftirfarandi samsætur með bandstriki (t.d. „kolefni-14“)

(a) $^{24}_{11}\mathrm{Na}$

(b) $^{29}_{13}\mathrm{Al}$

(c) $^{73}_{36}\mathrm{Kr}$

(d) $^{194}_{77}\mathrm{Ir}$

2. Skrifaðu eftirfarandi samsætur með kjarnatáknum (t.d. " $^{14}_{6}\mathrm{C}$ ")
{ } rsub {6} rsup {14} *C*)

(a) súrefni-14
(b) kopar-70
(c) tantal-175
(d) fransín-217

3. Fylltu inn þær upplýsingar sem vantar fyrir eftirfarandi samsætur til að fullkomna táknunina

(a) $^{34}_{14}\mathrm{X}$

(b) $^{36}_{\mathrm{X}}\mathrm{P}$

(c) $^{57}_{\mathrm{X}}\mathrm{Mn}$

(d) $^{121}_{56}\mathrm{X}$

4. Fyrir hverja samsætu í æfingu 21.1 skaltu ákvarða fjölda róteinda, nifteinda og rafeinda í hlutlausu atómi samsætunnar.

5. Skrifaðu kjarnatákn, þar með talið hleðslu ef við á, fyrir atóm með eftirfarandi eiginleika:

(a) 25 róteindir, 20 nifteindir, 24 rafeindir
(b) 45 róteindir, 24 nifteindir, 43 rafeindir
(c) 53 róteindir, 89 nifteindir, 54 rafeindir
(d) 97 róteindir, 146 nifteindir, 97 rafeindir

6. Reiknaðu eðlismassa $^{24}_{12}\mathrm{Mg}$ kjarnans í g/mL, að því gefnu að hann hafi dæmigert þvermál kjarna, sem er 1×10^{-13} cm, og sé kúlulaga.

$^{24}_{12}\mathrm{Mg}$

×

7. Hver eru tvö helstu mismunaatriðin milli kjarnahvarfa og venjulegra efnabreytinga?

8. Massi atómsins $^{19}_{9}\mathrm{F}$ er 18,99840 amu. $^{23}_{11}\mathrm{Na}$

(a) Reiknaðu bindiorku þess á hvert atóm í milljónum rafeindavolta.
(b) Reiknaðu bindiorku þess á hverja kjarneind.

9. Hverjir af eftirfarandi kjörnum liggja innan stöðugleikabeltisins sem sýnt er á mynd 21.2?

(a) klór-37
(b) kalsíum-40
(c) $^{204}\mathrm{Bi}$

(d) ^{56}Fe
(e) ^{206}Pb
(f) ^{211}Pb
(g) ^{222}Rn
(h) kolefni-14

10. Hverjir af eftirfarandi kjörnum liggja innan stöðugleikabeltisins sem sýnt er á mynd 21.2?

(a) argon-40
(b) súrefni-16
(c) ^{122}Ba
(d) ^{58}Ni
(e) ^{205}Tl
(f) ^{210}Tl
(g) ^{226}Ra
(h) magnesíum-24

21.2 Kjarnajöfnur

11. Skrifaðu stutta lýsingu eða skilgreiningu á hverju af eftirfarandi:

(a) kjarneind
(b) α-eind
(c) β-eind
(d) jáeind
(e) γ-geisli
(f) kjarntegund
(g) massatala
(h) sætistala

12. Hverjar af þeim ýmsu eindum (α-eindum, β-eindum og svo framvegis) sem geta myndast í kjarnahvarfi eru í raun kjarnar?

13. Fullkláraðu hverja af eftirfarandi jöfnum með því að bæta við þeim efnategundum sem vantar:

(a) $^{27}_{13}\mathrm{Al} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow ? + {}^{1}_{0}\mathrm{n}$
(b) $^{239}_{94}\mathrm{Pu} + ? \rightarrow {}^{242}_{96}\mathrm{Cm} + {}^{1}_{0}\mathrm{n}$
(c) $^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow ? + {}^{1}_{1}\mathrm{H}$
(d) $^{235}_{92}\mathrm{U} \rightarrow ? + {}^{135}_{55}\mathrm{Cs} + 4\,{}^{1}_{0}\mathrm{n}$

14. Fullkláraðu hverja af eftirfarandi jöfnum:

(a) $^{7}_{3}\mathrm{Li} + ? \rightarrow 2\,{}^{4}_{2}\mathrm{He}$
(b) $^{14}_{6}\mathrm{C} \rightarrow {}^{14}_{7}\mathrm{N} + ?$

(c) $^{27}_{13}\mathrm{Al} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow ? + {}^{1}_{0}\mathrm{n}$

(d) $^{250}_{96}\mathrm{Cm} \rightarrow ? + {}^{98}_{38}\mathrm{Sr} + 4\,{}^{1}_{0}\mathrm{n}$

15. Skrifaðu stillta jöfnu fyrir hvert af eftirfarandi kjarnahvörfum:

(a) myndun $^{17}_{8}\mathrm{O}$ úr $^{14}_{7}\mathrm{N}$ með skothríð α-einda

(b) myndun $^{14}_{6}\mathrm{C}$ úr $^{14}_{7}\mathrm{N}$ með skothríð nifteinda

(c) myndun $^{233}_{90}\mathrm{Th}$ úr $^{232}_{90}\mathrm{Th}$ með skothríð nifteinda

(d) myndun $^{239}_{92}\mathrm{U}$ úr $^{238}_{92}\mathrm{U}$ með skothríð $^{2}_{1}\mathrm{H}$

16. Teknetín-99 er framleitt úr $^{98}\mathrm{Mo}$. Mólýbden-98 sameinast nifteind og myndar mólýbden-99, óstöðuga samsætu sem gefur frá sér β-eind og myndar örvað ástand teknetíns-99, táknað sem $^{99}\mathrm{Tc}^{*}$. Þessi örvaði kjarni slakar á í grunnástand, táknað sem $^{99}\mathrm{Tc}$, með því að gefa frá sér γ-geisla. Grunnástand $^{99}\mathrm{Tc}$ gefur síðan frá sér β-eind. Skrifaðu jöfnurnar fyrir hvert þessara kjarnahvarfa.

17. Massi atómsins $^{19}_{9}\mathrm{F}$ er 18,99840 amu. $^{19}_{9}\mathrm{F}$

(a) Reiknaðu bindiorku þess á hvert atóm í milljónum rafeindavolta.

(b) Reiknaðu bindiorku þess á hverja kjarneind.

18. Fyrir hvarfið $^{14}_{6}\mathrm{C} \longrightarrow {}^{14}_{7}\mathrm{N} + ?$, ef 100,0 g af kolefni hvarfast, hvaða rúmmál af köfnunarefnisgasi ($\mathrm{N_2}$) myndast við 273 K og 1 atm? $^{14}_{6}\mathrm{C} \rightarrow {}^{14}_{7}\mathrm{N} + ?$,

21.3 Geislavirk hrörnun

19. Hvaða tegundir geislunar gefa kjarnar geislavirkra frumefna frá sér?

20. Hvaða breytingar verða á sætistölu og massa kjarna í hverju af eftirfarandi tilfellum hrörnunar?

(a) α-eind er gefin frá sér

(b) β-eind er gefin frá sér

(c) γ-geislun er gefin frá sér

(d) jáeind er gefin frá sér

(e) rafeind er fanguð

21. Hvaða breyting verður á kjarnanum í kjölfar eftirfarandi hrörnunar?

(a) útgeislun β-eindar

(b) emission of a β^{+} particle

(c) föngun rafeindar

22. Margar kjarntegundir með sætistölu hærri en 83 hrörna með ferlum á borð við rafeindaútgeislun. Útskýrðu hvers vegna geislun frá þessum óstöðugu kjarntegundum inniheldur að jafnaði einnig α-eindir.

23. Hvers vegna fylgir útgeislun röntgengeisla í kjölfar rafeindaföngunar?

24. Útskýrðu, með hliðsjón af mynd 21.2, hvernig óstöðugar, þungar kjarntegundir (sætistala > 83) geta hrörnað og myndað stöðugri kjarntegundir (a) ef þær eru neðan við stöðugleikabeltið og (b) ef þær eru ofan við stöðugleikabeltið.

25. Hver af eftirfarandi kjörnum er líklegastur til að hrörna með útgeislun jáeindar? Rökstuddu svarið.

(a) króm-53
(b) mangan-51
(c) járn-59

26. Eftirfarandi kjarnar liggja ekki innan stöðugleikabeltisins. Hvernig má búast við að þeir hrörni? Rökstuddu svarið.

(a) $^{34}_{15}\mathrm{P}$
(b) $^{239}_{92}\mathrm{U}$
(c) $^{38}_{20}\mathrm{Ca}$
(d) $^{3}_{1}\mathrm{H}$
(e) $^{245}_{94}\mathrm{Pu}$

27. Eftirfarandi kjarnar liggja ekki innan stöðugleikabeltisins. Hvernig má búast við að þeir hrörni?

(a) $^{28}_{15}\mathrm{P}$
(b) $^{235}_{92}\mathrm{U}$
(c) $^{37}_{20}\mathrm{Ca}$
(d) $^{9}_{3}\mathrm{Li}$
(e) $^{245}_{96}\mathrm{Cm}$

28. Segðu fyrir um með hvaða hætti sjálfkrafa geislavirk hrörnun gæti átt sér stað hjá hverri af eftirfarandi óstöðugum samsætum:

(a) $^{6}_{2}\mathrm{He}$
(b) $^{60}_{30}\mathrm{Zn}$
(c) $^{235}_{91}\mathrm{Pa}$
(d) $^{241}_{94}\mathrm{Np}$
(e) $^{18}\mathrm{F}$
(f) $^{129}\mathrm{Ba}$
(g) $^{237}\mathrm{Pu}$

29. Skrifaðu kjarnajöfnu fyrir hvert skref í myndun $^{218}_{84}$Po úr $^{238}_{92}$U, sem á sér stað með röð hrörnunarferla þar sem α-, β-, β-, α-, α-, α-, α-eindir losna skref fyrir skref, í þessari röð.

$$^{218}_{84}\text{Po}$$

$$^{238}_{92}\text{U},$$

30. Skrifaðu kjarnajöfnu fyrir hvert skref í myndun $^{218}_{84}$Po úr $^{238}_{92}$U, sem á sér stað með röð hrörnunarferla þar sem α-, β-, β-, α-, α-, α-, α-eindir losna skref fyrir skref, í þessari röð.

$$^{208}_{82}\text{Pb}$$

$$^{228}_{90}\text{Th},$$

31. Skilgreindu hugtakið helmingunartími og lýstu því með dæmi.

32. $1{,}00 \times 10^{-6}$ g sýni af nóbelíni, $^{254}_{102}$No, hefur helmingunartímann 55 sekúndur eftir að það myndast. Hversu mörg prósent af $^{254}_{102}$No eru eftir á eftirfarandi tímum?

$$\times$$

$$^{254}_{102}\text{No},$$

$$^{254}_{102}\text{No}$$

(a) 5,0 mín. eftir að það myndast
(b) 1,0 klst. eftir að það myndast

33. ^{239}Pu er aukaafurð úr kjarnorkuúrgangi með helmingunartímann 24.000 ár. Hvaða hlutfall af því ^{239}Pu sem er til staðar í dag verður til staðar eftir 1000 ár?

34. Samsætan ^{208}Tl gengst undir β-hrörnun með helmingunartímann 3,1 mín.

(a) Hvaða samsæta myndast við hrörnunina?
(b) Hversu langan tíma tekur það fyrir 99,0% af sýni af hreinu ^{208}Tl að hrörna?
(c) Hversu mörg prósent af sýni af hreinu ^{208}Tl eru óhrörnuð eftir 1,0 klst.?

35. Ef 1,000 g af $^{226}_{88}$Ra mynda 0,0001 mL af gasinu $^{222}_{86}$Rn við staðalaðstæður (STP) á 24 klst., hver er þá helmingunartími ^{226}Ra í árum?

$$^{226}_{88}\text{Ra}$$

$$^{222}_{86}\text{Rn}$$

36. Samsætan $^{90}_{38}$Sr er ein af afar hættulegum efnategundum í úrgangi frá kjarnorkuframleiðslu. Strontínið í 0,500 g sýni minnkar í 0,393 g á 10,0 árum. Reiknaðu helmingunartímann. $^{90}_{38}\text{Sr}$

37. Teknetín-99 er oft notað til að meta skemmdir á hjarta, lifur og lungum vegna þess að skemmdir vefir taka upp ákveðin teknetínefnasambönd. Það hefur helmingunartímann 6,0 klst. Reiknaðu hraðafastann fyrir hrörnun $^{99}_{43}\mathrm{Tc}$. $^{99}_{43}\mathrm{Tc}$.

38. Hver er aldur múmíugerðrar húðar af prímata sem inniheldur 8,25% af upprunalegu magni $^{14}\mathrm{C}$?

39. Í ljós kom að bergsýni innihélt 8,23 mg af rúbidíni-87 og 0,47 mg af strontíni-87.

(a) Reiknaðu aldur bergsins ef helmingunartími hrörnunar rúbidíns með β-geislun er 4,7 × 10^{10} ár.×

(b) Ef eitthvað af $^{87}_{38}\mathrm{Sr}$ var upphaflega til staðar í berginu, væri bergið yngra, eldra eða jafngamalt og aldurinn sem reiknaður var í (a)? Rökstuddu svarið. $^{87}_{38}\mathrm{Sr}$

40. Rannsókn á rannsóknarstofu sýnir að sýni af úrangrýti inniheldur 5,37 mg af $^{238}_{92}\mathrm{U}$ og 2,52 mg af $^{206}_{82}\mathrm{Pb}$. Reiknaðu aldur grýtisins. Helmingunartími $^{238}_{92}\mathrm{U}$ er 4,5 × 10^{9} ár.

$$^{238}_{92}\mathrm{U}$$

$$^{206}_{82}\mathrm{Pb}.$$

$$^{238}_{92}\mathrm{U}$$

$$\times$$

41. Glenn Seaborg og samstarfsmenn hans fundu plútón í snefilmagni í náttúrulegum úranútfellingum árið 1941. Þeir settu fram þá tilgátu að uppruni þessa $^{239}\mathrm{Pu}$ væri föngun nifteinda af $^{238}\mathrm{U}$ kjörnum. Hvers vegna er ólíklegt að þetta plútón hafi lokast inni þegar sólkerfið myndaðist fyrir 4,7 × 10^{9} árum?×

42. Atóm af $^{7}_{4}\mathrm{Be}$ (massi = 7,0169 amu) hrörnar í atóm af $^{7}_{3}\mathrm{Li}$ (massi = 7,0160 amu) með rafeindaföngun. Hversu mikil orka (í milljónum rafeindavolta, MeV) myndast við þetta hvarf?

$$^{7}_{4}\mathrm{Be}$$

$$^{7}_{3}\mathrm{L\,i}$$

43. Atóm af $^{8}_{5}\mathrm{B}$ (massi = 8,0246 amu) hrörnar í atóm af $^{8}_{4}\mathrm{Be}$ (massi = 8,0053 amu) með tapi á β^{+}-eind (massi = 0,00055 amu) eða með rafeindaföngun. Hversu mikil orka (í milljónum rafeindavolta) myndast við þetta hvarf?

$$^{8}_{5}\mathrm{B}$$

$$^{8}_{4}\mathrm{Be}$$

44. Talið er að samsætur á borð við $^{26}_{13}\mathrm{Al}$ (helmingunartími: 7,2 × 10^{5} ár) hafi verið til staðar í sólkerfinu okkar þegar það myndaðist, en þær hafa síðan hrörnað og kallast nú útdauðar kjarntegundir.×

(a) $^{26}_{13}\text{Al}$ hrörnar með β^+-geislun eða rafeindaföngun. Skrifaðu jöfnurnar fyrir þessar tvær kjarnabreytingar.

(b) Jörðin myndaðist fyrir um það bil $4{,}7 \times 10^9$ (4,7 milljörðum) ára. Hversu gömul var jörðin þegar 99,999999% af því ^{26}Al sem upphaflega var til staðar hafði hrörnað?×

45. Skrifaðu stillta jöfnu fyrir hvert af eftirfarandi kjarnahvörfum:

(a) bismút-212 hrörnar í pólon-212

(b) beryllíum-8 og jáeind myndast við hrörnun óstöðugs kjarna

(c) neptúníum-239 myndast við hvarf úrans-238 við nifteind og breytist síðan sjálfkrafa í plútóníum-239

(d) strontíum-90 hrörnar í yttríum-90

46. Skrifaðu stillta jöfnu fyrir hvert af eftirfarandi kjarnahvörfum:

(a) kvikasilfur-180 hrörnar í platínu-176

(b) sirkon-90 og rafeind myndast við hrörnun óstöðugs kjarna

(c) þóríum-232 hrörnar og myndar alfaeind og radíum-228 kjarna, sem hrörnar í aktíníum-228 með betahrörnun

(d) neon-19 hrörnar í flúor-19

21.4 Kjarnabreytingar og kjarnorka

47. Skrifaðu stillta kjarnajöfnu fyrir myndun eftirfarandi transúraníumefna:

(a) berkelín-244, sem myndast við hvarf Am-241 og He-4

(b) fermín-254, sem myndast við hvarf Pu-239 við mikinn fjölda nifteinda

(c) lawrencín-257, sem myndast við hvarf Cf-250 og B-11

(d) dubnín-260, sem myndast við hvarf Cf-249 og N-15

48. Hvernig er kjarnaklofnun frábrugðin kjarnasamruna? Hvers vegna eru bæði þessi ferli útvermin?

49. Bæði samruni og klofnun eru kjarnahvörf. Hvers vegna er mjög hár hiti nauðsynlegur fyrir samruna, en ekki fyrir klofnun?

50. Tilgreindu þau skilyrði sem eru nauðsynleg til að kjarnakeðjuhvarf geti átt sér stað. Útskýrðu hvernig hægt er að stjórna því til að framleiða orku, en ekki valda sprengingu.

51. Lýstu íhlutum kjarnaofns.

52. Í reynd eru bæði hemill og stjórnstangir nauðsynlegar til að stýra kjarnakeðjuhvarfi á öruggan hátt í þeim tilgangi að framleiða orku. Tilgreindu hlutverk hvors um sig og útskýrðu hvers vegna bæði eru nauðsynleg.

53. Lýstu því hvernig stöðuorka úrans breytist í raforku í kjarnorkuveri.

54. Massi vetnisatóms (^1_1H) er 1,007825 amu; massi tritíumatóms (^3_1H) er 3,01605 amu; og massi α-eindar er 4,00150 amu. Hversu mikil orka í kílójúlum á mól af ^4_2He sem myndast losnar við eftirfarandi samrunahvarf: $^1_1\text{H} + {}^3_1\text{H} \longrightarrow {}^4_2\text{He}$.

$$\left({}_{1}^{1}\mathrm{H}\right)$$

$$\left({}_{1}^{3}\mathrm{H}\right)$$

$${}_{2}^{4}\mathrm{He}$$

$${}_{1}^{1}\mathrm{H} + {}_{1}^{3}\mathrm{H} \rightarrow {}_{2}^{4}\mathrm{He}\,.$$

21.5 Notkun geislasamsætna

55. Hvernig er hægt að nota geislavirka kjarntegund til að sýna fram á að jafnvægið: AgCl (s) ⇌ Ag^+(aq) + Cl^-(aq) sé kvikt jafnvægi?
$\mathrm{AgCl}\left(s\right) \rightleftharpoons \mathrm{Ag}^{+}\left(aq\right) + \mathrm{Cl}^{-}\left(aq\right)$

56. Teknetín-99m hefur helmingunartímann 6,01 klst. Ef sjúklingi hefur verið sprautað með teknetíni-99m og óhætt er að leyfa honum að fara af sjúkrahúsi þegar 75% skammtsins hefur hrörnað, hvenær má hann fara?

57. Joð sem berst í líkamann safnast fyrir í skjaldkirtlinum, þaðan sem því er seytt til að stjórna vexti og efnaskiptum. Hægt er að mynda skjaldkirtilinn með myndgreiningu ef joði-131 er sprautað í líkamann. Í stærri skömmtum er I-133 einnig notað til að meðhöndla skjaldkirtilskrabbamein. I-131 hefur helmingunartímann 8,70 daga og hrörnar með β^--geislun.

(a) Skrifaðu jöfnu fyrir hrörnunina.
(b) Hversu langan tíma tekur það fyrir 95,0% af skammti af I-131 að hrörna?

21.6 Líffræðileg áhrif geislunar

58. Ef sjúkrahús geymdi geislasamsætur, hver væri lágmarks einangrun sem þyrfti til að verjast:

(a) kóbalti-60 (sterkum γ-geislagjafa sem notaður er til geislunar)
(b) mólýbdeni-99 (beta-geislagjafa sem notaður er til að framleiða teknetín-99 fyrir myndgreiningu)

59. Miðað við það sem vitað er um helstu hrörnunaraðferð radons-222, hvers vegna er innöndun þess svo hættuleg?

60. Ef gefin eru sýni af úrani-232 ($t_{1/2}$ = 68,9 ár) og úrani-233 ($t_{1/2}$ = 159.200 ár) með sama massa, hvort þeirra hefur meiri virkni og hvers vegna?

61. Vísindamaður rannsakar 2,234 g sýni af þóríum-229 ($t_{1/2}$ = 7340 ár) á rannsóknarstofu.

(a) Hver er virkni þess í Bq?
(b) Hver er virkni þess í Ci?

62. Ef gefin eru sýni af neon-24 ($t_{1/2}$ = 3,38 mín.) og bismút-211 ($t_{1/2}$ = 2,14 mín.) með sama massa, hvort þeirra hefði meiri virkni og hvers vegna?

Appendix A The Periodic Table

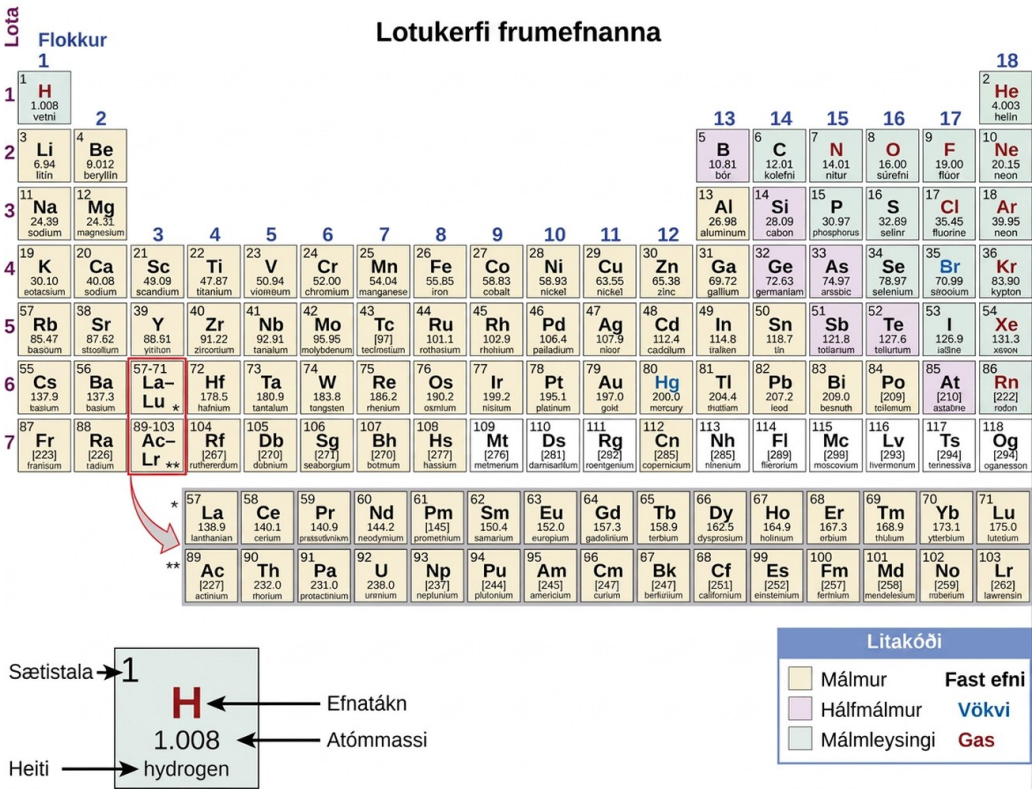


Figure A1

Appendix B Essential Mathematics

Veldaútreikningar

Veldaritun er notuð til að tákna mjög stórar og mjög litlar tölur sem margfeldi tveggja talna. Fyrri talan í margfeldinu, talnahlutinn, er venjulega tala sem er ekki minni en 1 og hvorki jöfn né stærri en 10. Seinni talan í margfeldinu, veldahlutinn, er skrifuð sem 10 í veldi. Nokkur dæmi um veldaritun eru:

$$
\begin{aligned}
1000 &= 1 \times 10^{3} \\
100 &= 1 \times 10^{2} \\
10 &= 1 \times 10^{1} \\
1 &= 1 \times 10^{0} \\
0.1 &= 1 \times 10^{-1} \\
0.001 &= 1 \times 10^{-3} \\
2386 &= 2.386 \times 1000 = 2.386 \times 10^{3} \\
0.123 &= 1.23 \times 0.1 = 1.23 \times 10^{-1}
\end{aligned}
$$

Veldisvísirinn fyrir 10 er jafn fjölda þeirra sæta sem komman er færð til að gefa talnahlutann. Veldaritun er sérstaklega gagnleg aðferð til að tákna mjög stórar og mjög litlar tölur. Til dæmis er 1,230,000,000 = 1.23 × 10 9 og 0.00000000036 = 3.6 × 10 −10 .

×

×

Samlagning velda

Breytið öllum tölum í sama veldi af 10, leggið saman talnahluta talnanna og, ef við á, breytið talnahlutanum aftur í tölu á milli 1 og 10 með því að stilla veldahlutann.
Example B1

Samlagning velda

Add 5.00×10^{-5} and 3.00×10^{-3}.

Lausn

$$
\begin{aligned}
3.00 \times 10^{-3} &= 300 \times 10^{-5} \\
(5.00 \times 10^{-5}) + (300 \times 10^{-5}) &= 305 \times 10^{-5} = 3.05 \times 10^{-3}
\end{aligned}
$$

Frádráttur velda

Breytið öllum tölum í sama veldi af 10, finnið mismun talnahlutanna og, ef við á, breytið talnahlutanum aftur í tölu á milli 1 og 10 með því að stilla veldahlutann.

Example B2

Frádráttur velda

Subtract 4.0×10^{-7} from 5.0×10^{-6}.

Lausn

$$4.0 \times 10^{-7} = 0.40 \times 10^{-6}$$
$$(5.0 \times 10^{-6}) - (0.40 \times 10^{-6}) = 4.6 \times 10^{-6}$$

Margföldun velda

Margfaldið töluhlutana á venjulegan hátt og leggið saman veldisvísa veldishlutanna.
Example B3

Margföldun velda

Multiply 4.2×10^{-8} by 2.0×10^{3}.

Lausn

$$\left(4.2 \times 10^{-8}\right) \times \left(2.0 \times 10^{3}\right) = \left(4.2 \times 2.0\right) \times 10^{(-8)+(+3)} = 8.4 \times 10^{-5}$$

Deiling velda

Deilið töluhluta teljarans með töluhluta nefnarans og dragið veldisvísa veldishlutanna frá.
Example B4

Deiling velda

Divide 3.6×10^{-5} by 6.0×10^{-4}.

Lausn

$$\frac{3.6 \times 10^{-5}}{6.0 \times 10^{-4}} = \left(\frac{3.6}{6.0}\right) \times 10^{(-5)-(-4)} = 0.60 \times 10^{-1} = 6.0 \times 10^{-2}$$

Að hefja veldisvísistölur í annað veldi

Hefjið töluhlutann í annað veldi á venjubundinn hátt og margfaldið veldisvísi veldishlutans með 2.
Example B5

Að hefja veldisvísistölur í annað veldi

Square the number 4.0×10^{-6}.

Lausn

$$\left(4.0 \times 10^{-6}\right)^{2} = 4 \times 4 \times 10^{2 \times (-6)} = 16 \times 10^{-12} = 1.6 \times 10^{-11}$$

Veldistölur hafðar í þriðja veldi

Hefjið töluhlutann í þriðja veldi á venjulegan hátt og margfaldið veldisvísi veldishlutans með 3.

Example B6

Veldistölur hafðar í þriðja veldi

Cube the number 2×10^4.

Lausn

$$\left(2 \times 10^4\right)^3 = 2 \times 2 \times 2 \times 10^{3 \times 4} = 8 \times 10^{12}$$

Kvaðratrót dregin af veldistölum

Ef nauðsyn krefur skal minnka eða stækka veldishlutann þannig að veldið á 10 sé deilanlegt með 2. Dragið kvaðratrótina af töluhlutanum og deilið veldishlutanum með 2.
Example B7

Að finna kvaðratrót veldistalna

Find the square root of 1.6×10^{-7}.

Lausn

$$\begin{aligned} 1.6 \times 10^{-7} &= 16 \times 10^{-8} \\ \sqrt{16 \times 10^{-8}} = \sqrt{16} \times \sqrt{10^{-8}} &= \sqrt{16} \times 10^{-\frac{8}{2}} = 4.0 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

Markverðir stafir

Býflugnabóndi segist eiga 525,341 býflugur. Síðustu þrír tölustafirnir eru augljóslega ónákvæmir, því á meðan bóndinn taldi flugurnar dóu sumar og aðrar klöktust út. Þetta gerir það mjög erfitt að ákvarða nákvæman fjölda býflugna. Það hefði verið skynsamlegra ef bóndinn hefði gefið upp töluna 525,000. Með öðrum orðum eru síðustu þrír tölustafirnir ekki markverðir, nema til að ákvarða staðsetningu tugakommunnar. Nákvæm gildi þeirra hafa enga gagnlega merkingu í þessum aðstæðum. Þegar magn er gefið upp skal aðeins nota jafn marga markverða stafi og nákvæmni mælingarinnar gefur tilefni til.

Mikilvægi markverðra stafa felst í notkun þeirra í grunnreikningum. Í samlagningu og frádrætti ætti summan eða mismunurinn að innihalda jafn marga tölustafi hægra megin við tugakommuna og sú tala sem hefur minnsta nákvæmni í útreikningnum (sýnt með undirstrikun í eftirfarandi dæmi).
Example B8

Samlagning og frádráttur með markverðum stöfum

Add 4.383 g and 0.0023 g.

Lausn

$$\begin{array}{r} 4.38\underline{3}\ \text{g} \\ 0.002\underline{3}\ \text{g} \\ \hline 4.38\underline{5}\ \text{g} \end{array}$$

Í margföldun og deilingu ætti margfeldið eða kvótinn ekki að innihalda fleiri tölustafi en sá þáttur sem hefur fæsta markverða stafi.
Example B9

Margföldun og deiling með markverðum stöfum

Multiply 0.6238 by 6.6.

Lausn

$$0.623\underline{8} \times 6.\underline{6} = 4.\underline{1}$$

Þegar tölur eru námundaðar skal hækka síðasta tölustafinn sem haldið er eftir um 1 ef á eftir honum kemur tala sem er stærri en 5 („námunda upp“). Ekki breyta tölustafnum ef tölustafirnir á eftir eru minni en 5 („námunda niður“). Ef á eftir tölustafnum kemur 5 skal námunda upp ef stafurinn er oddatala, en námunda niður ef hann er slétt tala (eftir námundun verður stafurinn því alltaf slétt tala).

Notkun logra og veldistalna

Tugalogri tölu (log) er það veldi sem hefja þarf 10 í til að fá þá tölu. Til dæmis er tugalogrinn af 100 jafn 2, vegna þess að hefja þarf 10 í annað veldi til að fá 100. Fleiri dæmi fylgja hér á eftir.

Logarithms and Exponential Numbers

Number	Tala sett fram sem veldistala	Tugalogri
1000	10^{3}	3
10	10^{1}	1
1	10^{0}	0
0.1	10^{-1}	−1
0.001	10^{-3}	−3

Table B1

Hver er tugalogrinn af 60? Þar sem 60 liggur á milli 10 og 100, sem hafa lograna 1 og 2, er logrinn af 60 jafn 1.7782; það er að segja,

$$60 = 10^{1.7782}$$

Tugalogri tölu sem er minni en 1 hefur neikvætt gildi. Logrinn af 0.03918 er −1.4069, eða

$$0.03918 = 10^{-1.4069} = \frac{1}{10^{1.4069}}$$

Til að finna tugalogra tölu skal nota log-hnappinn á reiknivélinni. Til að reikna tölu út frá logra hennar skal taka andhverfan logra af logranum, eða reikna 10 x (þar sem x er logri tölunnar).

Náttúrlegur logri tölu (ln) er það veldi sem hefja þarf e í til að fá töluna; e er fastinn 2.7182818. Til dæmis er náttúrlegi logrinn af 10 jafn 2.303; það er að segja,

$$10 = e^{2.303} = 2.7182818^{2.303}$$

Til að finna náttúrlegan logra tölu skal nota ln-hnappinn á reiknivélinni. Til að reikna tölu út frá náttúrlegum logra hennar skal slá inn logrinn og taka andhverfa ln af logranum, eða reikna e x (þar sem x er náttúrlegi logri tölunnar).

Lograr eru veldisvísar; því fylgja aðgerðir með logrum sömu reglum og aðgerðir með veldisvísum.

1. Logri margfeldis tveggja talna er summa logra talnanna tveggja.
   $\log x\,y = \log x + \log y$, and $\ln x\,y = \ln x + \ln y$
2. Logri tölunnar sem fæst við deilingu tveggja talna er mismunur logra talnanna tveggja.
   $\log \frac{x}{y} = \log x - \log y$, and $\ln \frac{x}{y} = \ln x - \ln y$
3. Logri tölu í veldi er margfeldi veldisvísisins og logra tölunnar.
   $\log x^n = n \log x$ and $\ln x^n = n \ln x$

Lausn annars stigs jafna

Stærðfræðileg föll af þessari gerð kallast annars stigs margliður eða, oftar, annars stigs föll.

$$a x^2 + b x + c = 0$$

Lausn eða rætur fyrir hvaða annars stigs jöfnu sem er má reikna með eftirfarandi formúlu:

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Example B10

Að leysa annars stigs jöfnur

Solve the quadratic equation $3x^2 + 13x - 10 = 0$.

Lausn

Þegar gildin a = 3, b = 13 og c = −10 eru sett inn í formúluna fæst

$$x = \frac{-13 \pm \sqrt{(13)^2 - 4 \times 3 \times (-10)}}{2 \times 3}$$

$$x = \frac{-13 \pm \sqrt{169 + 120}}{6} = \frac{-13 \pm \sqrt{289}}{6} = \frac{-13 \pm 17}{6}$$

Ræturnar tvær eru því

$$x = \frac{-13+17}{6} = \frac{2}{3} \text{ and } x = \frac{-13-17}{6} = -5$$

Annars stigs jöfnur sem byggjast á raunverulegum gögnum hafa alltaf rauntölurætur. Af þessum rauntölurótum eru það oft aðeins þær sem hafa jákvæð gildi sem skipta máli.

Two-Dimensional (*x*-*y*) Graphing

Tengsl milli tveggja eiginleika kerfis má sýna myndrænt með tvívíðu línuriti. Slíkt línurit hefur tvo ása: láréttan ás sem samsvarar óháðu breytunni, eða þeirri breytu sem stjórnað er (x), og lóðréttan ás sem samsvarar háðu breytunni, eða þeirri breytu sem er mæld eða fylgst með (y).

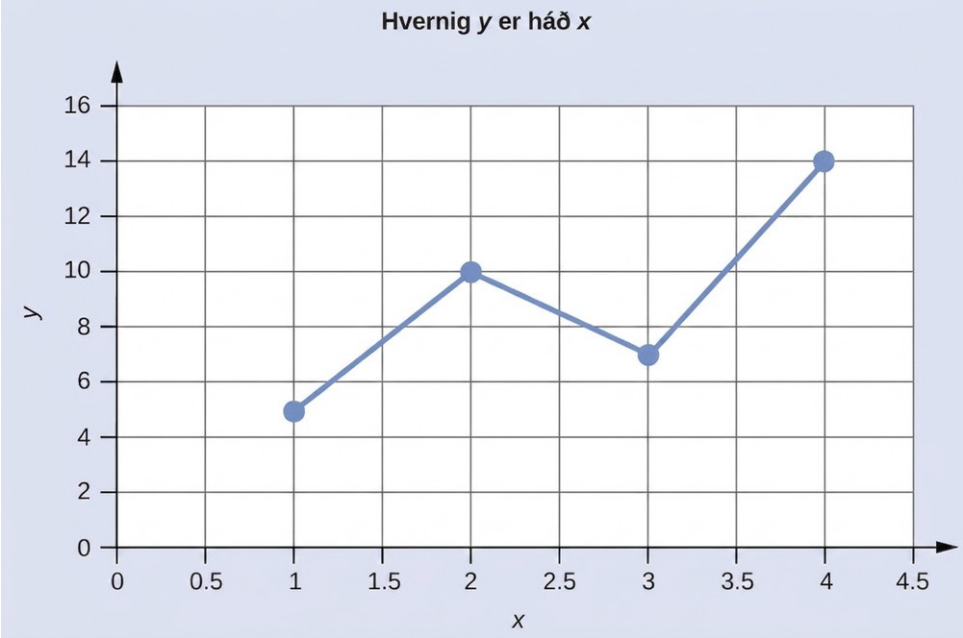
Þegar gildi y breytist sem fall af x (þ.e. mismunandi gildi x svara til mismunandi gilda y) er hægt að teikna eða rissa upp línurit af þessari breytingu. Línuritið má búa til með því að nota ákveðin gildi fyrir (x , y) gagnapör.

Example B11

Línurit af því hvernig y er háð x

x	*y*
1	5
2	10
3	7
4	14

Þessi tafla hefur að geyma eftirfarandi punkta: (1,5), (2,10), (3,7) og (4,14). Hægt er að merkja hvern þessara punkta inn á graf og tengja þá saman til að fá grafíska mynd af því hvernig y er háð x.



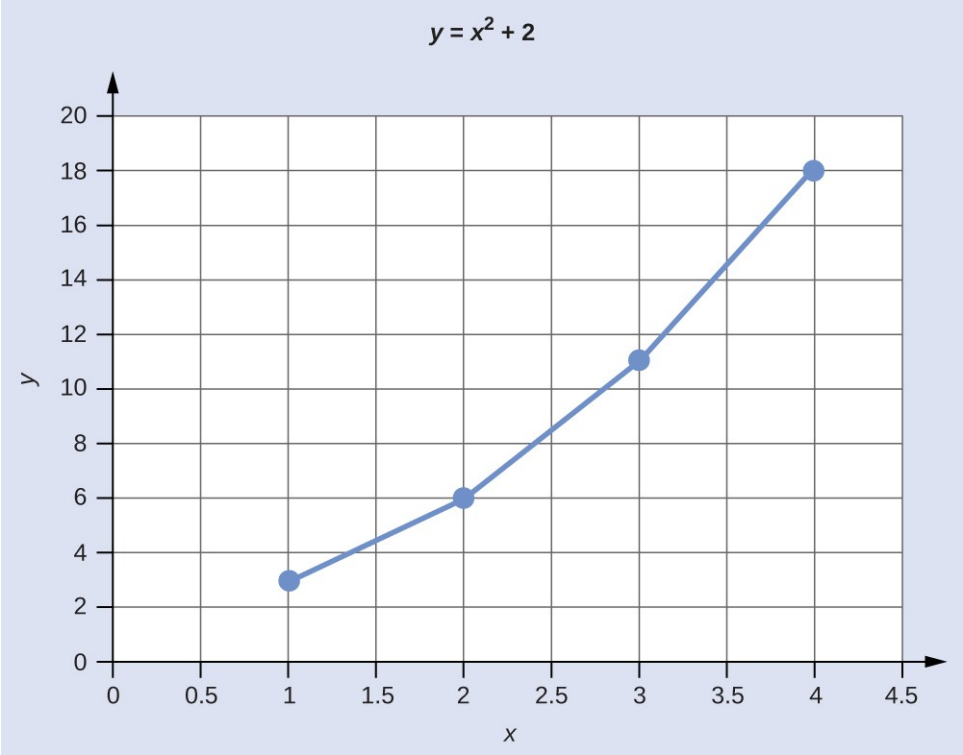
Sé fallið sem lýsir því hvernig y er háð x þekkt, má nota það til að reikna út x,y gagnapör sem síðan er hægt að merkja inn á graf.

Example B12

Að merkja gagnapör inn á graf

Leysið annars stigs jöfnuna 3

x	$y = x^2 + 2$
1	3
2	6
3	11
4	18


$y = x^2 + 2$
20
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
y
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
4.5
x

Appendix C Units and Conversion Factors

Units of Length

meter (m)	= 39.37 inches (in.) = 1.094 yards (yd)
centimeter (cm)	= 0.01 m (exact, definition)
millimeter (mm)	= 0.001 m (exact, definition)
kilometer (km)	= 1000 m (exact, definition)
angstrom (Å)	= 10^{-8} cm (exact, definition) = 10^{-10} m (exact, definition)
yard (yd)	= 0.9144 m
inch (in.)	= 2.54 cm (exact, definition)
mile (US)	= 1.60934 km

Table C1
Lengdareiningar

liter (L)	= 0.001 m^3 (exact, definition) = 1000 cm^3 (exact, definition) = 1.057 (US) quarts
milliliter (mL)	= 0.001 L (exact, definition) = 1 cm^3 (exact, definition)
microliter (μL)	= 10^{-6} L (exact, definition) = 10^{-3} cm^3 (exact, definition)
liquid quart (US)	= 32 (US) liquid ounces (exact, definition) = 0.25 (US) gallon (exact, definition) = 0.9463 L
dry quart	= 1.1012 L
cubic foot (US)	= 28.316 L

Table C2
Rúmmálseiningar

gram (g)	= 0.001 kg (exact, definition)
milligram (mg)	= 0.001 g (exact, definition)
kilogram (kg)	= 1000 g (exact, definition) = 2.205 lb[1] 1 Strangt til tekið eru únsa og pund þyngdareiningar, W (kraftur sem jafngildir margfeldi massa og þyngdarhröðunar, W = mg). Umreikningssamböndin í þessari töflu eru almennt notuð til að jafna saman massa og þyngd, að því gefnu að notað sé viðmiðunargildi fyrir g við yfirborð jarðar.
ton (metric)	=1000 kg (exact, definition) = 2204.62 lb
ounce (oz)	= 28.35 g
pound (lb)	= 0.4535924 kg
ton (short)	=2000 lb (exact, definition) = 907.185 kg
ton (long)	= 2240 lb (exact, definition) = 1.016 metric ton

Table C3
Massaeiningar

4.184 joule (J)	= 1 thermochemical calorie (cal)
1 thermochemical calorie (cal)	= 4.184×10^{7} erg
erg	= 10^{-7} J (exact, definition)
electron-volt (eV)	= 1.60218×10^{-19} J = 23.061 kcal mol^{-1}
liter· atmosphere	= 24.217 cal = 101.325 J (exact, definition)
nutritional calorie (Cal)	= 1000 cal (exact, definition) = 4184 J
British thermal unit (BTU)	= 1054.804 J[2] 2 BTU er sú orka sem þarf til að hita eitt pund af vatni um eina Fahrenheit-gráðu. Nákvæmt samband BTU við júl og aðrar orkueiningar fer því eftir hitastiginu sem BTU er mælt við. 59 °F (15 °C) er algengasta viðmiðunarhitastigið fyrir skilgreiningu BTU í Bandaríkjunum. Við þetta hitastig er umreikningsstuðullinn sá sem gefinn er í þessari töflu.

Table C4
Orkueiningar

torr	= 1 mm Hg (nákvæmt, skilgreining)
paskal (Pa)	= N m^{-2} (exact, definition) = kg m^{-1} s^{-2} (exact, definition)
loftjúpur (atm)	= 760 mm Hg (exact, definition) = 760 torr (exact, definition) = 101,325 N m^{-2} (exact, definition) = 101,325 Pa (exact, definition)
bar	= 10^5 Pa (exact, definition) = 10^5 kg m^{-1} s^{-2} (exact, definition)

Table C5

Appendix D Fundamental Physical Constants

Fundamental Physical Constants

Heiti og tákn	Gildi
atómmassaeining (amu)	$1.6605402 \times 10^{-27}$ kg
Tala Avogadros	$6.02214076 \times 10^{23}$ mol^{-1}
Fasti Boltzmanns (k)	1.380649×10^{-23} J K^{-1}
charge-to-mass ratio for electron (e/m_e)	$1.75881962 \times 10^{11}$ C kg^{-1}
grunneining hleðslu (e)	$1.602176634 \times 10^{-19}$ C
electron rest mass (m_e)	$9.1093897 \times 10^{-31}$ kg
Fasti Faradays (F)	9.6485309×10^{4} C mol^{-1}
gasfasti (R)	8.205784×10^{-2} L atm mol^{-1} K^{-1} = 8.314510 J mol^{-1} K^{-1}
mólrúmmál kjörgass, 1 atm, 0 °C	22.41409 L mol^{-1}
mólrúmmál kjörgass, 1 bar, 0 °C	22.71108 L mol^{-1}
neutron rest mass (m_n)	$1.6749274 \times 10^{-27}$ kg
Fasti Plancks (h)	$6.62607015 \times 10^{-34}$ J s
proton rest mass (m_p)	$1.6726231 \times 10^{-27}$ kg
Fasti Rydbergs (R)	$1.0973731534 \times 10^{7}$ m^{-1} = $2.1798736 \times 10^{-18}$ J
ljóshraði (í lofttæmi) (c)	2.99792458×10^{8} m s^{-1}

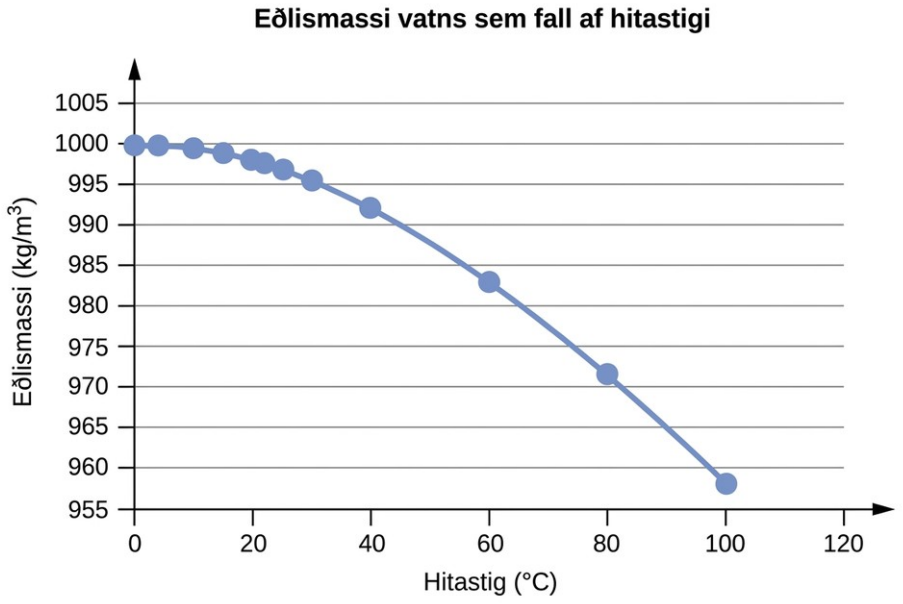
Table D1

Appendix E Water Properties

Water Density (g/mL) at Different Temperatures (°C)

Hitastig	Eðlismassi (g/mL)
0	0.9998395
4	0.9999720 (hámark eðlismassa)
10	0.9997026
15	0.9991026
20	0.9982071
22	0.9977735
25	0.9970479
30	0.9956502
40	0.9922
60	0.9832
80	0.9718
100	0.9584

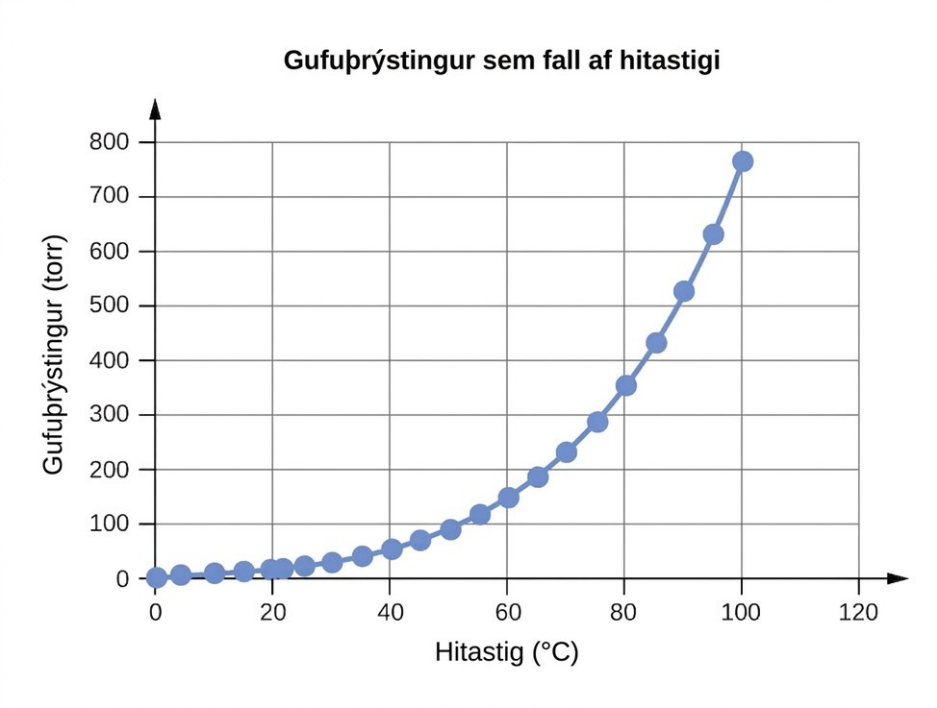
Table E1



Water Vapor Pressure at Different Temperatures (°C)

Hitastig	Gufuþrýstingur (torr)	Gufuþrýstingur (Pa)
0	4.6	613.2812
4	6.1	813.2642
10	9.2	1226.562
15	12.8	1706.522
20	17.5	2333.135
22	19.8	2639.776
25	23.8	3173.064
30	31.8	4239.64
35	42.2	5626.188
40	55.3	7372.707
45	71.9	9585.852
50	92.5	12332.29
55	118.0	15732
60	149.4	19918.31
65	187.5	24997.88
70	233.7	31157.35
75	289.1	38543.39
80	355.1	47342.64
85	433.6	57808.42
90	525.8	70100.71
95	633.9	84512.82
100	760.0	101324.7

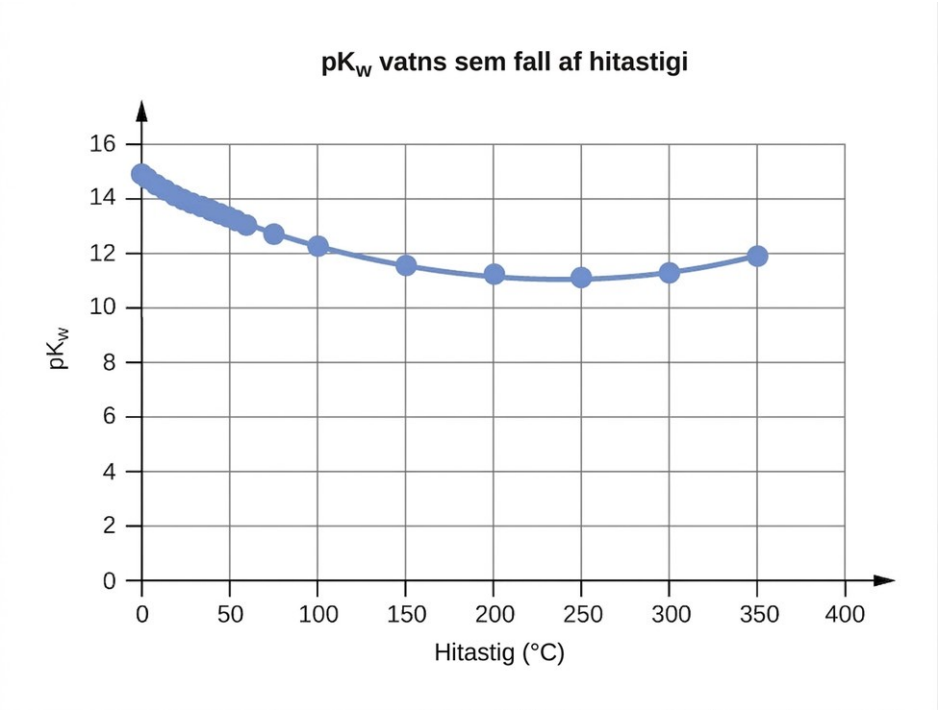
Table E2



Water K_w and pK_w at Different Temperatures (°C)

Hitastig	K_w 10^{-14}	pK_w 1 1 $pK_w = -\log_{10}(K_w)$
0	0.112	14.95
5	0.182	14.74
10	0.288	14.54
15	0.465	14.33
20	0.671	14.17
25	0.991	14.00
30	1.432	13.84
35	2.042	13.69
40	2.851	13.55
45	3.917	13.41
50	5.297	13.28
55	7.080	13.15
60	9.311	13.03
75	19.95	12.70
100	56.23	12.25

Table E3



Specific Heat Capacity for Water

$C°(H_2O(l)) = 4.184\ J \cdot g^{-1} \cdot °C^{-1}$
$C°(H_2O(s)) = 2.093\ J \cdot g^{-1} \cdot °C^{-1}$
$C°(H_2O(g)) = 1.864\ J \cdot g^{-1} \cdot °C^{-1}$

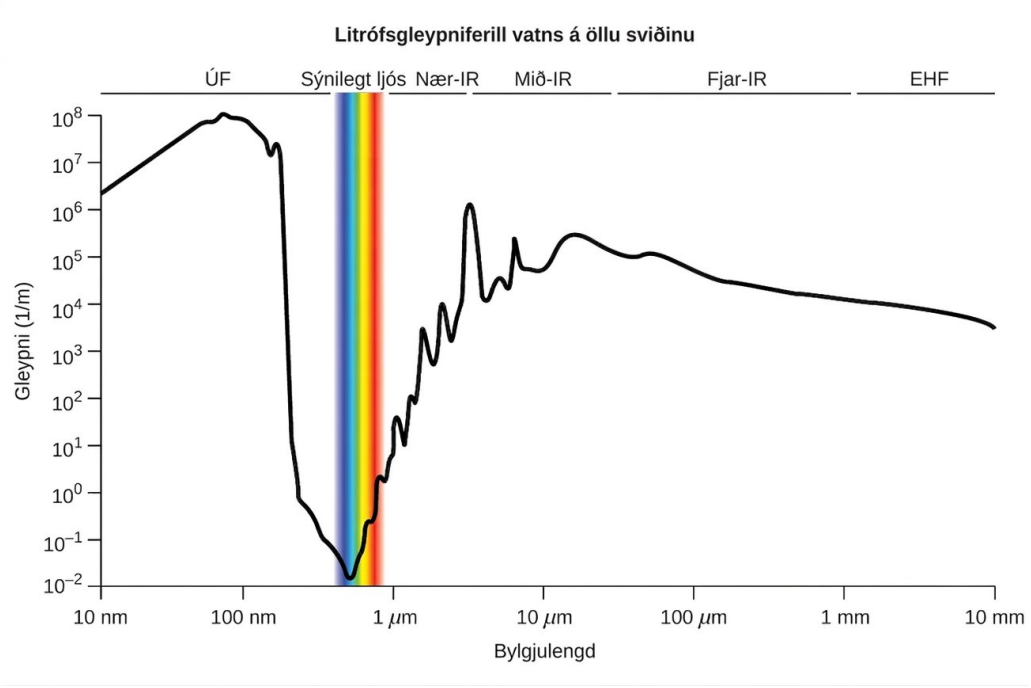
Table E4
Eðlisvarmarými vatns

	Hitastig (K)	Δ*H* (kJ/mol)
bráðnun	273.15	6.088
suða	373.15	40.656 (44.016 at 298 K)

Table E5
Staðalbræðslu- og suðumark vatns og vermi fasaskipta

$K_f = 1.86°C \cdot kg \cdot mol^{-1}$ (cryoscopic constant)
$K_b = 0.51°C \cdot kg \cdot mol^{-1}$ (ebullioscopic constant)

Table E6



Mynd E1 Grafið sýnir ljósgleypni vatns sem fall af bylgjulengd. Gleypni er gefin í öfugum metrum og samsvarar andhverfu þeirrar vegalengdar sem ljós getur farið í gegnum vatn áður en styrkur þess minnkar niður í 1/e (~37%).

Viðauki F Samsetning sýra og basa í söluvöru

F | Samsetning sýra og basa á markaði

Sýra eða basi 1 1 Sýrur og basar eru fáanleg í sölu sem vatnslausnir. Taflan sýnir eiginleika algengra sýru- og basalausna, þar á meðal eðlismassa og styrk. Nafngildi eru gefin þar sem framleiðandi tilgreinir bil fyrir styrk og eðlismassa.	Eðlismassi (g/mL) 2 2 Þessi dálkur inniheldur gögn um hlutfallslegan eðlismassa. Í þessari töflu er hlutfallslegur eðlismassi hlutfall eðlismassa efnis og eðlismassa hreins vatns við sömu skilyrði. Hlutfallslegur eðlismassi er oft tilgreindur á vörumerkingum.	Massaprósenta	Mólstyrkur
edikssýra, ísedik	1.05	99.5%	17.4
ammoníak í vatnslausn 3 3 Þessi lausn er stundum kölluð „ammóníumhýdroxíð“, þótt það heiti sé ekki efnafræðilega nákvæmt.	0.90	28%	14.8
saltsýra	1.18	36%	11.6
saltpéturssýra	1.42	71%	16.0
perklórsýra	1.67	70%	11.65
fosfórsýra	1.70	85%	14.7
natríumhýdroxíð	1.53	50%	19.1
brennisteinssýra	1.84	96%	18.0

Table F1

Viðauki G Staðalvarmafræðilegir eiginleikar valinna efna

G | Staðalvarmafræðilegir eiginleikar valinna efna

Efni	ΔH_f° (kJ mol⁻¹)	ΔG_f° (kJ mol⁻¹)	S° (J K⁻¹ mol⁻¹)
ál			
Al(*s*)	0	0	28.3
Al(*g*)	324.4	285.7	164.54
Al^{3+}(*aq*)	−531	−485	−321.7
Al_2O_3(*s*)	−1676	−1582	50.92
AlF_3(*s*)	−1510.4	−1425	66.5
$AlCl_3$(*s*)	−704.2	−628.8	110.67
$AlCl_3 \cdot 6H_2O$(*s*)	−2691.57	−2269.40	376.56
Al_2S_3(*s*)	−724.0	−492.4	116.9
$Al_2(SO_4)_3$(*s*)	−3445.06	−3506.61	239.32
antímon			
Sb(*s*)	0	0	45.69
Sb(*g*)	262.34	222.17	180.16
Sb_4O_6(*s*)	−1440.55	−1268.17	220.92
$SbCl_3$(*g*)	−313.8	−301.2	337.80
$SbCl_5$(*g*)	−394.34	−334.29	401.94
Sb_2S_3(s)	−174.89	−173.64	182.00
$SbCl_3$(s)	−382.17	−323.72	184.10
SbOCl(s)	−374.0	—	—
arsenic			
As(*s*)	0	0	35.1
As(*g*)	302.5	261.0	174.21
As_4(*g*)	143.9	92.4	314

Efni	ΔH_f° (kJ mol⁻¹)	ΔG_f° (kJ mol⁻¹)	S° (J K⁻¹ mol⁻¹)
$As_4O_6(s)$	−1313.94	−1152.52	214.22
$As_2O_5(s)$	−924.87	−782.41	105.44
$AsCl_3(g)$	−261.50	−248.95	327.06
$As_2S_3(s)$	−169.03	−168.62	163.59
$AsH_3(g)$	66.44	68.93	222.78
$H_3AsO_4(s)$	−906.3	—	—
baríum			
$Ba(s)$	0	0	62.5
$Ba(g)$	180	146	170.24
$Ba^{2+}(aq)$	−537.6	−560.8	9.6
$BaO(s)$	−548.0	−520.3	72.1
$BaCl_2(s)$	−855.0	−806.7	123.7
$BaSO_4(s)$	−1473.2	−1362.3	132.2
beryllíum			
$Be(s)$	0	0	9.50
$Be(g)$	324.3	286.6	136.27
$BeO(s)$	−609.4	−580.1	13.8
bismút			
$Bi(s)$	0	0	56.74
$Bi(g)$	207.1	168.2	187.00
$Bi_2O_3(s)$	−573.88	−493.7	151.5
$BiCl_3(s)$	−379.07	−315.06	176.98
$Bi_2S_3(s)$	−143.1	−140.6	200.4
bór			
$B(s)$	0	0	5.86
$B(g)$	565.0	521.0	153.4
$B_2O_3(s)$	−1273.5	−1194.3	53.97
$B_2H_6(g)$	36.4	87.6	232.1
$H_3BO_3(s)$	−1094.33	−968.92	88.83
$BF_3(g)$	−1136.0	−1119.4	254.4

Efni	ΔH_f° (kJ mol⁻¹)	ΔG_f° (kJ mol⁻¹)	S° (J K⁻¹ mol⁻¹)
$BCl_3(g)$	−403.8	−388.7	290.1
$B_3N_3H_6(l)$	−540.99	−392.79	199.58
$HBO_2(s)$	−794.25	−723.41	37.66
bróm			
$Br_2(l)$	0	0	152.23
$Br_2(g)$	30.91	3.142	245.5
$Br(g)$	111.88	82.429	175.0
$Br^-(aq)$	−120.9	−102.82	80.71
$BrF_3(g)$	−255.60	−229.45	292.42
$HBr(g)$	−36.3	−53.43	198.7
kadmíum			
$Cd(s)$	0	0	51.76
$Cd(g)$	112.01	77.41	167.75
$Cd^{2+}(aq)$	−75.90	−77.61	−73.2
$CdO(s)$	−258.2	−228.4	54.8
$CdCl_2(s)$	−391.5	−343.9	115.3
$CdSO_4(s)$	−933.3	−822.7	123.0
$CdS(s)$	−161.9	−156.5	64.9
kalsíum			
$Ca(s)$	0	0	41.6
$Ca(g)$	178.2	144.3	154.88
$Ca^{2+}(aq)$	−542.96	−553.04	−55.2
$CaO(s)$	−634.9	−603.3	38.1
$Ca(OH)_2(s)$	−985.2	−897.5	83.4
$CaSO_4$(s)	−1434.5	−1322.0	106.5
$CaSO_4 \cdot 2H_2O(s)$	−2022.63	−1797.45	194.14
$CaCO_3(s)$ (calcite)	−1220.0	−1081.4	110.0
$CaSO_3 \cdot H_2O(s)$	−1752.68	−1555.19	184.10
kolefni			
C(s) (grafít)	0	0	5.740

Efni	ΔH_f° (kJ mol⁻¹)	ΔG_f° (kJ mol⁻¹)	S° (J K⁻¹ mol⁻¹)
C(s) (demantur)	1.89	2.90	2.38
C(*g*)	716.681	671.2	158.1
CO(*g*)	−110.52	−137.15	197.7
CO_2(*g*)	−393.51	−394.36	213.8
CO_3^{2-}(*aq*)	−677.1	−527.8	−56.9
CH_4(*g*)	−74.6	−50.5	186.3
CH_3OH(*l*)	−239.2	−166.6	126.8
CH_3OH(*g*)	−201.0	−162.3	239.9
CCl_4(*l*)	−128.2	−62.5	214.4
CCl_4(*g*)	−95.7	−58.2	309.7
$CHCl_3$(*l*)	−134.1	−73.7	201.7
$CHCl_3$(*g*)	−103.14	−70.34	295.71
CS_2(*l*)	89.70	65.27	151.34
CS_2(*g*)	116.9	66.8	238.0
C_2H_2(*g*)	227.4	209.2	200.9
C_2H_4(*g*)	52.4	68.4	219.3
C_2H_6(*g*)	−84.0	−32.0	229.2
CH_3CO_2H(*l*)	−484.3	−389.9	159.8
CH_3CO_2H(*g*)	−434.84	−376.69	282.50
C_2H_5OH(*l*)	−277.6	−174.8	160.7
C_2H_5OH(*g*)	−234.8	−167.9	281.6
HCO_3^-(*aq*)	−691.11	−587.06	95
C_3H_8(*g*)	−103.8	−23.4	270.3
C_6H_6(*g*)	82.927	129.66	269.2
C_6H_6(*l*)	49.1	124.50	173.4
CH_2Cl_2(*l*)	−124.2	−63.2	177.8
CH_2Cl_2(*g*)	−95.4	−65.90	270.2
CH_3Cl(*g*)	−81.9	−60.2	234.6
C_2H_5Cl(*l*)	−136.52	−59.31	190.79
C_2H_5Cl(*g*)	−112.17	−60.39	276.00

Efni	ΔH_f° (kJ mol⁻¹)	ΔG_f° (kJ mol⁻¹)	S° (J K⁻¹ mol⁻¹)
$C_2N_2(g)$	308.98	297.36	241.90
HCN(*l*)	108.9	125.0	112.8
HCN(*g*)	135.5	124.7	201.8
sesíum			
$Cs^+(aq)$	−248	−282.0	133
klór			
$Cl_2(g)$	0	0	223.1
Cl(*g*)	121.3	105.70	165.2
$Cl^-(aq)$	−167.2	−131.2	56.5
ClF(*g*)	−54.48	−55.94	217.78
$ClF_3(g)$	−158.99	−118.83	281.50
$Cl_2O(g)$	80.3	97.9	266.2
$Cl_2O_7(l)$	238.1	—	—
$Cl_2O_7(g)$	272.0	—	—
HCl(*g*)	−92.307	−95.299	186.9
$HClO_4(l)$	−40.58	—	—
króm			
Cr(*s*)	0	0	23.77
Cr(*g*)	396.6	351.8	174.50
$CrO_4^{2-}(aq)$	−881.2	−727.8	50.21
$Cr_2O_7^{2-}(aq)$	−1490.3	−1301.1	261.9
$Cr_2O_3(s)$	−1139.7	−1058.1	81.2
$CrO_3(s)$	−589.5	—	—
$(NH_4)_2Cr_2O_7(s)$	−1806.7	—	—
kóbalt			
Co(*s*)	0	0	30.0
$Co^{2+}(aq)$	−67.4	−51.5	−155
$Co^{3+}(aq)$	92	134	−305.0
CoO(*s*)	−237.9	−214.2	52.97
$Co_3O_4(s)$	−910.02	−794.98	114.22

Efni	ΔH_f° (kJ mol⁻¹)	ΔG_f° (kJ mol⁻¹)	S° (J K⁻¹ mol⁻¹)
$Co(NO_3)_2(s)$	−420.5	—	—
kopar			
$Cu(s)$	0	0	33.15
$Cu(g)$	338.32	298.58	166.38
$Cu^+(aq)$	51.9	50.2	−26
$Cu^{2+}(aq)$	64.77	65.49	−99.6
$CuO(s)$	−157.3	−129.7	42.63
$Cu_2O(s)$	−168.6	−146.0	93.14
$CuS(s)$	−53.1	−53.6	66.5
$Cu_2S(s)$	−79.5	−86.2	120.9
$CuSO_4(s)$	−771.36	−662.2	109.2
$Cu(NO_3)_2(s)$	−302.9	—	—
flúor			
$F_2(g)$	0	0	202.8
$F(g)$	79.4	62.3	158.8
$F^-(aq)$	−332.6	−278.8	−13.8
$F_2O(g)$	24.7	41.9	247.43
$HF(g)$	−273.3	−275.4	173.8
vetni			
$H_2(g)$	0	0	130.7
$H(g)$	217.97	203.26	114.7
$H^+(aq)$	0	0	0
$OH^-(aq)$	−230.0	−157.2	−10.75
$H_3O^+(aq)$	−285.8		69.91
$H_2O(l)$	−285.83	−237.1	70.0
$H_2O(g)$	−241.82	−228.59	188.8
$H_2O_2(l)$	−187.78	−120.35	109.6
$H_2O_2(g)$	−136.3	−105.6	232.7
$HF(g)$	−273.3	−275.4	173.8
$HCl(g)$	−92.307	−95.299	186.9

Efni	ΔH_f° (kJ mol⁻¹)	ΔG_f° (kJ mol⁻¹)	S° (J K⁻¹ mol⁻¹)
HBr(*g*)	−36.3	−53.43	198.7
HI(*g*)	26.48	1.70	206.59
H_2S(*g*)	−20.6	−33.4	205.8
H_2Se(*g*)	29.7	15.9	219.0
HNO_3	−206.64	—	—
joð			
I_2(*s*)	0	0	116.14
I_2(*g*)	62.438	19.3	260.7
I(*g*)	106.84	70.2	180.8
I^-(*aq*)	−55.19	−51.57	11.13
IF(*g*)	95.65	−118.49	236.06
ICl(*g*)	17.78	−5.44	247.44
IBr(*g*)	40.84	3.72	258.66
IF_7(*g*)	−943.91	−818.39	346.44
HI(*g*)	26.48	1.70	206.59
járn			
Fe(*s*)	0	0	27.3
Fe(*g*)	416.3	370.7	180.5
Fe^{2+}(*aq*)	−89.1	−78.90	−137.7
Fe^{3+}(*aq*)	−48.5	−4.7	−315.9
Fe_2O_3(*s*)	−824.2	−742.2	87.40
Fe_3O_4(*s*)	−1118.4	−1015.4	146.4
$Fe(CO)_5$(*l*)	−774.04	−705.42	338.07
$Fe(CO)_5$(*g*)	−733.87	−697.26	445.18
$FeCl_2$(*s*)	−341.79	−302.30	117.95
$FeCl_3$(*s*)	−399.49	−334.00	142.3
FeO(*s*)	−272.0	−255.2	60.75
$Fe(OH)_2$(*s*)	−569.0	−486.5	88.
$Fe(OH)_3$(*s*)	−823.0	−696.5	106.7
FeS(*s*)	−100.0	−100.4	60.29

Efni	ΔH_f° (kJ mol⁻¹)	ΔG_f° (kJ mol⁻¹)	S° (J K⁻¹ mol⁻¹)
$Fe_3C(s)$	25.10	20.08	104.60
blý			
$Pb(s)$	0	0	64.81
$Pb(g)$	195.2	162.	175.4
$Pb^{2+}(aq)$	−1.7	−24.43	10.5
PbO(s) (gult)	−217.32	−187.89	68.70
PbO(s) (rautt)	−218.99	−188.93	66.5
$Pb(OH)_2(s)$	−515.9	—	—
$PbS(s)$	−100.4	−98.7	91.2
$Pb(NO_3)_2(s)$	−451.9	—	—
$PbO_2(s)$	−277.4	−217.3	68.6
$PbCl_2(s)$	−359.4	−314.1	136.0
litíum			
$Li(s)$	0	0	29.1
$Li(g)$	159.3	126.6	138.8
$Li^+(aq)$	−278.5	−293.3	13.4
$LiH(s)$	−90.5	−68.3	20.0
$Li(OH)(s)$	−487.5	−441.5	42.8
$LiF(s)$	−616.0	−587.5	35.7
$Li_2CO_3(s)$	−1216.04	−1132.19	90.17
magnesíum			
$Mg^{2+}(aq)$	−466.9	−454.8	−138.1
mangan			
$Mn(s)$	0	0	32.0
$Mn(g)$	280.7	238.5	173.7
$Mn^{2+}(aq)$	−220.8	−228.1	−73.6
$MnO(s)$	−385.2	−362.9	59.71
$MnO_2(s)$	−520.03	−465.1	53.05
$Mn_2O_3(s)$	−958.97	−881.15	110.46
$Mn_3O_4(s)$	−1378.83	−1283.23	155.64

Efni	ΔH_f° (kJ mol⁻¹)	ΔG_f° (kJ mol⁻¹)	S° (J K⁻¹ mol⁻¹)
$MnO_4^-(aq)$	−541.4	−447.2	191.2
$MnO_4^{2-}(aq)$	−653.0	−500.7	59
kvikasilfur			
$Hg(l)$	0	0	75.9
$Hg(g)$	61.4	31.8	175.0
$Hg^{2+}(aq)$		164.8	
$Hg^{2+}(aq)$	172.4	153.9	84.5
HgO(s) (rautt)	−90.83	−58.5	70.29
HgO(s) (gult)	−90.46	−58.43	71.13
$HgCl_2(s)$	−224.3	−178.6	146.0
$Hg_2Cl_2(s)$	−265.4	−210.7	191.6
HgS(s) (rautt)	−58.16	−50.6	82.4
HgS(s) (svart)	−53.56	−47.70	88.28
$HgSO_4(s)$	−707.51	−594.13	0.00
nikkel			
$Ni^{2+}(aq)$	−64.0	−46.4	−159
köfnunarefni			
$N_2(g)$	0	0	191.6
$N(g)$	472.704	455.5	153.3
$NO(g)$	90.25	87.6	210.8
$NO_2(g)$	33.2	51.30	240.1
$N_2O(g)$	81.6	103.7	220.0
$N_2O_3(g)$	83.72	139.41	312.17
$NO_3^-(aq)$	−205.0	−108.7	146.4
$N_2O_4(g)$	11.1	99.8	304.4
$N_2O_5(g)$	11.3	115.1	355.7
$NH_3(g)$	−45.9	−16.5	192.8
$NH_4^+(aq)$	−132.5	−79.31	113.4
$N_2H_4(l)$	50.63	149.43	121.21
$N_2H_4(g)$	95.4	159.4	238.5

Efni	ΔH_f° (kJ mol⁻¹)	ΔG_f° (kJ mol⁻¹)	S° (J K⁻¹ mol⁻¹)
$NH_4NO_3(s)$	−365.56	−183.87	151.08
$NH_4Cl(s)$	−314.43	−202.87	94.6
$NH_4Br(s)$	−270.8	−175.2	113.0
$NH_4I(s)$	−201.4	−112.5	117.0
$NH_4NO_2(s)$	−256.5	—	—
$HNO_3(l)$	−174.1	−80.7	155.6
$HNO_3(g)$	−133.9	−73.5	266.9
$HNO_3(aq)$	−207.4	−110.5	146
súrefni			
$O_2(g)$	0	0	205.2
$O(g)$	249.17	231.7	161.1
$O_3(g)$	142.7	163.2	238.9
fosfór			
$P_4(s)$	0	0	164.4
$P_4(g)$	58.91	24.4	280.0
$P(g)$	314.64	278.25	163.19
$PH_3(g)$	5.4	13.5	210.2
$PCl_3(g)$	−287.0	−267.8	311.78
$PCl_5(g)$	−374.9	−305.0	364.4
$P_4O_6(s)$	−1640.1	—	—
$P_4O_{10}(s)$	−2984.0	−2697.0	228.86
$PO_4^{3-}(aq)$	−1277	−1019	−222
$HPO_3(s)$	−948.5	—	—
$HPO_4^{2-}(aq)$	−1292.1	−1089.3	−33
$H_2PO_4^{2-}(aq)$	−1296.3	−1130.4	90.4
$H_3PO_2(s)$	−604.6	—	—
$H_3PO_3(s)$	−964.4	—	—
$H_3PO_4(s)$	−1279.0	−1119.1	110.50
$H_3PO_4(l)$	−1266.9	−1124.3	110.5
$H_4P_2O_7(s)$	−2241.0	—	—

Efni	ΔH_f° (kJ mol⁻¹)	ΔG_f° (kJ mol⁻¹)	S° (J K⁻¹ mol⁻¹)
$POCl_3(l)$	–597.1	–520.8	222.5
$POCl_3(g)$	–558.5	–512.9	325.5
kalíum			
K(*s*)	0	0	64.7
K(*g*)	89.0	60.5	160.3
$K^+(aq)$	–252.4	–283.3	102.5
KF(*s*)	–576.27	–537.75	66.57
KCl(*s*)	–436.5	–408.5	82.6
rúbidíum			
$Rb^+(aq)$	–246	–282.2	124
kísill			
Si(*s*)	0	0	18.8
Si(*g*)	450.0	405.5	168.0
$SiO_2(s)$	–910.7	–856.3	41.5
$SiH_4(g)$	34.3	56.9	204.6
$H_2SiO_3(s)$	–1188.67	–1092.44	133.89
$H_4SiO_4(s)$	–1481.14	–1333.02	192.46
$SiF_4(g)$	–1615.0	–1572.8	282.8
$SiCl_4(l)$	–687.0	–619.8	239.7
$SiCl_4(g)$	–662.75	–622.58	330.62
SiC(*s, beta-teningslaga*)	–73.22	–70.71	16.61
SiC(*s, alfa-sexhyrndur*)	–71.55	–69.04	16.48
silfur			
Ag(*s*)	0	0	42.55
Ag(*g*)	284.9	246.0	172.89
$Ag^+(aq)$	105.6	77.11	72.68
$Ag_2O(s)$	–31.05	–11.20	121.3
AgCl(*s*)	–127.0	–109.8	96.3
$Ag_2S(s)$	–32.6	–40.7	144.0

Efni	ΔH_f° (kJ mol⁻¹)	ΔG_f° (kJ mol⁻¹)	S° (J K⁻¹ mol⁻¹)
natríum			
Na(*s*)	0	0	51.3
Na(*g*)	107.5	77.0	153.7
Na^+(*aq*)	−240.1	−261.9	59
Na_2O(*s*)	−414.2	−375.5	75.1
NaCl(*s*)	−411.2	−384.1	72.1
strontíum			
Sr^{2+}(*aq*)	−545.8	−557.3	−32.6
brennisteinn			
S_8(*s*) (rhombic)	0	0	256.8
S(*g*)	278.81	238.25	167.82
S^{2-}(*aq*)	41.8	83.7	22
SO_2(*g*)	−296.83	−300.1	248.2
SO_3(*g*)	−395.72	−371.06	256.76
$SO_4^{\ 2-}$(*aq*)	−909.3	−744.5	20.1
$S_2O_3^{\ 2-}$(*aq*)	−648.5	−522.5	67
H_2S(*g*)	−20.6	−33.4	205.8
HS^-(*aq*)	−17.7	12.6	61.1
H_2SO_4(*l*)	−813.989	−690.00	156.90
$HSO_4^{\ -}$(*aq*)	−885.75	−752.87	126.9
$H_2S_2O_7$(*s*)	−1273.6	—	—
SF_4(*g*)	−728.43	−684.84	291.12
SF_6(*g*)	−1220.5	−1116.5	291.5
SCl_2(*l*)	−50	—	—
SCl_2(*g*)	−19.7	—	—
S_2Cl_2(*l*)	−59.4	—	—
S_2Cl_2(*g*)	−19.50	−29.25	319.45
$SOCl_2$(*g*)	−212.55	−198.32	309.66
$SOCl_2$(*l*)	−245.6	—	—
SO_2Cl_2(*l*)	−394.1	—	—

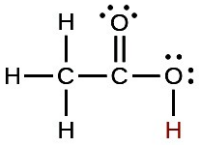
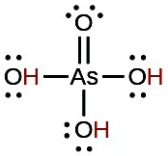
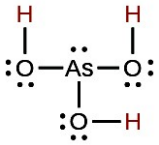
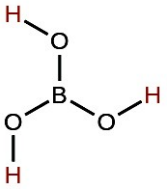
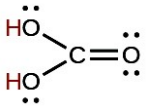
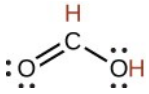
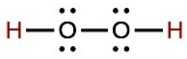
Efni	ΔH_f° (kJ mol⁻¹)	ΔG_f° (kJ mol⁻¹)	S° (J K⁻¹ mol⁻¹)
SO_2Cl_2(g)	−354.80	−310.45	311.83
tin			
Sn(*s*)	0	0	51.2
Sn(*g*)	301.2	266.2	168.5
SnO(*s*)	−285.8	−256.9	56.5
SnO_2(*s*)	−577.6	−515.8	49.0
$SnCl_4$(*l*)	−511.3	−440.1	258.6
$SnCl_4$(*g*)	−471.5	−432.2	365.8
títan			
Ti(*s*)	0	0	30.7
Ti(*g*)	473.0	428.4	180.3
TiO_2(*s*)	−944.0	−888.8	50.6
$TiCl_4$(*l*)	−804.2	−737.2	252.4
$TiCl_4$(*g*)	−763.2	−726.3	353.2
volfram			
W(*s*)	0	0	32.6
W(*g*)	849.4	807.1	174.0
WO_3(*s*)	−842.9	−764.0	75.9
sink			
Zn(*s*)	0	0	41.6
Zn(*g*)	130.73	95.14	160.98
Zn^{2+}(*aq*)	−153.9	−147.1	−112.1
ZnO(*s*)	−350.5	−320.5	43.7
$ZnCl_2$(*s*)	−415.1	−369.43	111.5
ZnS(*s*)	−206.0	−201.3	57.7
$ZnSO_4$(*s*)	−982.8	−871.5	110.5
$ZnCO_3$(*s*)	−812.78	−731.57	82.42
flóksambönd			
$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]NO_3$, *cis*	−898.7	—	—

Efni	ΔH_f° (kJ mol⁻¹)	ΔG_f° (kJ mol⁻¹)	S° (J K⁻¹ mol⁻¹)
$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]NO_3$, *trans*	−896.2	—	—
$NH_4[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$	−837.6	—	—
$[Co(NH_3)_6]$ $[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]_3$	−2733.0	—	—
$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$, *cis*	−874.9	—	—
$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$, *trans*	−877.4	—	—
$[Co(en)_2(NO_2)_2]NO_3$, *cis*	−689.5	—	—
$[Co(en)_2Cl_2]Cl$, *cis*	−681.2	—	—
$[Co(en)_2Cl_2]Cl$, *trans*	−677.4	—	—
$[Co(en)_3](ClO_4)_3$	−762.7	—	—
$[Co(en)_3]Br_2$	−595.8	—	—
$[Co(en)_3]I_2$	−475.3	—	—
$[Co(en)_3]I_3$	−519.2	—	—
$[Co(NH_3)_6](ClO_4)_3$	−1034.7	−221.1	615
$[Co(NH_3)_5NO_2](NO_3)_2$	−1088.7	−412.9	331
$[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$	−1282.0	−524.5	448
$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$	−1017.1	−582.5	366.1
$[Pt(NH_3)_4]Cl_2$	−725.5	—	—
$[Ni(NH_3)_6]Cl_2$	−994.1	—	—
$[Ni(NH_3)_6]Br_2$	−923.8	—	—
$[Ni(NH_3)_6]I_2$	−808.3	—	—

Table G1

Appendix H Ionization Constants of Weak Acids

H | Jónunarfastar veikra sýra

Sýra	Efnaformúla	K_a at 25 °C	Lewis-bygging
edikssýra	$CH_3CO_2\mathbf{H}$	1.8×10^{-5}	
arsenic	$\mathbf{H_3}AsO_4$	5.5×10^{-3}	
	$H_2AsO_4^-$	1.7×10^{-7}	
	$HAsO_4^{2-}$	3.0×10^{-12}	
arsensýrlingur	$\mathbf{H_3}AsO_3$	5.1×10^{-10}	
bórsýra	$\mathbf{H_3}BO_3$	5.4×10^{-10}	
kolsýra	$\mathbf{H_2}CO_3$	4.3×10^{-7}	
	HCO_3^-	4.7×10^{-11}	
maurasýra	$HCO_2\mathbf{H}$	1.8×10^{-4}	
asíðsýra	$\mathbf{H}N_3$	2.5×10^{-5}	
blásýra	$\mathbf{H}CN$	4.9×10^{-10}	
vetnisflúorsýra	$\mathbf{H}F$	6.4×10^{-4}	
vetnisperoxíð	$\mathbf{H_2}O_2$	2.4×10^{-12}	
vetnisselenío	$\mathbf{H_2}Se$	1.29×10^{-4}	

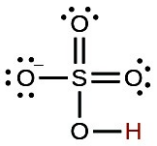
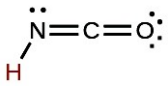
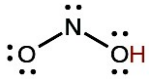
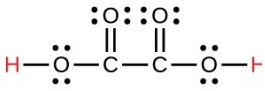
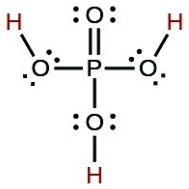
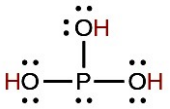
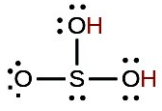
Sýra	Efnaformúla	K_a at 25 °C	Lewis-bygging
	HSe$^-$	1×10^{-12}	
vetnissúlfatjón	HSO_4^-	1.2×10^{-2}	
vetnissúlfíð	$\mathbf{H_2}S$	8.9×10^{-8}	
	HS$^-$	1.0×10^{-19}	
vetnistellúríð	$\mathbf{H_2}Te$	2.3×10^{-3}	
	HTe$^-$	1.6×10^{-11}	
undirbrómsýra	**H**BrO	2.8×10^{-9}	
undirklórsýra	**H**ClO	2.9×10^{-8}	
ísósýansýra	**H**CNO	2×10^{-4}	
nítrítsýra	**H**NO_2	4.6×10^{-4}	
oxalsýra	$\mathbf{H_2}C_2O_4$	6.0×10^{-2}	
	$HC_2O_4^-$	6.1×10^{-5}	
fosfórsýra	$\mathbf{H_3}PO_4$	7.5×10^{-3}	
	$H_2PO_3^-$	6.2×10^{-8}	
	HPO_4^{2-}	4.2×10^{-13}	
fosfórsýrlingur	$\mathbf{H_3}PO_3$	5×10^{-2}	
	$H_2PO_3^-$	2.0×10^{-7}	
brennisteinssýrlingur	$\mathbf{H_2}SO_3$	1.6×10^{-2}	
	HSO_3^-	6.4×10^{-8}	

Table H1

Appendix I Ionization Constants of Weak Bases

I | Jónunarfastar veikra basa

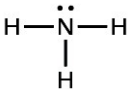
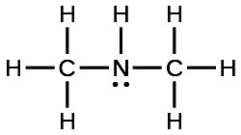
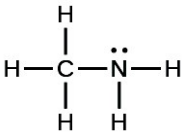
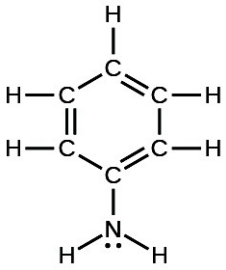
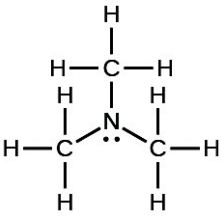
Basi	Lewis-bygging	K_b at 25 °C
ammoníak		1.8×10^{-5}
dímetýlamín		5.9×10^{-4}
metýlamín		4.4×10^{-4}
fenýlamín (anilín)		4.3×10^{-10}
þrímetýlamín		6.3×10^{-5}

Table I1

Appendix J Solubility Products

Solubility Products

Efni	K_{sp} at 25 °C
ál	
$Al(OH)_3$	2×10^{-32}
baríum	
$BaCO_3$	1.6×10^{-9}
$BaC_2O_4 \cdot 2H_2O$	1.1×10^{-7}
$BaSO_4$	2.3×10^{-8}
$BaCrO_4$	8.5×10^{-11}
BaF_2	2.4×10^{-5}
$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	5.0×10^{-3}
$Ba_3(PO_4)_2$	6×10^{-39}
$Ba_3(AsO_4)_2$	1.1×10^{-13}
bismút	
BiO(OH)	4×10^{-10}
BiOCl	1.8×10^{-31}
Bi_2S_3	1×10^{-97}
kadmíum	
$Cd(OH)_2$	5.9×10^{-15}
CdS	1.0×10^{-28}
$CdCO_3$	5.2×10^{-12}
kalsíum	
$Ca(OH)_2$	1.3×10^{-6}
$CaCO_3$	8.7×10^{-9}
CaSO4·2H$_2$O	6.1×10^{-5}
$CaC_2O_4 \cdot H_2O$	1.96×10^{-9}

Efni	K_{sp} at 25 °C
$Ca_3(PO_4)_2$	1.3×10^{-32}
$CaHPO_4$	7×10^{-7}
CaF_2	4.0×10^{-11}
króm	
$Cr(OH)_3$	6.7×10^{-31}
kóbalt	
$Co(OH)_2$	2.5×10^{-16}
$CoS(\alpha)$	5×10^{-22}
$CoS(\beta)$	3×10^{-26}
$CoCO_3$	1.4×10^{-13}
$Co(OH)_3$	2.5×10^{-43}
kopar	
CuCl	1.2×10^{-6}
CuBr	6.27×10^{-9}
CuI	1.27×10^{-12}
CuSCN	1.6×10^{-11}
Cu_2S	2.5×10^{-48}
$Cu(OH)_2$	2.2×10^{-20}
CuS	8.5×10^{-45}
$CuCO_3$	2.5×10^{-10}
járn	
$Fe(OH)_2$	1.8×10^{-15}
$FeCO_3$	2.1×10^{-11}
FeS	3.7×10^{-19}
$Fe(OH)_3$	4×10^{-38}
blý	
$Pb(OH)_2$	1.2×10^{-15}
PbF_2	4×10^{-8}

Efni	K_{sp} at 25 °C
$PbCl_2$	1.6×10^{-5}
$PbBr_2$	4.6×10^{-6}
PbI_2	1.4×10^{-8}
$PbCO_3$	1.5×10^{-15}
PbS	7×10^{-29}
$PbCrO_4$	2×10^{-16}
$PbSO_4$	1.3×10^{-8}
$Pb_3(PO_4)_2$	1×10^{-54}
magnesíum	
$Mg(OH)_2$	8.9×10^{-12}
$MgCO_3 \cdot 3H_2O$	*ca* 1×10^{-5}
$MgNH_4PO_4$	3×10^{-13}
MgF_2	6.4×10^{-9}
MgC_2O_4	7×10^{-7}
mangan	
$Mn(OH)_2$	2×10^{-13}
$MnCO_3$	8.8×10^{-11}
MnS	2.3×10^{-13}
kvikasilfur	
$Hg_2O \cdot H_2O$	3.6×10^{-26}
Hg_2Cl_2	1.1×10^{-18}
Hg_2Br_2	1.3×10^{-22}
Hg_2I_2	4.5×10^{-29}
Hg_2CO_3	9×10^{-15}
Hg_2SO_4	7.4×10^{-7}
Hg_2S	1.0×10^{-47}
Hg_2CrO_4	2×10^{-9}
HgS	1.6×10^{-54}

Efni	K_{sp} at 25 °C
nikkel	
$Ni(OH)_2$	1.6×10^{-16}
$NiCO_3$	1.4×10^{-7}
NiS(*α*)	4×10^{-20}
NiS(*β*)	1.3×10^{-25}
kalíum	
$KClO_4$	1.05×10^{-2}
K_2PtCl_6	7.48×10^{-6}
$KHC_4H_4O_6$	3×10^{-4}
silfur	
$\frac{1}{2}Ag_2O\left(Ag^+ + OH^-\right)$	2×10^{-8}
AgCl	1.6×10^{-10}
AgBr	5.0×10^{-13}
AgI	1.5×10^{-16}
AgCN	1.2×10^{-16}
AgSCN	1.0×10^{-12}
Ag_2S	1.6×10^{-49}
Ag_2CO_3	8.1×10^{-12}
Ag_2CrO_4	9.0×10^{-12}
$Ag_4Fe(CN)_6$	1.55×10^{-41}
Ag_2SO_4	1.2×10^{-5}
Ag_3PO_4	1.8×10^{-18}
strontíum	
$Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$	3.2×10^{-4}
$SrCO_3$	7×10^{-10}
$SrCrO_4$	3.6×10^{-5}
$SrSO_4$	3.2×10^{-7}
$SrC_2O_4 \cdot H_2O$	4×10^{-7}

Efni	**K_{sp} at 25 °C**
þallíum	
TlCl	1.7×10^{-4}
TlSCN	1.6×10^{-4}
Tl_2S	6×10^{-22}
$Tl(OH)_3$	6.3×10^{-46}
tin	
$Sn(OH)_2$	3×10^{-27}
SnS	1×10^{-26}
$Sn(OH)_4$	1.0×10^{-57}
sink	
$ZnCO_3$	2×10^{-10}

Table J1

Viðauki K Myndunarfastar komplexjóna

K | Myndunarfastar fyrir flókjónir

Jafnvægi	K_f
$Al^{3+} + 6\,F^- \rightleftharpoons [AlF_6]^{3-}$	7×10^{19}
$Cd^{2+} + 4\,NH_3 \rightleftharpoons \left[Cd(NH_3)_4\right]^{2+}$	1.3×10^{7}
$Cd^{2+} + 4\,CN^- \rightleftharpoons \left[Cd(CN)_4\right]^{2-}$	3×10^{18}
$Co^{2+} + 6\,NH_3 \rightleftharpoons \left[Co(NH_3)_6\right]^{2+}$	1.3×10^{5}
$Co^{3+} + 6\,NH_3 \rightleftharpoons \left[Co(NH_3)_6\right]^{3+}$	2.3×10^{33}
$Cu^{+} + 2\,CN^- \rightleftharpoons \left[Cu(CN)_2\right]^{-}$	1.0×10^{16}
$Cu^{2+} + 4\,NH_3 \rightleftharpoons \left[Cu(NH_3)_4\right]^{2+}$	1.7×10^{13}
$Fe^{2+} + 6\,CN^- \rightleftharpoons \left[Fe(CN)_6\right]^{4-}$	1.5×10^{35}
$Fe^{3+} + 6\,CN^- \rightleftharpoons \left[Fe(CN)_6\right]^{3-}$	2×10^{43}
$Fe^{3+} + 6\,SCN^- \rightleftharpoons \left[Fe(SCN)_6\right]^{3-}$	3.2×10^{3}
$Hg^{2+} + 4\,Cl^- \rightleftharpoons \left[HgCl_4\right]^{2-}$	1.1×10^{16}
$Ni^{2+} + 6\,NH_3 \rightleftharpoons \left[Ni(NH_3)_6\right]^{2+}$	2.0×10^{8}
$Ag^{+} + 2\,Cl^- \rightleftharpoons \left[AgCl_2\right]^{-}$	1.8×10^{5}
$Ag^{+} + 2\,CN^- \rightleftharpoons \left[Ag(CN)_2\right]^{-}$	1×10^{21}
$Ag^{+} + 2\,NH_3 \rightleftharpoons \left[Ag(NH_3)_2\right]^{+}$	1.7×10^{7}
$Zn^{2+} + 4\,CN^- \rightleftharpoons \left[Zn(CN)_4\right]^{2-}$	2.1×10^{19}
$Zn^{2+} + 4\,OH^- \rightleftharpoons \left[Zn(OH)_4\right]^{2-}$	2×10^{15}
$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons \left[Fe(SCN)\right]^{2+}$	8.9×10^{2}

Jafnvægi	K_f
$Ag^{+} + 4\,SCN^{-} \rightleftharpoons \left[Ag(SCN)_4\right]^{3-}$	1.2×10^{10}
$Pb^{2+} + 4\,I^{-} \rightleftharpoons \left[PbI_4\right]^{2-}$	3.0×10^{4}
$Pt^{2+} + 4\,Cl^{-} \rightleftharpoons \left[PtCl_4\right]^{2-}$	1×10^{16}
$Cu^{2+} + 4\,CN^{-} \rightleftharpoons \left[Cu(CN)_4\right]^{2-}$	1.0×10^{25}
$Co^{2+} + 4\,SCN^{-} \rightleftharpoons \left[Co(SCN)_4\right]^{2-}$	1×10^{3}

Table K1

Appendix L Standard Electrode (Half-Cell) Potentials

L | Staðalspenna rafskauta (hálfhólfa)

Hálfhvarf	***E°* (V)**
$Ag^{+} + e^{-} \rightarrow Ag$	+0.7996
$AgCl + e^{-} \rightarrow Ag + Cl^{-}$	+0.22233
$\left[Ag(CN)_2\right]^{-} + e^{-} \rightarrow Ag + 2\,CN^{-}$	−0.31
$Ag_2CrO_4 + 2\,e^{-} \rightarrow 2\,Ag + {CrO_4}^{2-}$	+0.45
$\left[Ag(NH_3)_2\right]^{+} + e^{-} \rightarrow Ag + 2\,NH_3$	+0.373
$\left[Ag(S_2O_3)_2\right]^{3+} + e^{-} \rightarrow Ag + 2{S_2O_3}^{2-}$	+0.017
$\left[AlF_6\right]^{3-} + 3\,e^{-} \rightarrow Al + 6\,F^{-}$	−2.07
$Al^{3+} + 3\,e^{-} \rightarrow Al$	−1.662
$Am^{3+} + 3\,e^{-} \rightarrow Am$	−2.048
$Au^{3+} + 3\,e^{-} \rightarrow Au$	+1.498
$Au^{+} + e^{-} \rightarrow Au$	+1.692
$Ba^{2+} + 2\,e^{-} \rightarrow Ba$	−2.912
$Be^{2+} + 2\,e^{-} \rightarrow Be$	−1.847
$Br_2(aq) + 2\,e^{-} \rightarrow 2\,Br^{-}$	+1.0873
$Ca^{2+} + 2\,e^{-} \rightarrow Ca$	−2.868
$Ce^{3} + 3\,e^{-} \rightarrow Ce$	−2.483
$Ce^{4+} + e^{-} \rightarrow Ce^{3+}$	+1.61
$Cd^{2+} + 2\,e^{-} \rightarrow Cd$	−0.4030
$\left[Cd(CN)_4\right]^{2-} + 2\,e^{-} \rightarrow Cd + 4\,CN^{-}$	−1.09
$\left[Cd(NH_3)_4\right]^{2+} + 2\,e^{-} \rightarrow Cd + 4\,NH_3$	−0.61

Hálfhvarf	E° (V)
$CdS + 2e^- \rightarrow Cd + S^{2-}$	−1.17
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	+1.35827
$ClO_4^- + H_2O + 2e^- \rightarrow ClO_3^- + 2OH^-$	+0.36
$ClO_3^- + H_2O + 2e^- \rightarrow ClO_2^- + 2OH^-$	+0.33
$ClO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow ClO^- + 2OH^-$	+0.66
$ClO^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Cl^- + 2OH^-$	+0.89
$ClO_4^- + 2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow ClO_3^- + 3H_2O$	+1.189
$ClO_3^- + 3H_3O^+ + 2e^- \rightarrow HClO_2 + 4H_2O$	+1.21
$HClO + H_3O^+ + 2e^- \rightarrow Cl^- + 2H_2O$	+1.482
$HClO + H_3O^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2 + 2H_2O$	+1.611
$HClO_2 + 2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow HClO + 3H_2O$	+1.628
$Co^{3+} + e^- \rightarrow Co^{2+}\left(2\,mol\,//\,H_2SO_4\right)$	+1.83
$Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co$	−0.28
$\left[Co\left(NH_3\right)_6\right]^{3+} + e^- \rightarrow \left[Co\left(NH_3\right)_6\right]^{2+}$	+0.1
$Co\left(OH\right)_3 + e^- \rightarrow Co\left(OH\right)_2 + OH^-$	+0.17
$Cr^3 + 3e^- \rightarrow Cr$	−0.744
$Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{2+}$	−0.407
$Cr^{2+} + 2e^- \rightarrow Cr$	−0.913
$\left[Cu\left(CN\right)_2\right]^- + e^- \rightarrow Cu + 2CN^-$	−0.43
$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- \rightarrow Cr\left(OH\right)_3 + 5OH^-$	−0.13
$Cr_2O_7^{2-} + 14H_3O^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 21H_2O$	+1.232
$\left[Cr\left(OH\right)_4\right]^- + 3e^- \rightarrow Cr + 4OH^-$	−1.2
$Cr\left(OH\right)_3 + 3e^- \rightarrow Cr + 3OH^-$	−1.48

Hálfhvarf	E° (V)
$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$	+0.153
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	+0.337
$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	+0.521
$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	+2.866
$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	−0.447
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+0.771
$\left[Fe(CN)_6\right]^{3-} + e^- \rightarrow \left[Fe(CN)_6\right]^{4-}$	+0.36
$Fe(OH)_2 + 2e^- \rightarrow Fe + 2OH^-$	−0.88
$FeS + 2e^- \rightarrow Fe + S^{2-}$	−1.01
$Ga^{3+} + 3e^- \rightarrow Ga$	−0.549
$Gd^{3+} + 3e^- \rightarrow Gd$	−2.279
$\frac{1}{2}H_2 + e^- \rightarrow H^-$	−2.23
$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	−0.8277
$H_2O_2 + 2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow 4H_2O$	+1.776
$2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow H_2 + 2H_2O$	0.00
$HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^-$	+0.878
$Hf^{4+} + 4e^- \rightarrow Hf$	−1.55
$Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg$	+0.851
$2Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg_2^{2+}$	+0.92
$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightarrow 2Hg$	+0.7973
$\left[HgBr_4\right]^{2-} + 2e^- \rightarrow Hg + 4Br^-$	+0.21
$Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Hg + 2Cl^-$	+0.26808
$\left[Hg(CN)_4\right]^{2-} + 2e^- \rightarrow Hg + 4CN^-$	−0.37
$\left[HgI_4\right]^{2-} + 2e^- \rightarrow Hg + 4I^-$	−0.04

Hálfhvarf	E° (V)
$HgS + 2e^- \rightarrow Hg + S^{2-}$	−0.70
$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	+0.5355
$In^{3+} + 3e^- \rightarrow In$	−0.3382
$K^+ + e^- \rightarrow K$	−2.931
$La^{3+} + 3e^- \rightarrow La$	−2.52
$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	−3.04
$Lu^{3+} + 3e^- \rightarrow Lu$	−2.28
$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	−2.372
$Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn$	−1.185
$MnO_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow Mn(OH)_2 + 2OH^-$	−0.05
$MnO_4{}^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$	+0.558
$MnO_2 + 4\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2\,H_2O$	+1.23
$MnO_4{}^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O$	+1.507
$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	−2.71
$Nd^{3+} + 3e^- \rightarrow Nd$	−2.323
$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	−0.257
$[Ni(NH_3)_6]^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni + 6NH_3$	−0.49
$NiO_2 + 4\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow Ni^{2+} + 2\,H_2O$	+1.593
$NiO_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow Ni(OH)_2 + 2OH^-$	+0.49
$NiS + 2e^- \rightarrow Ni + S^{2-}$	+0.76
$NO_3{}^- + 4\,H^+ + 3\,e^- \rightarrow NO + 2\,H_2O$	+0.957
$NO_3{}^- + 3\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow HNO_2 + H_2O$	+0.92
$NO_3{}^- + H_2O + 2e^- \rightarrow NO_2{}^- + 2OH^-$	+0.10
$Np^{3+} + 3e^- \rightarrow Np$	−1.856

Hálfhvarf	E° (V)
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	+0.401
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	+0.695
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+1.229
$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	−0.1262
$PbO_2 + SO_4{}^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$	+1.69
$PbS + 2e^- \rightarrow Pb + S^{2-}$	−0.95
$PbSO_4 + 2e^- \rightarrow Pb + SO_4{}^{2-}$	−0.3505
$Pd^{2+} + 2e^- \rightarrow Pd$	+0.987
$\left[PdCl_4\right)^{2-} + 2e^- \rightarrow Pd + 4Cl^-$	+0.591
$Pt^{2+} + 2e^- \rightarrow Pt$	+1.20
$\left[PtBr_4\right)^{2-} + 2e^- \rightarrow Pt + 4Br^-$	+0.58
$\left[PtCl_4\right)^{2-} + 2e^- \rightarrow Pt + 4Cl^-$	+0.755
$\left[PtCl_6\right)^{2-} + 2e^- \rightarrow \left[PtCl_4\right)^{2-} + 2Cl^-$	+0.68
$Pu^3 + 3e^- \rightarrow Pu$	−2.03
$Ra^{2+} + 2e^- \rightarrow Ra$	−2.92
$Rb^+ + e^- \rightarrow Rb$	−2.98
$\left[RhCl_6\right)^{3-} + 3e^- \rightarrow Rh + 6Cl^-$	+0.44
$S + 2e^- \rightarrow S^{2-}$	−0.47627
$S + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2S$	+0.142
$Sc^{3+} + 3e^- \rightarrow Sc$	−2.09
$Se + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2Se$	−0.399
$\left[SiF_6\right)^{2-} + 4e^- \rightarrow Si + 6F^-$	−1.2
$SiO_3{}^{2-} + 3H_2O + 4e^- \rightarrow Si + 6OH^-$	−1.697
$SiO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow Si + 2H_2O$	−0.86

Hálfhvarf	E° (V)
$\mathrm{Sm^{3+} + 3e^- \rightarrow Sm}$	−2.304
$\mathrm{Sn^{4+} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}}$	+0.151
$\mathrm{Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn}$	−0.1375
$\mathrm{\left[SnF_6\right)^{2-} + 4e^- \rightarrow Sn + 6F^-}$	−0.25
$\mathrm{SnS + 2e^- \rightarrow Sn + S^{2-}}$	−0.94
$\mathrm{Sr^{2+} + 2e^- \rightarrow Sr}$	−2.89
$\mathrm{TeO_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \rightarrow Te + 2\,H_2O}$	+0.593
$\mathrm{Th^{4+} + 4e^- \rightarrow Th}$	−1.90
$\mathrm{Ti^{2+} + 2e^- \rightarrow Ti}$	−1.630
$\mathrm{U^{3+} + 3e^- \rightarrow U}$	−1.79
$\mathrm{V^{2+} + 2e^- \rightarrow V}$	−1.19
$\mathrm{Y^{3+} + 3e^- \rightarrow Y}$	−2.37
$\mathrm{Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn}$	−0.7618
$\mathrm{\left[Zn\left(CN\right)_4\right)^{2-} + 2e^- \rightarrow Zn + 4CN^-}$	−1.26
$\mathrm{\left[Zn\left(NH_3\right)_4\right)^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn + 4NH_3}$	−1.04
$\mathrm{Zn\left(OH\right)_2 + 2e^- \rightarrow Zn + 2OH^-}$	−1.245
$\mathrm{\left[Zn\left(OH\right)_4\right)^{2} + 2e^- \rightarrow Zn + 4OH^-}$	−1.199
$\mathrm{ZnS + 2e^- \rightarrow Zn + S^{2-}}$	−1.40
$\mathrm{Zr^{4} + 4e^- \rightarrow Zr}$	−1.539

Table L1

Viðauki M Helmingunartímar nokkurra geislavirkra samsæta

M | Helmingunartímar nokkurra geislavirkra samsætna

Samsæta	Helmingunartími 1 1 y = years, d = days, h = hours, m = minutes, s = seconds	Tegund geislunar 2 2 *E.C.* = electron capture, *S.F.* = Spontaneous fission	Samsæta	Helmingunartími 3 3 y = years, d = days, h = hours, m = minutes, s = seconds	Tegund geislunar 4 4 *E.C.* = electron capture, *S.F.* = Spontaneous fission
$^{14}_{6}\mathrm{C}$	5730 y	(β^-)	$^{210}_{83}\mathrm{Bi}$	5.01 d	(β^-)
$^{13}_{7}\mathrm{N}$	9.97 m	(β^+)	$^{212}_{83}\mathrm{Bi}$	60.55 m	$(\alpha \text{ or } \beta^-)$
$^{15}_{9}\mathrm{F}$	4.1×10^{-22} s	(p)	$^{210}_{84}\mathrm{Po}$	138.4 d	(α)
$^{24}_{11}\mathrm{Na}$	15.00 h	(β^-)	$^{212}_{84}\mathrm{Po}$	3×10^{-7} s	(α)
$^{32}_{15}\mathrm{P}$	14.29 d	(β^-)	$^{216}_{84}\mathrm{Po}$	0.15 s	(α)
$^{40}_{19}\mathrm{K}$	1.27×10^{9} y	$(\beta \text{ or } E.C.)$	$^{218}_{84}\mathrm{Po}$	3.05 m	(α)
$^{49}_{26}\mathrm{Fe}$	0.08 s	(β^+)	$^{215}_{85}\mathrm{At}$	1.0×10^{-4} s	(α)
$^{60}_{26}\mathrm{Fe}$	2.6×10^{6} y	(β^-)	$^{218}_{85}\mathrm{At}$	1.6 s	(α)
$^{60}_{27}\mathrm{Co}$	5.27 y	(β^-)	$^{220}_{86}\mathrm{Rn}$	55.6 s	(α)
$^{87}_{37}\mathrm{Rb}$	4.7×10^{10} y	(β^-)	$^{222}_{86}\mathrm{Rn}$	3.82 d	(α)
$^{90}_{38}\mathrm{Sr}$	29 y	(β^-)	$^{224}_{88}\mathrm{Ra}$	3.66 d	(α)
$^{115}_{49}\mathrm{In}$	5.1×10^{15} y	(β^-)	$^{226}_{88}\mathrm{Ra}$	1600 y	(α)
$^{131}_{53}\mathrm{I}$	8.040 d	(β^-)	$^{228}_{88}\mathrm{Ra}$	5.75 y	(β^-)
$^{142}_{58}\mathrm{Ce}$	5×10^{15} y	(α)	$^{228}_{89}\mathrm{Ac}$	6.13 h	(β^-)
$^{208}_{81}\mathrm{Tl}$	3.07 m	(β^-)	$^{228}_{90}\mathrm{Th}$	1.913 y	(α)
$^{210}_{82}\mathrm{Pb}$	22.3 y	(β^-)	$^{232}_{90}\mathrm{Th}$	1.4×10^{10} y	(α)

Samsæta	Helmingunartími 1 1 y = years, d = days, h = hours, m = minutes, s = seconds	Tegund geislunar 2 2 *E.C.* = electron capture, *S.F.* = Spontaneous fission	Samsæta	Helmingunartími 3 3 y = years, d = days, h = hours, m = minutes, s = seconds	Tegund geislunar 4 4 *E.C.* = electron capture, *S.F.* = Spontaneous fission
$^{212}_{82}\mathrm{Pb}$	10.6 h	(β^-)	$^{233}_{90}\mathrm{Th}$	22 m	(β^-)
$^{214}_{82}\mathrm{Pb}$	26.8 m	(β^-)	$^{234}_{90}\mathrm{Th}$	24.10 d	(β^-)
$^{206}_{83}\mathrm{Bi}$	6.243 d	$(E.C.)$	$^{233}_{91}\mathrm{Pa}$	27 d	(β^-)
$^{233}_{92}\mathrm{U}$	1.59×10^5 y	(α)	$^{242}_{96}\mathrm{Cm}$	162.8 d	(α)
$^{234}_{92}\mathrm{U}$	2.45×10^5 y	(α)	$^{243}_{97}\mathrm{Bk}$	4.5 h	$(\alpha \text{ or } E.C.)$
$^{235}_{92}\mathrm{U}$	7.03×10^8 y	(α)	$^{253}_{99}\mathrm{Es}$	20.47 d	(α)
$^{238}_{92}\mathrm{U}$	4.47×10^9 y	(α)	$^{254}_{100}\mathrm{Fm}$	3.24 h	$(\alpha \text{ or } S.F.)$
$^{239}_{92}\mathrm{U}$	23.54 m	(β^-)	$^{255}_{100}\mathrm{Fm}$	20.1 h	(α)
$^{239}_{93}\mathrm{Np}$	2.3 d	(β^-)	$^{256}_{101}\mathrm{Md}$	76 m	$(\alpha \text{ or } E.C.)$
$^{239}_{94}\mathrm{Pu}$	2.407×10^4 y	(α)	$^{254}_{102}\mathrm{No}$	55 s	(α)
$^{239}_{94}\mathrm{Pu}$	6.54×10^3 y	(α)	$^{257}_{103}\mathrm{Lr}$	0.65 s	(α)
$^{241}_{94}\mathrm{Pu}$	14.4 y	$(\alpha \text{ or } \beta^-)$	$^{260}_{105}\mathrm{Ha}$	1.5 s	$(\alpha \text{ or } S.F.)$
$^{241}_{95}\mathrm{Am}$	432.2 y	(α)	$^{263}_{106}\mathrm{Sg}$	0.8 s	$(\alpha \text{ or } S.F.)$

Table M1

Svaralykill

Kafli 1

1. Settu vatnsglas út. Það frýs ef hitastigið er undir 0 °C.

3. (a) lögmál (lýsir fyrirbæri sem sést stöðugt, hægt að nota til spár); (b) kenning (almennt viðtekin skýring á hegðun efnis); (c) tilgáta (bráðabirgðaskýring, hægt að rannsaka með tilraunum)

5. (a) táknrænt, smásætt; (b) stórsætt; (c) táknrænt, stórsætt; (d) smásætt

7. Stórsætt. Nauðsynlegur varmi ákvarðast af stórsæjum eiginleikum.

9. Vökvar geta breytt lögun sinni (flætt); föst efni geta það ekki. Gastegundir geta tekið miklum rúmmálsbreytingum þegar þrýstingur breytist; vökvar gera það ekki. Gastegundir flæða og breyta rúmmáli; föst efni gera það ekki.

11. Blandan getur haft fjölbreytta samsetningu; hreint efni hefur ákveðna samsetningu. Bæði hafa sömu samsetningu alls staðar.

13. Sameindir frumefna innihalda aðeins eina tegund atóma; sameindir efnasambanda innihalda tvær eða fleiri tegundir atóma. Þær eru svipaðar að því leyti að báðar samanstanda af tveimur eða fleiri atómum sem eru efnafræðilega tengd saman.

15. Svör geta verið breytileg. Dæmi um svar: Gatorade inniheldur vatn, sykur, þrúgusykur, sítrónusýru, salt, natríumklóríð, mónókalíumfosfat og súkrósaasetatísóbútýrat.

17. (a) frumefni; (b) frumefni; (c) efnasamband; (d) blanda; (e) efnasamband; (f) efnasamband; (g) efnasamband; (h) blanda

19. Í hverju tilviki samanstendur sameind af tveimur eða fleiri tengdum atómum. Þær eru ólíkar að því leyti að tegundir atóma breytast frá einu efni til annars.

21. Bensín (blanda efnasambanda), súrefni og, í minna mæli, köfnunarefni eyðast. Koltvíoxíð og vatn eru helstu myndefnin. Kolmónoxíð og köfnunarefnisoxíð myndast í minna mæli.

23. (a) Jókst þar sem það hefði sameinast súrefni í loftinu, sem eykur efnismagnið og þar með massann. (b) 0,9 g

25. (a) 200,0 g; (b) Massi ílátsins og innihalds þess myndi minnka þar sem koltvíoxíð er gastegund og myndi sleppa úr ílátinu. (c) 102,3 g

27. (a) eðlisfræðilegur; (b) efnafræðilegur; (c) efnafræðilegur; (d) eðlisfræðilegur; (e) eðlisfræðilegur

29. eðlisfræðilegur

31. Gildi magnbundins eiginleika ræðst af því efnismagni sem um ræðir, en gildi ómagnbundins eiginleika er hið sama óháð efnismagninu.

33. Þar sem bæði massi og rúmmál eru magnbundnir eiginleikar eru þeir í beinu hlutfalli við það efnismagn sem verið er að rannsaka. Ef einum magnbundnum eiginleika er deilt með öðrum mun það í raun „eyða“ þessu magni, sem gefur hlutfall sem er óháð magni (ómagnbundinn eiginleiki).

35. um það bil stika

37. (a) kílógrömm; (b) metrar; (c) metrar/sekúnda; (d) kílógrömm/rúmmetri; (e) kelvin; (f) fermetrar; (g) rúmmetrar

39. (a) sentí-, $\times 10^{-2}$; (b) desí-, $\times 10^{-1}$; (c) gíga-, $\times 10^{9}$; (d) kíló-, $\times 10^{3}$; (e) millí-, $\times 10^{-3}$; (f) nanó-, $\times 10^{-9}$; (g) píkó-, $\times 10^{-12}$; (h) tera-, $\times 10^{12}$

×

×

×

×

×

×

×

×

41. (a) m = 18,58 g, V = 5,7 mL; (b) d = 3,3 g/mL; (c) malakít (basískt koparkarbónat, d = 3,25-4,10 g/mL).

43. (a) rúmmál undanþrengds vatns = 2,8 mL; (b) massi undanþrengds vatns = 2,8 g; (c) Massi kubbsins er 2,76 g, sem er nánast jafn massa undanþrengda vatnsins (2,8 g) og í samræmi við lögmál Arkímedesar um flot.

45. (a) 7.04×10^{2}; (b) 3.344×10^{-2}; (c) 5.479×10^{2}; (d) 2.2086×10^{4}; (e) 1.00000×10^{3}; (f) 6.51×10^{-8}; (g) 7.157×10^{-3}

47. (a) nákvæmt; (b) nákvæmt; (c) ónákvæmt; (d) nákvæmt; (e) ónákvæmt; (f) ónákvæmt

49. (a) tveir; (b) þrír; (c) fimm; (d) fjórir; (e) sex; (f) tveir; (g) fimm

51. (a) 0.44; (b) 9.0; (c) 27; (d) 140; (e) 1.5×10^{-3}; (f) 0.44

53. (a) 2.15×10^{5}; (b) 4.2×10^{6}; (c) 2.08; (d) 0.19; (e) 27,440; (f) 43.0

55. (a) Bogmaður X; (b) Bogmaður W; (c) Bogmaður Y

57. (a) $\frac{1.0936\ \text{yd}}{1\ \text{m}}$; (b) $\frac{0.94635\ \text{L}}{1\ \text{qt}}$; (c) $\frac{2.2046\ \text{lb}}{1\ \text{kg}}$

59. $\frac{2.0\text{ L}}{67.6\text{ fl oz}} = \frac{0.030\text{ L}}{1\text{ fl oz}}$

Aðeins tveir marktækir stafir eru réttlætanlegir.

61. 68–71 cm; 400–450 g

63. 355 mL

65. 8×10^{-4} cm

67. já; þyngd = 89,4 kg

69. 5.0×10^{-3} mL

71. (a) 1.3×10^{-4} kg; (b) 2.32×10^{8} kg; (c) 5.23×10^{-12} m; (d) 8.63×10^{-5} kg; (e) 3.76×10^{-1} m; (f) 5.4×10^{-5} m; (g) 1×10^{12} s; (h) 2.7×10^{-11} s; (i) 1.5×10^{-4} K

73. 45.4 L

75. 1.0160×10^{3} kg

77. (a) 394 ft; (b) 5,9634 km; (c) $6{,}0 \times 10^{2}$; (d) 2,64 L; (e) $5{,}1 \times 10^{18}$ kg; (f) 14,5 kg; (g) 324 mg

×

×

79. 0,46 m; 1,5 ft/cubit

81. Já, rúmmál sýrunnar er 123 mL.

83. 62,6 in (um 5 ft 3 in.) og 101 lb

85. (a) 3.81 cm × 8.89 cm × 2.44 m; (b) 40.6 cm

87. 2.70 g/cm^3

89. (a) 81,6 g; (b) 17,6 g

91. (a) 5,1 mL; (b) 37 L

93. 5371 °F, 3239 K

95. −23 °C, 250 K

97. −33.4 °C, 239.8 K

99. 113 °F

Kafli 2

1. Upphafsefnin samanstanda af einni grænni kúlu og tveimur bláum kúlum. Myndefnin samanstanda af tveimur grænum kúlum og tveimur bláum kúlum. Þetta brýtur í bága við kenningu Daltons um að frumeindir verði ekki til við efnabreytingu, heldur raðist aðeins upp á nýtt.

3. Þessi fullyrðing brýtur í bága við fjórðu frumforsendu Daltons: Í tilteknu efnasambandi er fjöldi atóma af hverri tegund (og þar með einnig prósentuhlutfallið) alltaf í sama hlutfalli.

5. Dalton taldi upphaflega að öll atóm tiltekins frumefnis hefðu nákvæmlega sömu eiginleika, þar á meðal massa. Því braut hugtakið um samsætur, þar sem atóm sama frumefnis geta haft mismunandi massa, í bága við upphaflegu hugmyndina. Til að gera grein fyrir tilvist samsætna var annarri frumforsendu atómkenningar hans breytt á þá leið að atóm sama frumefnis hlytu að hafa nákvæmlega sömu efnaeiginleika.

7. Báðar eru öreindir sem finnast í kjarna atóms. Báðar hafa um það bil sama massa. Róteindir eru jákvætt hlaðnar en nifteindir eru óhlaðnar.

9. (a) Atóm Rutherfords hefur lítinn, jákvætt hlaðinn kjarna, þannig að flestar α-eindir fara í gegnum tómarúm fjarri kjarnanum og sveigja ekki af leið. Þær α-eindir sem fara nálægt kjarnanum sveigja af leið sinni vegna fráhrindingar milli jákvæðra hleðslna. Því beinnar sem α-eindirnar stefna á kjarnann, því stærra verður sveigjuhornið. (b) Orkuríkari α-eindir sem fara nálægt kjarnanum munu enn sveigja af leið, en því hraðar sem þær fara, því minna verður væntanlegt sveigjuhorn. (c) Ef kjarninn væri minni væri jákvæða hleðslan þjappaðri saman og færri α-eindir kæmu mjög nálægt honum; stærstu sveigjurnar yrðu því sjaldgæfari.

11. (a) $^{133}Cs^{+}$; (b) $^{127}I^{-}$; (c) $^{31}P^{3-}$; (d) $^{57}Co^{3+}$

13. (a) Kolefni-12, ^{12}C; (b) Þetta atóm inniheldur sex róteindir og sex nifteindir. Það eru sex rafeindir í hlutlausu ^{12}C-atómi. Heildarhleðsla slíks hlutlauss atóms er núll og massatalan er 12. (c) Fyrri svör eru rétt. (d) Atómið verður stöðugt þar sem C-12 er stöðug samsæta kolefnis. (e) Fyrra svar er rétt. Önnur svör við þessari æfingu eru möguleg ef annað frumefni eða önnur samsæta er valin.

15. (a) Litíum-6 inniheldur þrjár róteindir, þrjár nifteindir og þrjár rafeindir. Tákn samsætunnar er ^{6}Li eða $^{6}_{3}Li$. (b) $^{6}Li^{+}$ eða $^{6}_{3}Li^{+}$

$$^{6}_{3}\mathrm{Li}\,.$$

$$^{6}_{3}\mathrm{Li}^{+}$$

17. (a) Járn, 26 róteindir, 24 rafeindir og 32 nifteindir; (b) joð, 53 róteindir, 54 rafeindir og 74 nifteindir

19. (a) 3 róteindir, 3 rafeindir, 4 nifteindir; (b) 52 róteindir, 52 rafeindir, 73 nifteindir; (c) 47 róteindir, 47 rafeindir, 62 nifteindir; (d) 7 róteindir, 7 rafeindir, 8 nifteindir; (e) 15 róteindir, 15 rafeindir, 16 nifteindir

21. Tökum neon sem dæmi. Þar sem til eru þrjár samsætur er engin leið að spá nákvæmlega fyrir um algengi þeirra til að fá út 20,18 amu í meðalatómmassa. Giskum á að algengið sé 9% ^{22}Ne, 91% ^{20}Ne og aðeins örlítið af ^{21}Ne. Meðalmassinn yrði þá 20,18 amu. Ef við skoðum náttúrulega blöndu samsætna kemur í ljós að algengið er 90,48% ^{20}Ne, 9,25% ^{22}Ne og 0,27% ^{21}Ne, þannig að við þurfum aðeins að leiðrétta ágiskuðu gildin okkar.

23. 79,90 amu

25. Uppruni í Tyrklandi: 20,3% (af 10,0129 amu samsætunni); uppruni í Bandaríkjunum: 19,1% (af 10,0129 amu samsætunni)

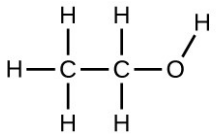
27. Tákn frumefnisins súrefnis, O, stendur bæði fyrir frumefnið sjálft og eitt súrefnisatóm. Súrefnissameind, O_2, inniheldur tvö súrefnisatóm. Nota verður lágvísi 2 í formúlunni til að greina tvíatóma sameindina frá tveimur stökum súrefnisatómum.

29. (a) sameindaformúla CO_2, reynsluformúla CO_2; (b) sameindaformúla C_2H_2, reynsluformúla CH; (c) sameindaformúla C_2H_4, reynsluformúla CH_2; (d) sameindaformúla H_2SO_4, reynsluformúla H_2SO_4

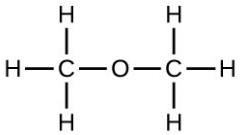
31. (a) $C_4H_5N_2O$; (b) $C_{12}H_{22}O_{11}$; (c) HO; (d) CH_2O; (e) $C_3H_4O_3$

33. (a) CH_2O; (b) C_2H_4O

35. (a) etanól



(b) metoxýmetan, þekktara undir nafninu dímetýleter



(c) Þessar sameindir hafa sömu efnasamsetningu (sömu tegundir og fjölda atóma) en mismunandi efnafræðilega byggingu. Þær eru byggingarhverfur.

37. (a) málmur, innri hliðarmálmur; (b) málmleysingi, aðalflokksfrumefni; (c) málmur, aðalflokksfrumefni; (d) málmleysingi, aðalflokksfrumefni; (e) málmur, hliðarmálmur; (f) málmur, innri hliðarmálmur; (g) málmur, hliðarmálmur; (h) málmleysingi, aðalflokksfrumefni; (i) málmleysingi, aðalflokksfrumefni; (j) málmur, aðalflokksfrumefni

39. (a) He; (b) Be; (c) Li; (d) O

41. (a) krypton, Kr; (b) kalsíum, Ca; (c) flúor, F; (d) tellúr, Te

43. (a) $^{23}_{11}\mathrm{Na}$; (b) $^{129}_{54}\mathrm{Xe}$; (c) $^{73}_{33}\mathrm{As}$; (d) $^{226}_{88}\mathrm{Ra}$

45. Jónasambönd: KCl, $MgCl_2$; Samgild efnasambönd: NCl_3, ICl, PCl_5, CCl_4

47. (a) samgilt efnasamband; (b) jónasamband, Ba^{2+}, O^{2-}; (c) jónasamband, NH_4^+, CO_3^{2-}; (d) jónasamband, Sr^{2+}, $H_2PO_4^-$; (e) samgilt efnasamband; (f) jónasamband, Na^+, O^{2-}

$$NH_4^{+},$$

$$CO_3^{2-};$$

$H_2PO_4^-$;

49. (a) CaS; (b) $(NH_4)_2SO_4$; (c) $AlBr_3$; (d) Na_2HPO_4; (e) $Mg_3(PO_4)_2$

51. (a) sesíumklóríð; (b) baríumoxíð; (c) kalíumsúlfíð; (d) beryllíumklóríð; (e) vetnisbrómíð; (f) álflúoríð

53. (a) RbBr; (b) MgSe; (c) Na_2O; (d) $CaCl_2$; (e) HF; (f) GaP; (g) $AlBr_3$; (h) $(NH_4)_2SO_4$

55. (a) ClO_2; (b) N_2O_4; (c) K_3P; (d) Ag_2S; (e) $AlF_3 \cdot 3H_2O$; (f) SiO_2

57. (a) króm(III)oxíð; (b) járn(II)klóríð; (c) króm(VI)oxíð; (d) títan(IV)klóríð; (e) kóbalt(II)klóríðhexahýdrat; (f) mólýbden(IV)súlfíð

59. (a) K_3PO_4; (b) $CuSO_4$; (c) $CaCl_2$; (d) TiO_2; (e) NH_4NO_3; (f) $NaHSO_4$

61. (a) mangan(IV)oxíð; (b) kvikasilfur(I)klóríð; (c) járn(III)nítrat; (d) títan(IV)klóríð; (e) kopar(II)brómíð

Kafli 3

1. (a) 12,01 amu; (b) 12,01 amu; (c) 144,12 amu; (d) 60,05 amu

3. (a) 123,896 amu; (b) 18,015 amu; (c) 164,086 amu; (d) 60,052 amu; (e) 342,297 amu

5. (a) 56,107 amu; (b) 54,091 amu; (c) 199,9976 amu; (d) 97,9950 amu

7. Notaðu sameindaformúluna til að finna mólmassann. Til að fá fjölda móla deilirðu massa efnasambandsins með mólmassa þess, gefnum upp í grömmum.

9. Maurasýra. Formúla hennar hefur tvöfalt fleiri súrefnisatóm en hin efnasamböndin tvö (sem hafa hvort um sig eitt). Þess vegna jafngildir 0,60 mól af maurasýru 1,20 móli af efnasambandi sem inniheldur aðeins eitt súrefnisatóm.

11. Massarnir tveir hafa sama tölugildi en einingarnar eru ólíkar: Sameindamassinn er massi einnar sameindar en mólmassinn er massi $6{,}022 \times 10^{23}$ sameinda.×

13. (a) 256,48 g/mól; (b) 72,150 g/mól; (c) 378,103 g/mól; (d) 58,080 g/mól; (e) 180,158 g/mól

15. (a) 256,48 g/mól; (b) 72,150 g/mól; (c) 378,103 g/mól; (d) 58,080 g/mól; (e) 180,158 g/mól

17. (a) 0.819 g; (b) 307 g; (c) 0.23 g; (d) 1.235×10^6 g (1235 kg); (e) 765 g

19. (a) 99,41 g; (b) 2,27 g; (c) 3,5 g; (d) 222 kg; (e) 160,1 g

21. (a) 9,60 g; (b) 19,2 g; (c) 28,8 g

23. sirkon: $2{,}038 \times 10^{23}$ atóm; 30,87 g; kísill: $2{,}038 \times 10^{23}$ atóm; 9,504 g; súrefni: $8{,}151 \times 10^{23}$ atóm; 21,66 g

×

×

×

25. $AlPO_4$: 1,000 mól, eða 26,98 g Al; Al_2Cl_6: 1,994 mól, eða 53,74 g Al; Al_2S_3: 3,00 mól, eða 80,94 g Al. Sýnið af Al_2S_3 inniheldur því mestan massa af Al.

27. 3.113×10^{25} C atoms

29. 0,865 skammtar, eða um það bil 1 skammtur.

31. 20,0 g H_2O táknar minnsta fjölda sameinda þar sem það samsvarar minnsta fjölda móla.

33. (a) % N = 82,24%, % H = 17,76%; (b) % Na = 29,08%, % S = 40,56%, % O = 30,36%; (c) % Ca^{2+} = 38,76%

35. % NH_3 = 38.2%

37. (a) CS_2; (b) CH_2O

39. C_6H_6

41. $Mg_3Si_2H_3O_8$ (reynsluformúla), $Mg_6Si_4H_6O_{16}$ (sameindaformúla)

43. $C_{15}H_{15}N_3$

45. Við þurfum að vita fjölda móla af brennisteinssýru sem leyst er upp í lausninni og rúmmál lausnarinnar.

47. (a) 0,679 M; (b) 1,00 M; (c) 0,06998 M; (d) 1,75 M; (e) 0,070 M; (f) 6,6 M

49. (a) ákvarða fjölda móla af glúkósa í 0,500 L af lausn; ákvarða mólmassa glúkósa; ákvarða massa glúkósa út frá fjölda móla og mólmassa hans; (b) 27 g

51. (a) 37,0 mól H_2SO_4, $3,63 \times 10^3$ g H_2SO_4; (b) $3,8 \times 10^{-7}$ mól NaCN, $1,9 \times 10^{-5}$ g NaCN; (c) 73,2 mól H_2CO, 2,20 kg H_2CO; (d) $5,9 \times 10^{-7}$ mól $FeSO_4$, $8,9 \times 10^{-5}$ g $FeSO_4$

×

×

×

×

×

53. (a) Ákvarða mólmassa $KMnO_4$; ákvarða fjölda móla af $KMnO_4$ í lausninni; ákvarða mólstyrk út frá fjölda móla og rúmmáli lausnarinnar; (b) $1,15 \times 10^{-3}$ M×

55. (a) 5.04×10^{-3} *M*; (b) 0.499 *M*; (c) 9.92 *M*; (d) 1.1×10^{-3} *M*

57. 0.025 *M*

59. 0.5000 L

61. 1.9 mL

63. (a) 0,125 M; (b) 0,04888 M; (c) 0,206 M; (d) 0,0056 M

65. 11.9 M

67. 1.6 L

69. (a) Hægt er að nota þynningarjöfnuna, sem hefur verið breytt á viðeigandi hátt til að rúma massatengdar styrkeiningar: % massi1 × massi1 = % massi2 × massi2. Hægt er að umraða þessari jöfnu til að einangra massa1 og setja gefnar stærðir inn í hana. (b) 58,8 g $\%\,\text{mass}_1 \times \text{mass}_1 = \%\,\text{mass}_2 \times \text{mass}_2$

71. 114 g

73. $1.75 \times 10^{-3}\ M$

75. 95 mg/dL

77. 2.38×10^{-4} mol

79. 0.29 M

Kafli 4

1. Efnajafna er stillt þegar sami fjöldi atóma af hverju frumefni kemur fram hvarfefnamegin og myndefnamegin. Efnajöfnur verða að vera stilltar til að endurspegla lögmálið um varðveislu efnis á nákvæman hátt.

3. (a) $PCl_5(s) + H_2O(l) \rightarrow POCl_3(l) + 2\,HCl(aq)$; (b) $3\,Cu(s) + 8\,HNO_3(aq) \rightarrow 3\,Cu(NO_3)_2(aq) + 4\,H_2O(l) + 2\,NO(g)$; (c) $H_2(g) + I_2(s) \rightarrow 2\,HI(s)$; (d) $4\,Fe(s) + 3\,O_2(g) \rightarrow 2\,Fe_2O_3(s)$; (e) $2\,Na(s) + 2\,H_2O(l) \rightarrow 2\,NaOH(aq) + H_2(g)$; (f) $(NH_4)_2Cr_2O_7(s) \rightarrow Cr_2O_3(s) + N_2(g) + 4\,H_2O(g)$; (g) $P_4(s) + 6\,Cl_2(g) \rightarrow 4\,PCl_3(l)$; (h) $PtCl_4(s) \rightarrow Pt(s) + 2\,Cl_2(g)$

5. (a) $CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$; (b) $2\,C_4H_{10}(g) + 13\,O_2(g) \rightarrow 8\,CO_2(g) + 10\,H_2O(g)$; (c) $MgC1_2(aq) + 2\,NaOH(aq) \rightarrow Mg(OH)_2(s) + 2\,NaCl(aq)$; (d) $2\,H_2O(g) + 2\,Na(s) \rightarrow 2\,NaOH(s) + H_2(g)$

7. (a) $Ba(NO_3)_2$, $KClO_3$; (b) $2\,KClO_3(s) \rightarrow 2\,KCl(s) + 3\,O_2(g)$; (c) $2\,Ba(NO_3)_2(s) \rightarrow 2\,BaO(s) + 2\,N_2(g) + 5\,O_2(g)$; (d)

$$2\,Mg(s) + O_2(g) \rightarrow 2\,MgO(s);$$

$$4\,Al(s) + 3\,O_2(g) \rightarrow 2\,Al_2O_3(s);$$

$$4\,Fe(s) + 3\,O_2(g) \rightarrow 2\,Fe_2O_3(s)$$

9. (a) $4\,HF(aq) + SiO_2(s) \rightarrow SiF_4(g) + 2\,H_2O(l)$; (b) complete ionic equation: $2\,Na^+(aq) + 2\,F^-(aq) + Ca^{2+}(aq) + 2\,Cl^-(aq) \rightarrow Ca\,F_2(s) + 2\,Na^+(aq) + 2\,Cl^-(aq)$, net ionic equation: $2\,F^-(aq) + Ca^{2+}(aq) \rightarrow CaF_2(s)$

11.

(a)

$$2K^+(aq) + C_2O_4{}^{2-}(aq) + Ba^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \longrightarrow 2K^+(aq) + 2OH^-(aq) + BaC_2O_4(s) \quad \text{(complete)}$$
$$Ba^{2+}(aq) + C_2O_4{}^{2-}(aq) \longrightarrow BaC_2O_4(s) \quad \text{(net)}$$

(b)

$$Pb^{2+}(aq) + 2NO_3{}^-(aq) + 2H^+(aq) + SO_4{}^{2-}(aq) \longrightarrow PbSO_4(s) + 2H^+(aq) + 2NO_3{}^-(aq) \quad \text{(complete)}$$
$$Pb^{2+}(aq) + SO_4{}^{2-}(aq) \longrightarrow PbSO_4(s) \quad \text{(net)}$$

(c)

$$CaCO_3(s) + 2H^+(aq) + SO_4{}^{2-}(aq) \longrightarrow CaSO_4(s) + CO_2(g) + H_2O(l) \quad \text{(complete)}$$
$$CaCO_3(s) + 2H^+(aq) + SO_4{}^{2-}(aq) \longrightarrow CaSO_4(s) + CO_2(g) + H_2O(l) \quad \text{(net)}$$

13. (a) oxun og afoxun (samlagning); (b) sýra og basi (hlutleysing); (c) oxun og afoxun (bruni)

15. Þetta er oxunar- og afoxunarhvarf vegna þess að oxunarstig silfursins breytist meðan á hvarfinu stendur.

17. (a) H: +1, P: +5, O: −2; (b) Al: +3, H: +1, O: −2; (c) Se: +4, O: −2; (d) K: +1, N: +3, O: −2; (e) In: +3, S: −2; (f) P: +3, O: −2

19. (a) sýra og basi; (b) oxun og afoxun: Na oxast, H^+ afoxast; (c) oxun og afoxun: Mg oxast, Cl_2 afoxast; (d) sýra og basi; (e) oxun og afoxun: P^{3-} oxast, O_2 afoxast; (f) sýra og basi

21. (a) $2\,HCl(g) + Ca(OH)_2(s) \rightarrow CaCl_2(s) + 2\,H_2O(l)$; (b)

$$Sr(OH)_2(aq) + 2\,HNO_3(aq) \rightarrow Sr(NO_3)_2(aq) + 2\,H_2O(l)$$

23. (a) $2\,Al(s) + 3\,F_2(g) \rightarrow 2\,AlF_3(s)$; (b) $2\,Al(s) + 3\,CuBr_2(aq) \rightarrow 3\,Cu(s) + 2\,AlBr_3(aq)$; (c) $P_4(s) + 5\,O_2(g) \rightarrow P_4O_{10}(s)$; (d) $Ca(s) + 2\,H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(aq) + H_2(g)$

25. (a) $Mg(OH)_2(s) + 2\,HClO_4(aq) \rightarrow Mg^{2+}(aq) + 2\,ClO_4{}^-(aq) + 2\,H_2O(l)$; (b) $SO_3(g) + 2\,H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(aq) + HSO_4{}^-(aq)$, (a solution of H_2SO_4); (c) $SrO(s) + H_2SO_4(l) \rightarrow SrSO_4(s) + H_2O$

27.

$$H_2(g) + F_2(g) \rightarrow 2HF(g)$$

29.

$$2NaBr(aq) + Cl_2(g) \rightarrow 2\,NaCl(aq) + Br_2(l)$$

31.

$$2\,\mathrm{LiOH}(aq)+\mathrm{CO_2}(g)\rightarrow \mathrm{Li_2CO_3}(aq)+\mathrm{H_2O}(l)$$

33. (a) $\mathrm{Ca(OH)_2}(s)+\mathrm{H_2S}(g)\rightarrow \mathrm{CaS}(s)+2\,\mathrm{H_2O}(l)$; (b)

$$\mathrm{Na_2CO_3}(aq)+\mathrm{H_2S}(g)\rightarrow \mathrm{Na_2S}(aq)+\mathrm{CO_2}(g)+\mathrm{H_2O}(l)$$

35. (a) step 1: $\mathrm{N_2}(g)+3\,\mathrm{H_2}(g)\rightarrow 2\,\mathrm{NH_3}(g)$, step 2:
$\mathrm{NH_3}(g)+\mathrm{HNO_3}(aq)\rightarrow \mathrm{NH_4NO_3}(aq)\rightarrow \mathrm{NH_4NO_3}(s)$(after drying); (b)
$\mathrm{H_2}(g)+\mathrm{Br_2}(l)\rightarrow 2\,\mathrm{HBr}(g)$; (c) $\mathrm{Zn}(s)+\mathrm{S}(s)\rightarrow \mathrm{ZnS}(s)$ and
$\mathrm{ZnS}(s)+2\,\mathrm{HCl}(aq)\rightarrow \mathrm{ZnCl_2}(aq)+\mathrm{H_2S}(g)$

37. (a) $\mathrm{Sn^{4+}}(aq)+2\mathrm{e^-}\rightarrow \mathrm{Sn^{2+}}(aq)$, (b) $\left[\mathrm{Ag(NH_3)_2}\right]^{+}(aq)+\mathrm{e^-}\rightarrow \mathrm{Ag}(s)+2\,\mathrm{NH_3}(aq)$; (c)
$\mathrm{Hg_2Cl_2}(s)+2\,\mathrm{e^-}\rightarrow 2\,\mathrm{Hg}(l)+2\,\mathrm{Cl^-}(aq)$; (d) $2\,\mathrm{H_2O}(l)\rightarrow \mathrm{O_2}(g)+4\,\mathrm{H^+}(aq)+4\,\mathrm{e^-}$; (e)
$6\,\mathrm{H_2O}(l)+2\,\mathrm{IO_3^-}(aq)+10\,\mathrm{e^-}\rightarrow \mathrm{I_2}(s)+12\,\mathrm{OH^-}(aq)$; (f)
$\mathrm{H_2O}(l)+\mathrm{SO_3^{2-}}(aq)\rightarrow \mathrm{SO_4^{2-}}(aq)+2\,\mathrm{H^+}(aq)+2\,\mathrm{e^-}$; (g)
$8\,\mathrm{H^+}(aq)+\mathrm{MnO_4^-}(aq)+5\,\mathrm{e^-}\rightarrow \mathrm{Mn^{2+}}(aq)+4\,\mathrm{H_2O}(l)$; (h)

$$\mathrm{Cl^-}(aq)+6\,\mathrm{OH^-}(aq)\rightarrow \mathrm{ClO_3^-}(aq)+3\,\mathrm{H_2O}(l)+6\,\mathrm{e^-}$$

39. (a) $\mathrm{Sn^{2+}}(aq)+2\,\mathrm{Cu^{2+}}(aq)\rightarrow \mathrm{Sn^{4+}}(aq)+2\,\mathrm{Cu^{+}}(aq)$; (b)
$\mathrm{H_2S}(g)+\mathrm{Hg_2^{2+}}(aq)+2\,\mathrm{H_2O}(l)\rightarrow 2\,\mathrm{Hg}(l)+\mathrm{S}(s)+2\,\mathrm{H_3O^+}(aq)$; (c)
$5\,\mathrm{CN^-}(aq)+2\,\mathrm{ClO_2}(aq)+3\,\mathrm{H_2O}(l)\rightarrow 5\,\mathrm{CNO^-}(aq)+2\,\mathrm{Cl^-}(aq)+2\,\mathrm{H_3O^+}(aq)$; (d)
$\mathrm{Fe^{2+}}(aq)+\mathrm{Ce^{4+}}(aq)\rightarrow \mathrm{Fe^{3+}}(aq)+\mathrm{Ce^{3+}}(aq)$; (e)

$$2\,\mathrm{HBrO}(aq)+2\,\mathrm{H_2O}(l)\rightarrow 2\,\mathrm{H_3O^+}(aq)+2\,\mathrm{Br^-}(aq)+\mathrm{O_2}(g)$$

41. (a) $2\,\mathrm{MnO_4^-}(aq)+3\mathrm{NO_2^-}(aq)+\mathrm{H_2O}(l)\rightarrow 2\,\mathrm{MnO_2}(s)+3\,\mathrm{NO_3^-}(aq)+2\,\mathrm{OH^-}(aq)$; (b)
$3\,\mathrm{MnO_4^{2-}}(aq)+2\,\mathrm{H_2O}(l)\rightarrow 2\,\mathrm{MnO_4^-}(aq)+4\,\mathrm{OH^-}(aq)+\mathrm{MnO_2}(s)$(in base); (c)

$$\mathrm{Br_2}(l)+\mathrm{SO_2}(g)+2\,\mathrm{H_2O}(l)\rightarrow 4\,\mathrm{H^+}(aq)+2\,\mathrm{Br^-}(aq)+\mathrm{SO_4^{2-}}(aq)$$

43. (a) 0,435 mol Na, 0,217 mol Cl_2, 15,4 g Cl_2; (b) 0,005780 mol HgO, $2{,}890\times10^{-3}$ mol O_2, $9{,}248\times10^{-2}$ g O_2; (c) 8,00 mol $NaNO_3$, $6{,}8\times10^{2}$ g $NaNO_3$; (d) 1665 mol CO_2, 73,3 kg CO_2; (e) 18,86 mol CuO, 2,330 kg $CuCO_3$; (f) 0,4580 mol $C_2H_4Br_2$, 86,05 g $C_2H_4Br_2$

×

×

×

45. (a) 0,0686 mol Mg, 1,67 g Mg; (b) $2{,}701\times10^{-3}$ mol O_2, 0,08644 g O_2; (c) 6,43 mol $MgCO_3$, 542 g $MgCO_3$; (d) 768 mol H_2O, 13,8 kg H_2O; (e) 16,31 mol BaO_2, 2762 g BaO_2; (f) 0,207 mol C_2H_4, 5,81 g C_2H_4×

47. (a) volume HCl solution → mol HCl → mol $GaCl_3$; (b) 1.25 mol $GaCl_3$, 2.2×10^2 g $GaCl_3$

49. (a) 5.337×10^{22} molecules; (b) 10.41 g $Zn(CN)_2$

51. $SiO_2 + 3\,C \rightarrow SiC + 2\,CO$, 4.50 kg SiO_2

53. 5.00×10^3 kg

55. 1.28×10^5 g CO_2

57. 161,4 mL KI-lausn

59. 176 g TiO_2

61. Takmarkandi hvarfefnið er Cl_2.

63.

$$\text{Percent yield} = 31\%$$

65.

$$\text{g } CCl_4 \rightarrow \text{mol } CCl_4 \rightarrow \text{mol } CCl_2F_2 \rightarrow \text{g } CCl_2F_2, \text{ percent yield} = 48.3\%$$

67.

$$\text{percent yield} = 91.3\%$$

69. Breyttu massa etanóls í mól af etanóli; tengdu mól af etanóli við mól af eter sem myndast með því að nota efnamagnshlutföll stilltu jöfnunnar. Breyttu mólum af eter í grömm; deildu raunverulegum grömmum af eter (ákvörðuðum út frá eðlismassa) með fræðilegum massa til að ákvarða prósentunýtni; 87,6%

71. Umreikningurinn sem þarf er mol Cr ⟶ mol H_3PO_4. Berðu síðan magn Cr saman við magn sýru sem er til staðar. Cr er takmarkandi hvarfefni.$\text{mol Cr} \rightarrow \text{mol } H_3PO_4$.

73. $Na_2C_2O_4$ er takmarkandi hvarfefni. Prósentunýtni = 86,56%

75. Aðeins er hægt að mynda fjórar sameindir.

77. Ekki er hægt að vigta þetta magn á venjulegum vogum og það er því gagnslaust.

79. 3.4×10^{-3} *M* H_2SO_4

81. 9.6×10^{-3} *M* Cl^-

83. 22.4%

85. Reynsluformúlan er BH_3. Sameindaformúlan er B_2H_6.

87. 49.6 mL

89. 13.64 mL

91. 0.0122 *M*

93. 34,99 mL KOH

95. The empirical formula is WCl_4.

Kafli 5

1. Hitastig 1 gramms af brennandi viði er um það bil hið sama, hvort sem um er að ræða eldspýtu eða varðeld. Þetta er ómagnbundinn eiginleiki og byggist á efninu (viðnum). Heildarmagn þess varma sem myndast byggist hins vegar á efnismagninu. Það er magnbundinn eiginleiki. Viðarmagnið í varðeldi er mun meira en í eldspýtu og því er heildarmagn varmans sem myndast einnig mun meira. Þess vegna getum við setið við varðeld til að halda á okkur hita, en eldspýta myndi ekki gefa nægan varma til að koma í veg fyrir að okkur verði kalt.

3. Varmarýmd vísar til þess varma sem þarf til að hækka hitastig massa efnisins um 1 gráðu. Eðlisvarmi vísar til þess varma sem þarf til að hækka hitastig 1 gramms af efninu um 1 gráðu. Þannig er varmarýmd magnbundinn eiginleiki en eðlisvarmi er ómagnbundinn eiginleiki.

5. (a) 47.6 J/°C; 11.38 cal $°C^{-1}$; (b) 407 J/°C; 97.3 cal $°C^{-1}$

7. 1310 J; 313 cal

9. 7.15 °C

11. (a) 0,390 J/g °C; (b) Kopar er líklegur kostur.

13. Við gerum ráð fyrir að eðlismassi vatns sé 1,0 g/cm^3 (1 g/mL) og að það krefjist jafn mikillar orku að halda vatninu við 85 °F og að hita það frá 72 °F upp í 85 °F. Einnig gerum við ráð fyrir að aðeins vatnið verði hitað. Nauðsynleg orka = 7,47 kWh

15. Minni; meiri varmi myndi tapast til kaffibollans og umhverfisins og því yrði ΔT fyrir vatnið minna og reiknað q yrði minna.

17. meira, þar sem tekið er tillit til varmarýmdar varmamælisins og þannig leiðrétt fyrir varmaorku sem flyst frá varmamælinum til lausnarinnar; í þessari nálgun telst varmamælirinn sjálfur, ásamt lausninni, til „umhverfis“: qhvarf = −(qlausn + qvarmamælir); þar sem bæði qlausn og qvarmamælir eru neikvæð mun það að taka seinni liðinn með gefa stærra gildi fyrir leysivarmann

19. Hitastig kaffisins mun lækka um 1 gráðu.

21. 5.7×10^2 kJ

23. 38.5 °C

25. −2,2 kJ; Varminn sem myndast sýnir að efnahvarfið er útvermið.

27. 1.4 kJ

29. 22,6. Þar sem massi og varmarýmd lausnarinnar eru um það bil jöfn massa og varmarýmd vatnsins, leiðir tvöföldun á vatnsmagni til þess að hitastigsbreytingin verður helmingi minni.

31. 11.7 kJ

33. 30%

35. 0.24 g

37. 1.4×10^{2} Calories

39. Vermibreyting tilgreinda efnahvarfsins miðast við nákvæmlega 1 mól af HCl og 1 mól af NaOH; varminn í dæminu myndast af 0,0500 mólum af HCl og 0,0500 mólum af NaOH.

41. 25 kJ mol^{-1}

43. 81 kJ mol^{-1}

45. 5204.4 kJ

47. 1.83×10^{-2} mol

49. −802 kJ mol^{-1}

51. 15,5 kJ/°C

53. 7.43 g

55. Yes.

57. 459.6 kJ

59. −494 kJ/mol

61. 44,01 kJ/mol

63. −394 kJ

65. 265 kJ

67. 90,3 kJ/mol

69. (a) −1615,0 kJ/mol; (b) −484,3 kJ/mol; (c) 164,2 kJ; (d) −232,1 kJ

71. −54.04 kJ mol^{-1}

73. −2660 kJ mol^{-1}

75. −66.4 kJ

77. −122.8 kJ

79. 3.7 kg

81. Ef gert er ráð fyrir að besta eldflaugaeldsneytið sé það sem gefur frá sér mestan varma, er B_2H_6 helsti kosturinn.

83. −88.2 kJ

85. (a) $C_3H_8(g) + 5\,O_2(g) \rightarrow 3\,CO_2(g) + 4\,H_2O(l)$; (b) 330 L air; (c) −104.5 kJ mol^{-1}; (d) 75.4 °C

Kafli 6

1. Rófið samanstendur af lituðum línum og er að minnsta kosti ein þeirra (sennilega sú skærasta) rauð.

3. 3.15 m

5. 3.233×10^{-19} J; 2.018 eV

7. *$\nu = 4{,}568 \times 10^{14}\ s^{-1}$; $\lambda = 656{,}3$ nm; orka á mól = $1{,}823 \times 10^{5}$ J/mól; rauður*

×

×

9. (a) $\lambda = 8{,}69 \times 10^{-7}$ m; $E = 2{,}29 \times 10^{-19}$ J; (b) $\lambda = 4{,}59 \times 10^{-7}$ m; $E = 4{,}33 \times 10^{-19}$ J; Liturinn á (a) er rauður; (b) er blár.

×

×

×

×

11. $E = 9.502 \times 10^{-15}$ J; $\nu = 1.434 \times 10^{19}\ s^{-1}$

13. Rauður: 660 nm; $4{,}54 \times 10^{14}$ Hz; $3{,}01 \times 10^{-19}$ J. Grænn: 520 nm; $5{,}77 \times 10^{14}$ Hz; $3{,}82 \times 10^{-19}$ J. Blár: 440 nm; $6{,}81 \times 10^{14}$ Hz; $4{,}51 \times 10^{-19}$ J. Örlítið frábrugðnar tölur eru einnig mögulegar.

×

×

×

×

×

×

15. $5.49 \times 10^{14}\ s^{-1}$; no

17. Skömmtuð orka þýðir að rafeindirnar geta aðeins haft ákveðin, aðskilin orkugildi; gildi á milli þessara skömmtuðu gilda eru ekki leyfð.

19.

2.856 eV

21. -8.716×10^{-18} J

23. -3.405×10^{-20} J

25. 33.9 Å

27. 1.471×10^{-17} J

29. Bæði líkönin gera ráð fyrir tiltölulega þungum kjarna þar sem rafeindir á hreyfingu umlykja hann, þótt strangt til tekið gildi Bohr-líkanið aðeins fyrir atóm eða jónir með eina rafeind. Samkvæmt sígildri aflfræði spáir Rutherford-líkanið fyrir um smækkað „sólkerfi“ þar sem rafeindir hreyfast umhverfis kjarnann á hringlaga eða sporöskjulaga brautum sem takmarkast við sléttur. Ef horft er fram hjá kröfum sígildrar rafsegulfræði um að rafeindir á slíkum brautum myndu geisla frá sér rafsegulgeislun, væru slík atóm stöðug og hefðu fasta orku og hverfiþunga, en myndu ekki gefa frá sér sýnilegt ljós (sem er í mótsögn við athuganir). Ef sígildri rafsegulfræði er beitt myndi Rutherford-atómið gefa frá sér rafsegulgeislun með sívaxandi tíðni (í mótsögn við þau aðskildu róf sem sjást) og þar með tapa orku þar til atómið hryndi saman á fáránlega stuttum tíma (í mótsögn við þá sýnilegu staðreynd að atóm eru stöðug). Bohr-líkanið heldur rafeindunum á leyfðum, skömmtuðum brautum og getur því skýrt línuróf vetnis.

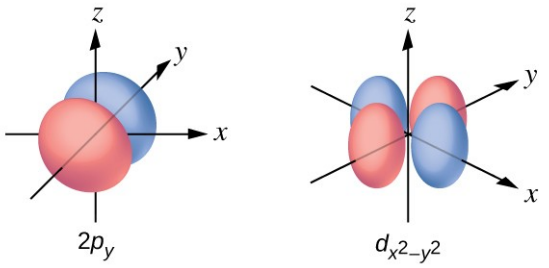
31. Bæði líkönin hafa miðlægan, jákvætt hlaðinn kjarna þar sem rafeindir hreyfast umhverfis hann í samræmi við rafstöðumætti Coulombs. Bohr-líkanið gerir ráð fyrir að rafeindirnar hreyfist á hringlaga brautum sem hafa skammtaða orku, hverfiþunga og geisla sem ákvarðast af einni skammtatölu, n = 1, 2, 3, …, en þessi skömmtun er tilgáta sem Bohr setti fram til að fella skömmtun inn í lýsingu á atóminu sem byggist að mestu á sígildri aflfræði. Bohr gerði einnig ráð fyrir að rafeindir á braut um kjarnann gefi venjulega ekki frá sér eða taki í sig rafsegulgeislun, heldur geri það aðeins þegar rafeind skiptir yfir á aðra braut. Í skammtafræðilega líkaninu hreyfast rafeindirnar ekki á nákvæmum brautum (slíkar brautir brjóta í bága við óvissulögmál Heisenbergs) og í staðinn er notuð líkindafræðileg túlkun á staðsetningu rafeindarinnar á hverju augnabliki, með stærðfræðilegu falli ψ sem kallast bylgjufall.

33. *n ákvarðar almennt svið orkugildisins og líklegar fjarlægðir sem rafeindin getur verið frá kjarnanum. l ákvarðar lögun svigrúmsins. m_l ákvarðar stefnu svigrúma með sama l-gildi hvert gagnvart öðru. m_s ákvarðar spuna rafeindar.*

35. (a) 2*p*; (b) 4*d*; (c) 6*s*

37. (a) 3*d;* (b) 1*s;* (c) 4*f*

39.



41. (a) x. 2, y. 2, z. 2; (b) x. 1, y. 3, z. 0; (c) x. 4 0 o $\frac{1}{2}$, y. 2 1 o $\frac{1}{2}$, z. 3 2 o $\frac{1}{2}$; (d) x. 1, y. 2, z. 3; (e) x. $l = 0$, $m_l = 0$, y. $l = 1$, $m_l = -1$, 0, or +1, z. $l = 2$, $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$

43. 12

45.

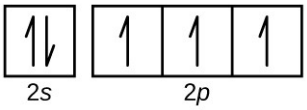
n	*l*	m_l	*s*
4	0	0	$+\frac{1}{2}$
4	0	0	$-\frac{1}{2}$
4	1	−1	$+\frac{1}{2}$
4	1	0	$+\frac{1}{2}$
4	1	+1	$+\frac{1}{2}$
4	1	−1	$-\frac{1}{2}$

47. Til dæmis, Na^+ : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$; Ca^{2+} : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$; Sn^{2+} : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{104}\ s\ 2\ 4p^6\ 4d^{105}\ s\ 2$; F^- : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$; O^{2-} : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$; Cl^- : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$.

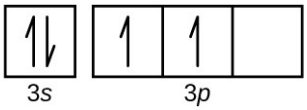
49. (a) $1s^22s^22p^3$; (b) $1s^22s^22p^63s^23p^2$; (c) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^6$; (d) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^65s^24d^{10}5p^4$; (e) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^65s^24d^{10}5p^66s^24f^9$

51. Hleðsla jónarinnar.

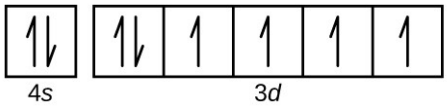
53. (a)



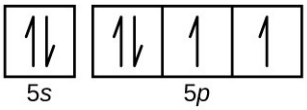
(b)



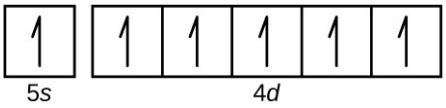
(c)



(d)



(e)



55. Zr

57. Rb^{+}, Se^{2-}

59. Þótt bæði (b) og (c) séu rétt, nær (e) yfir hvort tveggja og er því besta svarið.

61. K

63. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10}$

65. Co hefur 27 róteindir, 27 rafeindir og 33 nifteindir: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^7$. I hefur 53 róteindir, 53 rafeindir og 78 nifteindir: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 5s^2\ 5p^5$.

67. Cl

69. O

71. Rb < Li < N < F

73. 15 (5A)

75. Mg < Ca < Rb < Cs

77. $Si^{4+} < Al^{3+} < Ca^{2+} < K^{+}$

79. Se, As^{-}

81. $Mg^{2+} < K^{+} < Br^{-} < As^{3-}$

83. O, IE_1

85. Ra

Kafli 7

1. Róteindirnar í kjarnanum breytast ekki í venjulegum efnahvörfum. Aðeins ytri rafeindirnar hreyfast. Jákvæðar hleðslur myndast þegar rafeindir tapast.

3. P, I, Cl og O myndu mynda anjónir vegna þess að þau eru málmleysingjar. Mg, In, Cs, Pb og Co myndu mynda katjónir vegna þess að þau eru málmar.

5. (a) P^{3-}; (b) Mg^{2+}; (c) Al^{3+}; (d) O^{2-}; (e) Cl^{-}; (f) Cs^{+}

7. (a) [Ar] $4s^2$ $3d^{10}$ $4p^6$; (b) [Kr] $4d^{10}$ $5s^2$ $5p^6$; (c) $1s^2$; (d) [Kr] $4d^{10}$; (e) [He] $2s^2$ $2p^6$; (f) [Ar] $3d^{10}$; (g) $1s^2$; (h) [He] $2s^2$ $2p^6$; (i) [Kr] $4d^{10}$ $5s^2$; (j) [Ar] $3d^7$; (k) [Ar] $3d^6$; (l) [Ar] $3d^{10}$ $4s^2$

9. (a) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$; Al^{3+}: $1s^2 2s^2 2p^6$; (b) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$; (c) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^2$; Sr^{2+}: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$; (d) $1s^2 2s^1$; Li^{+}: $1s^2$; (e) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$; (f) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

11. NaCl samanstendur af stökum jónum sem raðað er í kristalgrind, en ekki af samgildum sameindum.

13. jónaefni: (b), (d), (e), (g) og (i); samgild efni: (a), (c), (f), (h), (j) og (k)

15. (a) Cl; (b) O; (c) O; (d) S; (e) N; (f) P; (g) N

17. (a) H, C, N, O, F; (b) H, I, Br, Cl, F; (c) H, P, S, O, F; (d) Na, Al, H, P, O; (e) Ba, H, As, N, O

19. N, O, F og Cl

21. (a) HF; (b) CO; (c) OH; (d) PCl; (e) NH; (f) PO; (g) CN

23. (a) átta rafeindir:



(b) átta rafeindir:



(c) engar rafeindir Be^{2+} (d) átta rafeindir:



(e) engar rafeindir Ga^{3+} (f) engar rafeindir Li^{+} (g) átta rafeindir:



25. (a)



(b)



(c)



(d)



(e)



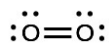
(f)



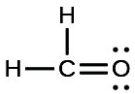
27.



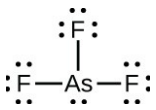
29. (a)



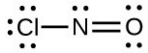
Í þessu tilfelli er Lewis-byggingin ófullnægjandi til að sýna þá staðreynd að tilraunir hafa sýnt fram á tvær óparaðar rafeindir í hverri súrefnissameind. (b)



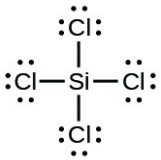
(c)



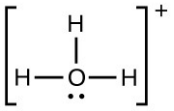
(d)



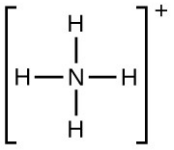
(e)



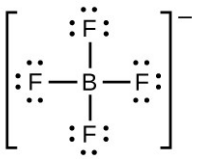
(f)



(g)



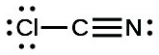
(h)



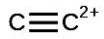
(i)



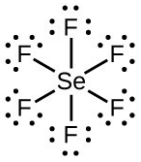
(j)



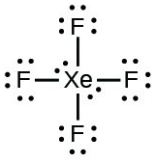
(k)



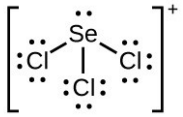
31. (a) SeF_6:



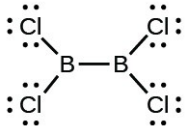
(b) XeF_4:



(c) $SeCl_3^+$:

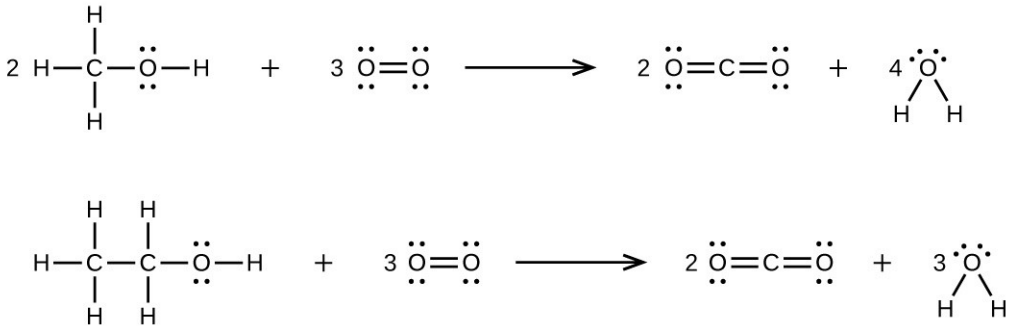


(d) Cl_2BBCl_2:

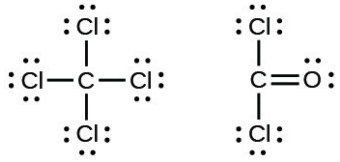


33. Tvær gildisrafeindir frá hverju Pb-atómi færast yfir á Cl-atóm. Pb^{2+}-jónin sem myndast hefur gildishvolfsskipanina $6s^2$. Tveimur gildisrafeindum í HCl-sameindinni er deilt, en hinar sex eru staðsettar á Cl-atóminu sem stök rafeindapör.

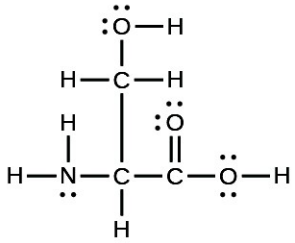
35.



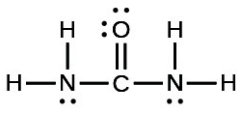
37.



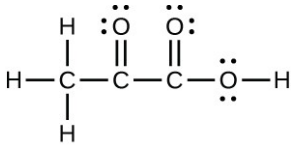
39. (a)



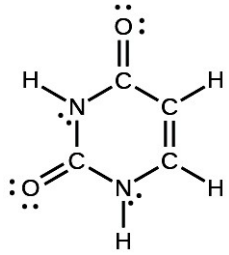
(b)



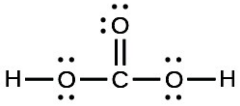
(c)



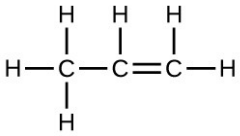
(d)



(e)

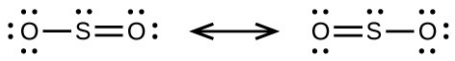


41.

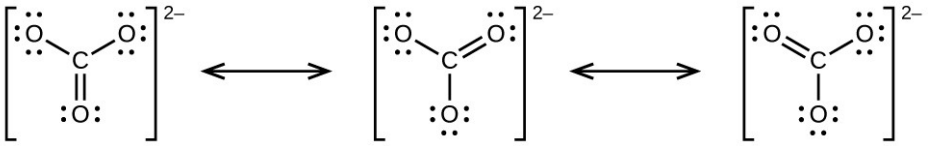


43. Hvert tengi felur í sér deilingu rafeinda milli atóma. Tveimur rafeindum er deilt í eintengi, fjórum rafeindum er deilt í tvítengi og sex rafeindum er deilt í þrítengi.

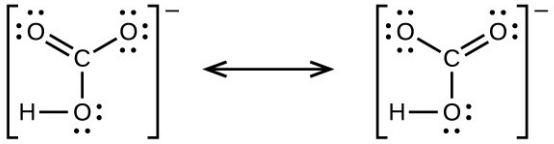
45. (a)



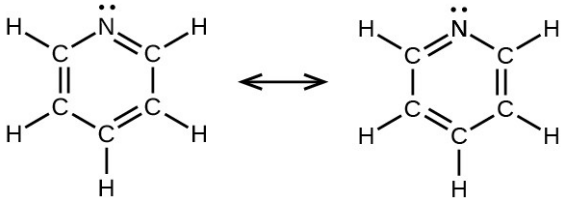
(b)



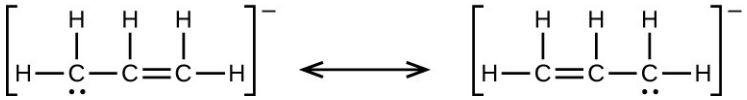
(c)



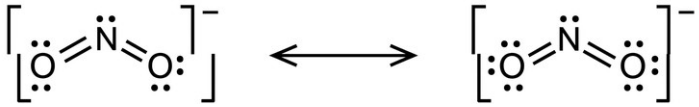
(d)



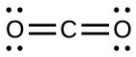
(e)



47.

Fyrir NO_2^- 

49. (a)



(b)

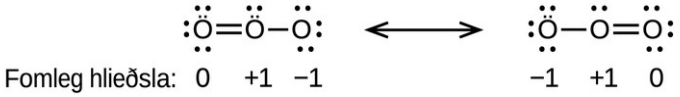


CO hefur sterkasta kolefnis-súrefnistengið vegna þess að þrítengi tengir C og O. CO_2 hefur tvítengi.

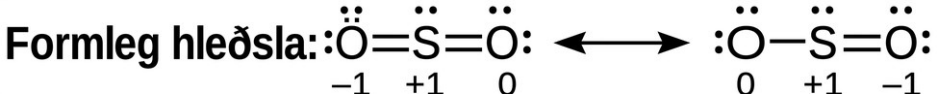
51. (a) H: 0, Cl: 0; (b) C: 0, F: 0; (c) P: 0, Cl: 0; (d) P: 0, F: 0

53. Cl í Cl_2: 0; Cl í $BeCl_2$: 0; Cl í ClF_5: 0

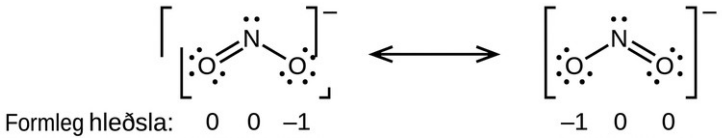
55. (a)



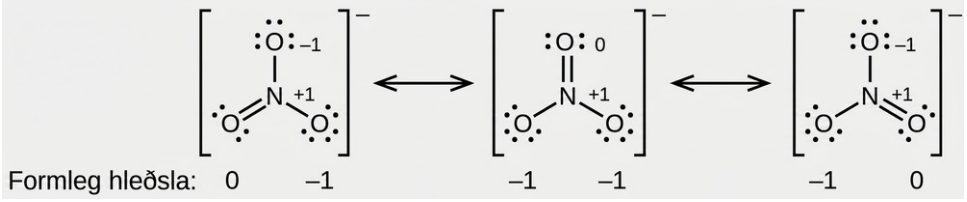
(b)



(c)

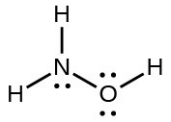


(d)

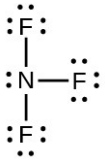


57. HOCl

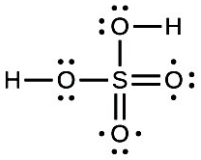
59. Sú bygging sem gefur formlegu hleðsluna núll er í samræmi við raunverulega byggingu:



61. NF_3;



63.



65. (a) –114 kJ; (b) 30 kJ; (c) –1055 kJ

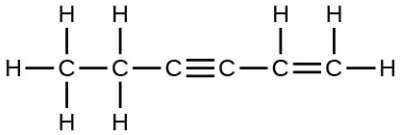
67. Meiri tengiorka er á myndinni til vinstri. Það er stöðugra formið.

69.

$$
\begin{aligned}
&\mathrm{HCl}\,(g) \longrightarrow \tfrac{1}{2}\,\mathrm{H_2}(g) + \tfrac{1}{2}\,\mathrm{Cl_2}(g) && \Delta H_1^\circ = -\Delta H_{\mathrm{f[HCl}(g)]}^\circ \\
&\tfrac{1}{2}\,\mathrm{H_2}(g) \longrightarrow \mathrm{H}\,(g) && \Delta H_2^\circ = \Delta H_{\mathrm{f[H}(g)]}^\circ \\
&\tfrac{1}{2}\,\mathrm{Cl_2}(g) \longrightarrow \mathrm{Cl}\,(g) && \Delta H_3^\circ = \Delta H_{\mathrm{f[Cl}(g)]}^\circ \\
&\mathrm{HCl}\,(g) \longrightarrow \mathrm{H}\,(g) + \mathrm{Cl}\,(g) && \Delta H^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ \\
&D_{\mathrm{HCl}} = \Delta H^\circ = \Delta H_{\mathrm{f[HCl}(g)]}^\circ + \Delta H_{\mathrm{f[H}(g)]}^\circ + \Delta H_{\mathrm{f[Cl}(g)]}^\circ \\
&\qquad = -(-92.307\ \mathrm{kJ}) + 217.97\ \mathrm{kJ} + 121.3\ \mathrm{kJ} \\
&\qquad = 431.6\ \mathrm{kJ}
\end{aligned}
$$

71. S-F-tengið í SF_4 er sterkara.

73.



C–C eintengin eru lengst.

75. (a) Þegar tvær rafeindir eru fjarlægðar úr gildishvolfinu missir Ca ysta orkuþrepið og fellur aftur á lægra n = 3 þrepið, sem hefur mun minni radíus. (b) +2 hleðsla kalsíums togar súrefnið mun nær samanborið við K og eykur þar með grindarorkuna miðað við jón með minni hleðslu. (c) Að fjarlægja 4s-rafeindina í Ca krefst meiri orku en að fjarlægja 4s-rafeindina í K vegna sterkara aðdráttarafls kjarnans og þeirrar viðbótarorku sem þarf til að rjúfa pörun rafeindanna. Önnur jónunarorka K krefst þess að rafeind sé fjarlægð af lægra orkuþrepi, þar sem aðdráttarafl kjarnans á rafeindina er mun sterkara. Að auki þarf orku til að afpara tvær rafeindir í fullu svigrúmi. Fyrir Ca krefst önnur jónunarorkan þess aðeins að stök rafeind sé fjarlægð af ytra orkuþrepi sem liggur opið. (d) Í Al er rafeindin sem fjarlægð er tiltölulega óvarin og ópöruð í p-svigrúmi. Hærri orkan fyrir Mg endurspeglar að fjarlægja þarf paraða 3s-rafeind.

77. (d)

79. 4008 kJ/mol; báðar jónirnar í MgO hafa tvöfalda hleðslu á við jónirnar í LiF; tengilengdin er mjög svipuð og bæði hafa sömu byggingu; búist er við fjórföldun orkunnar miðað við jöfnuna fyrir grindarorku

81. (a) Na_2O; Na^+ hefur minni radíus en K^+; (b) BaS; Ba hefur meiri hleðslu en K; (c) BaS; Ba og S hafa meiri hleðslur; (d) BaS; S hefur meiri hleðslu

83. (e)

85. Staðsetning tveggja para af ópöruðum rafeindum í vatni þvingar tengin til að taka á sig fjórflötungsbyggingu, og HOH-sameindin sem myndast er því hornbeygð. Í HBeH sameindinni (þar sem Be hefur aðeins tvær rafeindir til að tengjast tveimur rafeindum vetnisins) verða rafeindapörin að vera eins langt hvort frá öðru og mögulegt er og hún er þess vegna línuleg.

87. Gera þarf ráð fyrir rými fyrir hvert rafeindapar, hvort sem það er í tengi eða til staðar sem stakt par. Rúmfræði rafeindapara tekur mið af staðsetningu allra rafeinda. Bygging sameindar tekur aðeins mið af rúmfræði tengipara.

89. Svo lengi sem skautuðu tengin vega hvert annað upp (til dæmis ef tvö eins atóm eru staðsett beint á móti hvort öðru hvor sínu megin við miðjuatómið) getur sameindin verið óskautuð.

91. (a) Bæði rúmfræði rafeinda og bygging sameindar eru áttflötungslaga. (b) Bæði rúmfræði rafeinda og bygging sameindar eru þríhyrnd tvípíramídalaga. (c) Bæði rúmfræði rafeinda og bygging sameindar eru línuleg. (d) Bæði rúmfræði rafeinda og bygging sameindar eru þríhyrnd og slétt.

93. (a) rúmfræði rafeindapara: áttflötungslaga, bygging sameindar: ferningslaga pýramídi; (b) rúmfræði rafeindapara: fjórflötungslaga, bygging sameindar: bogin; (c) rúmfræði rafeindapara: áttflötungslaga, bygging sameindar: ferningslaga slétt; (d) rúmfræði rafeindapara: fjórflötungslaga, bygging sameindar: þríhyrndur pýramídi; (e) rúmfræði rafeindapara: þríhyrndur tvípýramídi, bygging sameindar: vippa; (f) rúmfræði rafeindapara: fjórflötungslaga, bygging sameindar: bogin (109°)

95. (a) rúmfræði rafeindapara: þríhyrningslaga slétt, bygging sameindar: bogin (120°); (b) rúmfræði rafeindapara: línuleg, bygging sameindar: línuleg; (c) rúmfræði rafeindapara: þríhyrningslaga slétt, bygging sameindar: þríhyrningslaga slétt; (d) rúmfræði rafeindapara: fjórflötungslaga, bygging sameindar: þríhyrndur pýramídi; (e) rúmfræði rafeindapara: fjórflötungslaga, bygging sameindar: fjórflötungslaga; (f) rúmfræði rafeindapara: þríhyrndur tvípýramídi, bygging sameindar: vippa; (g) rúmfræði rafeindapara: fjórflötungslaga, bygging sameindar: þríhyrndur pýramídi

97. Allar þessar sameindir og jónir innihalda skautuð tengi. Aðeins ClF_5, ClO_2^-, PCl_3, SeF_4 og PH_2^- hafa tvískautsvægi.

$$ClO_2^-,$$

$$PH_2^-$$

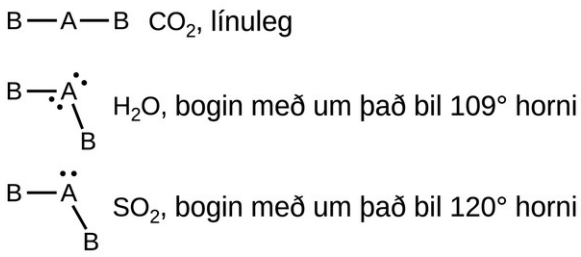
99. SeS_2, CCl_2F_2, PCl_3 og ClNO hafa öll tvískautsvægi.

101. P

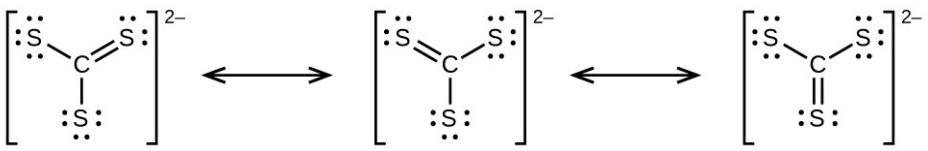
103. óskautað

105. (a) tetrahedral; (b) trigonal pyramidal; (c) bent (109°); (d) trigonal planar; (e) bent (<120°); (f) bent (109°); (g) $\underline{C}H_3CCH$ tetrahedral, $CH_3\underline{C}\underline{C}H$ linear; (h) tetrahedral; (i) $H_2C\underline{C}CH_2$ linear; $H_2\underline{C}C\underline{C}H_2$ trigonal planar

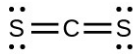
107.



109. (a)



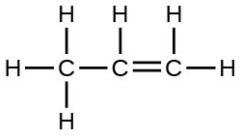
(b)



(c)

(d) CS_3^{2-} inniheldur þrjú svæði með rafeindaþéttleika (öll eru tengi án stakra rafeindapara); lögunin er þríhyrningslaga slétt; CS_2 hefur aðeins tvö svæði með rafeindaþéttleika (öll eru tengi án stakra rafeindapara); lögunin er línulegCS$_3^{2-}$

111. Lewis-byggingin er gerð úr þremur einingum, en endurraða þarf atómunum:



113. Tvískaut sameindarinnar vísar burt frá vetnisatómunum.

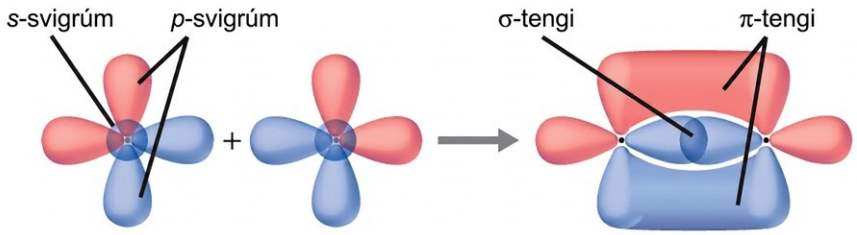
115. Byggingarnar eru mjög svipaðar. Í líkanaham tekur hver rafeindahópur jafn mikið rými og því er tengjahornið sýnt sem 109,5°. Í „raunverulegum“ ham eru stöku rafeindapörin stærri, sem veldur því að vetnisatómin þrýstast saman. Þetta leiðir til minna horns, eða 104,5°.

Kafli 8

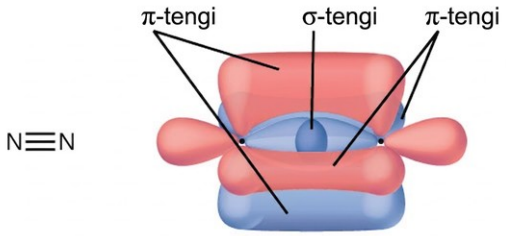
1. Líkindi: Báðar tegundir tengja myndast við skörun atómsvigrúma á samliggjandi atómum og innihalda að hámarki tvær rafeindir. Munur: σ-tengi eru sterkari og myndast við endaskörun, og öll eintengi eru σ-tengi. π-tengi milli sömu tveggja atóma eru veikari vegna þess að þau myndast við hliðarskörun, og fjöltengi innihalda eitt eða fleiri π-tengi (til viðbótar við σ-tengi).

3. Hin tiltekna meðaltengjalengd er sú fjarlægð sem hefur minnsta orku. Við fjarlægðir sem eru minni en tengjalengdin hrinda jákvæðar hleðslur kjarnanna tveggja hvor annarri frá sér og heildarorkan eykst.

5. Tenging: Eitt σ-tengi og eitt π-tengi. s-svigrúmin eru full og skarast ekki. p-svigrúmin skarast eftir ásnum til að mynda σ-tengi og hlið við hlið til að mynda π-tengi.



7. Nei, tvö p-svigrúmanna (eitt á hvoru N) munu snúa enda í enda og mynda σ-tengi.

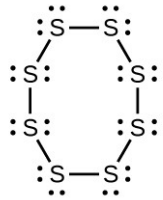


9. Svigrúmablöndun er kynnt til að útskýra rúmfræði tengisvigrúma í gildistengjakenningunni.

11. Það eru engin d-svigrúm í gildishvolfi kolefnis.

13. þríhyrningslaga slétt, sp^2; þríhyrndur pýramídi (eitt stakt rafeindapar á A), sp^3; T-laga (tvö stök rafeindapör á A), sp^3d, eða (þrjú stök rafeindapör á A), sp^3d^2

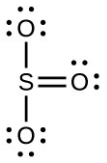
15. (a) Hvert S hefur bogna (109°) rúmfræði, sp^3



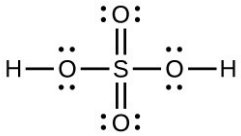
(b) Bent (120°), sp^2



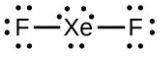
(c) Trigonal planar, sp^2



(d) Tetrahedral, sp^3

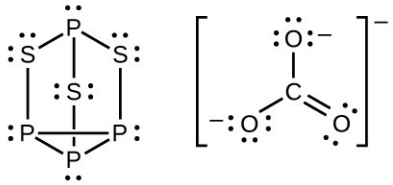


17. (a) XeF_2
(b)



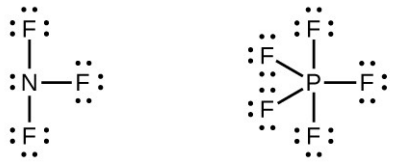
(c) linear (d) sp^3d

19. (a)



(b) P-atóm, þríhyrnd pýramídalögun; S-atóm, bogin lögun, með tvö pör af stökum rafeindum; Cl-atóm, þríhyrnd pýramídalögun; (c) Svigrúmablöndun um P, S og Cl er í öllum tilvikum sp^3 ; (d) Oxunarstig P +1, S – 1 1/3 , Cl +5, O –2. Formleg hleðsla: P 0; S 0; Cl +2: O $-1-1\frac{1}{3}$,

21.

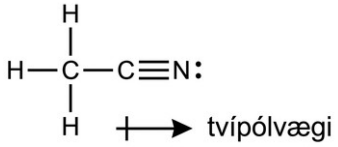


Fosfór og köfnunarefni geta myndað sp^3-blönduð svigrúm til að mynda þrjú tengi og haldið einu stakri rafeindapari í PF_3 og NF_3, í sömu röð. Hins vegar hefur köfnunarefni engin d-gildissvigrúm, þannig að það getur ekki myndað sett af sp^3d-blönduðum svigrúmum til að

bindast fimm flúoratómum í NF_5. Fosfór hefur d-svigrúm og getur bundist fimm flúoratómum með sp^3d-blönduðum svigrúmum í PF_5.

23. Þrítengi samanstendur af einu σ-tengi og tveimur π-tengjum. σ-tengi er sterkara en π-tengi vegna meiri skörunar.

25. (a)

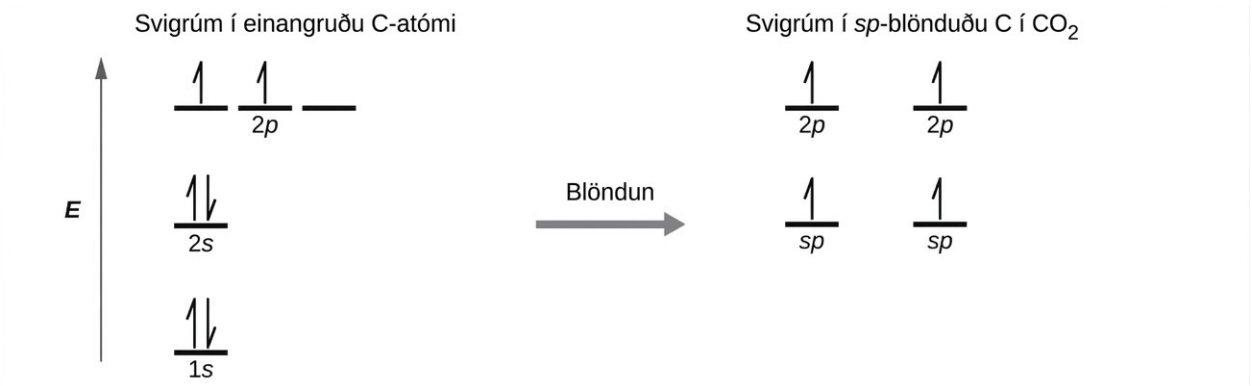


(b) Endakolefnisatómið notar sp^3 blönduð svigrúm, en miðkolefnisatómið er sp-blönduð. (c) Hvert af π-tengjunum tveimur myndast við skörun á 2p-svigrúmi á kolefni og 2p-svigrúmi á köfnunarefni.

27. (a) sp^2; (b) sp; (c) sp^2; (d) sp^3; (e) sp^3; (f) sp^3d; (g) sp^3

29. (a) sp^2, afstaðbundin; (b) sp, staðbundin; (c) sp^2, afstaðbundin; (d) sp^3, afstaðbundin

31.



Hver rafeindanna fjögurra er í aðskildu svigrúmi og skarast við rafeind á súrefnisatómi.

33. (a) Líkindi: Bæði eru tengisvigrúm sem geta innihaldið að hámarki tvær rafeindir. Munur: σ-svigrúm eru endaskaranir atómsvigrúma, en π-svigrúm myndast við hliðarskörun svigrúma. (b) Líkindi: Bæði eru skammtafræðileg hugtök sem tákna líkurnar á að finna rafeindina umhverfis atómið eða sameindina. Munur: ψ fyrir atómsvigrúm lýsir hegðun aðeins einnar rafeindar í einu út frá atóminu. Fyrir sameind táknar ψ stærðfræðilega samsetningu atómsvigrúma. (c) Líkindi: Bæði eru svigrúm sem geta innihaldið tvær rafeindir. Munur: Tengisvigrúm leiða til þess að tvær eða fleiri atóm haldast saman. Andtengisvigrúm hafa þau áhrif að gera öll tengi sem hafa myndast óstöðug.

35. Oddatölu rafeinda er aldrei hægt að para, óháð uppröðun sameindasvigrúmanna. Það verður alltaf parasegulmagnað.

37. Tengisvigrúm hafa rafeindaþéttleika í nálægð við fleiri en einn kjarna. Víxlverkunin milli jákvætt hlaðinna kjarna og neikvætt hlaðinna rafeinda gerir kerfið stöðugt.

39. Pörun tengirafeindanna tveggja lækkar orku kerfisins miðað við orku ótengdu rafeindanna.

41. (a) H_2 tengistig = 1, H_2^+ tengistig = 0,5, H_2^- tengistig = 0,5, sterkasta tengið er H_2; (b) O_2 tengistig = 2, O_2^{2+} tengistig = 3, O_2^{2-} tengistig = 1, sterkasta tengið er O_2^{2+}; (c) Li_2 tengistig = 1, Be_2^+ tengistig = 0,5, Be_2 tengistig = 0, sterkasta tengið er Li_2; (d) F_2 tengistig = 1, F_2^+ tengistig = 1,5, F_2^- tengistig = 0,5, sterkasta tengið er F_2^+; (e) N_2 tengistig = 3, N_2^+ tengistig = 2,5, N_2^- tengistig = 2,5, sterkasta tengið er N_2

$$H_2^+$$

$$H_2^-$$

$$O_2^{2+}$$

$$O_2^{2-}$$

$$O_2^{2+};$$

$$Be_2^+$$

$$Li_2$$

$$F_2^+$$

$$F_2^-$$

$$F_2^+;$$

$$N_2^+$$

$$N_2^-$$

43. (a) H_2; (b) N_2; (c) O; (d) C_2; (e) B_2

45. Já, flúor er minna atóm en Li, þannig að rafeindir í 2s-svigrúminu eru nær kjarnanum og stöðugri.

47. 2+

49. N_2 hefur s-p-blöndun, þannig að π-svigrúmin fyllast síðast í N_2^{2+}. O_2 hefur ekki s-p-blöndun, þannig að σ_p-svigrúmið fyllist á undan π-svigrúmunum.N_2^{2+}.

Kafli 9

1. Egg brýnds hnífs hefur minna yfirborðsflatarmál en bitlaus hnífur. Þar sem þrýstingur er kraftur á flatarmálseiningu beitir beittur hnífur meiri þrýstingi með sama krafti og sker því mun betur í gegnum efni.

3. Að liggja dreifir þyngd þinni yfir stærra yfirborðsflatarmál og beitir því minni þrýstingi á ísinn miðað við að standa. Ef þú beitir minni þrýstingi er ólíklegra að þú brotnir í gegnum þunnan ís.

5. 0,809 atm; 82,0 kPa

7. 2.2×10^{2} kPa

9. Jörðin: 14,7 lb/in^2; Venus: $1{,}30 \times 10^{3}$ lb/in^2

11. (a) 101,5 kPa; (b) 51 torr fall

13. (a) 264 torr; (b) 35.200 Pa; (c) 0,352 bar

15. (a) 623 mm Hg; (b) 0,820 atm; (c) 83,1 kPa

17. Með lokuðum þrýstimæli myndi engin breyting sjást, þar sem uppgufaði vökvinn myndi leggja til jafnan, andstæðan þrýsting í báðum örmum mælisins. Með opnum þrýstimæli fengist hins vegar hærri þrýstingsmæling á gasinu en búist var við, þar sem P_gas = P_atm + P_vökvi.

19. Eftir því sem bólurnar stíga minnkar þrýstingurinn og því eykst rúmmál þeirra, eins og lögmál Boyles segir til um.

21. (a) Fjöldi agna í gasinu eykst eftir því sem rúmmálið eykst. (b) hitastig, þrýstingur

23. Ferillinn væri lengra til hægri og ofar, en hefði sömu grunnlögun.

25. Um það bil 12,5 L

27. 3.40×10^{3} torr

29. 12.1 L

31. 217 L

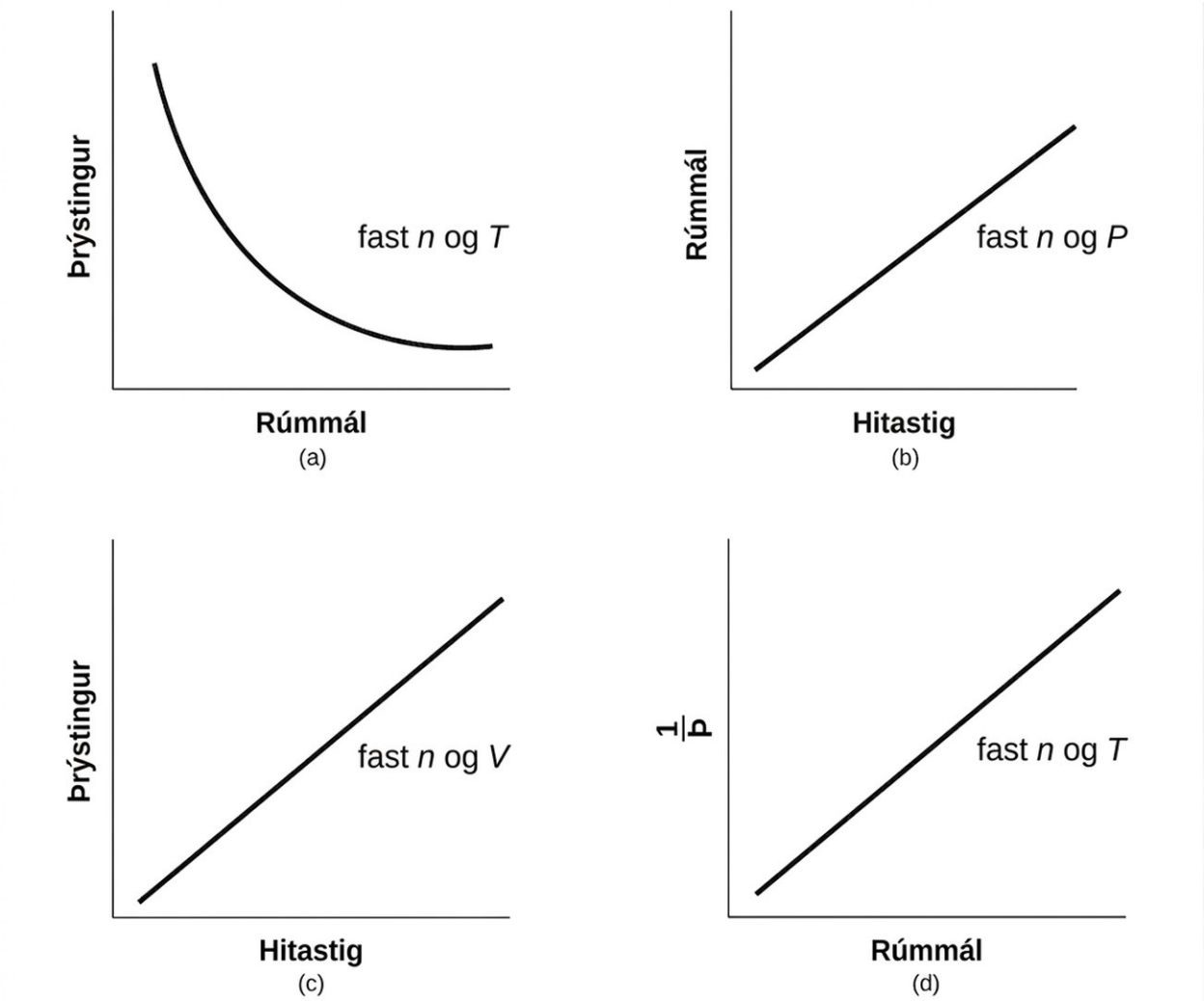
33. 8.190×10^{-2} mol; 5.553 g

35. (a) 7.24×10^{-2} g; (b) 23.1 g; (c) 1.5×10^{-4} g

37. 5561 L

39. 46.4 g

41. Fyrir gas sem sýnir kjörhegðun:



43. (a) 1.85 L CCl_2F_2; (b) 4.66 L CH_3CH_2F

45. 0,644 atm

47. Þrýstingurinn lækkar um stuðulinn 3.

49. 4.64 g L^{-1}

51. 38.8 g

53. 72.0 g mol^{-1}

55. 88.1 g mol^{-1}; PF_3

57. 141 atm, 107.000 torr, 14.300 kPa

59. CH_4: 276 kPa; C_2H_6: 27 kPa; C_3H_8: 3.4 kPa

61. Yes

63. 740 torr

65. (a) Ákvarðaðu mólfjölda HgO sem sundrast; notaðu efnajöfnuna til að ákvarða mólfjölda O_2 sem myndast við sundrun þessa magns af HgO; og ákvarðaðu rúmmál O_2 út frá mólfjölda O_2, hitastigi og þrýstingi. (b) 0,308 L

67. (a) Ákvarðaðu mólmassa CCl_2F_2. Reiknaðu út frá stilltri efnajöfnu þann mólfjölda H_2 sem þarf til að hvarfið gangi til fulls. Breyttu mólfjölda H_2 í rúmmál með því að nota kjörgaslögmálið. (b) $3{,}72 \times 10^3$ L×

69. (a) Stilltu jöfnuna. Ákvarðaðu grömm af CO_2 sem myndast og mólfjöldann. Ákvarðaðu rúmmál gassins út frá kjörgaslögmálinu. (b) $7{,}43 \times 10^5$ L×

71. 42.00 L

73. (a) 18,0 L; (b) 0,533 atm

75. 10.57 L O_2

77. 5.40×10^5 L

79. XeF_4

81. 4,2 klukkustundir

83. Útflæði skilgreinist sem það ferli þegar gas sleppur í gegnum lítið gat út í lofttæmi. Lögmál Grahams segir að fyrir blöndu tveggja lofttegunda, A og B, gildi: hraði_A/hraði_B = (mólmassi_B/mólmassi_A)$^{1/2}$. Bæði A og B eru í sama íláti við sama hitastig og munu því hafa sömu hreyfiorku: KE_A = KE_B; KE = 1/2 mv^2. Þess vegna er 1/2 m_Av_A^2 = 1/2 m_Bv_B^2; v_A^2/v_B^2 = m_B/m_A; (v_A^2/v_B^2)$^{1/2}$ = (m_B/m_A)$^{1/2}$; v_A/v_B = (m_B/m_A)$^{1/2}$.

$$\left(\frac{\text{rate A}}{\text{rate B}}\right)=\left(\frac{\text{molar mass of B}}{\text{molar mass of A}}\right)^{1/2}.$$

$$\mathrm{KE_A}=\mathrm{KE_B}\,\mathrm{KE}=\frac{1}{2}mv^2$$

$$\frac{1}{2}m_\mathrm{A}v_\mathrm{A}^2=\frac{1}{2}m_\mathrm{B}v_\mathrm{B}^2$$

$$\frac{v_\mathrm{A}^2}{v_\mathrm{B}^2}=\frac{m_\mathrm{B}}{m_\mathrm{A}}$$

$$\left(\frac{v_\mathrm{A}^2}{v_\mathrm{B}^2}\right)^{1/2}=\left(\frac{m_\mathrm{B}}{m_\mathrm{A}}\right)^{1/2}$$

$$\frac{v_A}{v_B} = \left(\frac{m_B}{m_A}\right)^{1/2}$$

85. F_2, N_2O, Cl_2, H_2S

87. 1.4; 1.2

89. 51.7 cm

91. Já. Á hverju augnabliki er dreifing á hraða sameinda í gassýni. Hver einasta sameind getur aukið eða minnkað hraða sinn þegar hún rekst á aðrar sameindir. Meðalhraði allra sameindanna er fasti við fast hitastig.

93. H_2O. Kæling hægir á He-atómunum, sem veldur því að þau hegða sér eins og þau væru þyngri.

95. (a) Þrýstingur gassins helst fastur. (b) Meðalhreyfiorkan tvöfaldast. (c) Kvaðratmeðalhraðinn eykst í sinnum upphafsgildi sitt; urms er í réttu hlutfalli við

$$\sqrt{2}$$

$$\sqrt{\mathrm{KE}_{\mathrm{avg}}}.$$

97. (a) jafnt og; (b) minna en; (c) 29,48 g/mol; (d) 1,0966 g/L; (e) 0,129 g/L; (f) $4{,}01 \times 10^5$ g; nettólyftigeta = 384 lb; (g) 270 L; (h) 39,1 kJ/min×

99. Gös C, E og F

101. Hegðun gassins verður líkust kjörgashegðun við þær aðstæður sem lágmarka líkurnar á verulegum víxlverkunum milli gasatóma eða gassameinda, þ.e. við lágan þrýsting (færri atóm eða sameindir á rúmmálseiningu) og hátt hitastig (meiri hreyfiorka atóma eða sameinda gerir þær síður móttækilegar fyrir aðdráttarkröftum). Aðstæðurnar sem lýst er í (b), hátt hitastig og lágur þrýstingur, eru því líklegastar til að skila kjörgashegðun.

103. SF_6

105. (a) Bein lárétt lína við 1,0; (b) Þegar raungös eru við lágan þrýsting og hátt hitastig hegða þau sér nógu líkt kjörgösum til að hægt sé að nálga þau sem slík; í sumum tilfellum sjáum við þó að við háan þrýsting og hitastig bregst kjörgasnálgunin og er verulega frábrugðin þrýstingnum sem reiknaður er með kjörgasjöfnunni. (c) Því meiri sem þjappanleikinn er, því meira máli skiptir rúmmálið. Við lágan þrýsting er leiðréttingarþátturinn fyrir millisameindakrafta mikilvægari og áhrif rúmmáls gassameindanna á Z myndu vera lítilsháttar minnkun á þjappanleika. Við hærri þrýsting myndu áhrif rúmmáls gassameindanna sjálfra á Z auka þjappanleika (sjá mynd 9.35). (d) Aftur, við lágan þrýsting, myndu áhrif millisameindakrafta á Z vera mikilvægari en leiðréttingarþátturinn fyrir rúmmál gassameindanna sjálfra, þótt þau gætu enn verið lítil. Við hærri þrýsting og lágt hitastig yrðu áhrif millisameindakrafta verulegri.

Kafli 10

1. Vökvar og föst efni eru svipuð að því leyti að þau eru efni sem samanstanda af atómum, jónum eða sameindum. Þau eru lítt þjappanleg og hafa svipaðan eðlismassa sem er mun meiri en eðlismassi lofttegunda. Þau eru hins vegar ólík að því leyti að vökvar hafa ekkert fast form en föst efni eru stíf.

3. Þau eru svipuð að því leyti að atómin eða sameindirnar geta hreyfst frjálst úr einum stað í annan. Þau eru ólík að því leyti að agnir vökva takmarkast við lögun þess íláts sem þær eru í. Aftur á móti þenst gas út án takmarkana til að fylla það rými sem það er í.

5. Við nægilega lágt hitastig þéttast öll atóm og sameindir í vökva eða fast efni þar sem aðdráttarkraftarnir eru meiri en hreyfiorka sameindanna.

7. (a) London-dreifingarkraftar myndast þegar atóm fær tímabundið tvískautsvægi vegna ósamhverfrar dreifingar rafeinda umhverfis kjarnann. Þessi bygging er algengari í stórum atómum eins og argoni eða radoni. Annað atóm getur þá aflagast vegna tvískautsins í fyrsta atóminu. Rafeindir seinna atómsins dragast að jákvæða enda þess fyrra, sem skapar tvískaut í seinna atóminu. Útkoman er hratt sveiflandi, tímabundin tvískaut sem dragast hvert að öðru (t.d. Ar). (b) Tvískauts-tvískauts aðdráttur er kraftur sem stafar af rafstöðueiginleikum þar sem jákvæði endi einnar skautaðrar sameindar dregst að neikvæða enda annarrar (t.d. ICl-sameindir dragast hver að annarri með tvískauts-tvískauts víxlverkun). (c) Vetnistengi myndast þegar vetnisatóm er tengt við mjög rafneikvætt atóm, svo sem flúor, súrefni eða köfnunarefni, og dregst að öðru slíku atómi í nálægri sameind.$\mathrm{HF\cdots HF}$).

9. London-dreifingarkraftar aukast venjulega eftir því sem rafeindum fjölgar.

11. (a) $\mathrm{SiH_4 < HCl < H_2O}$; (b) $\mathrm{F_2 < Cl_2 < Br_2}$; (c) $\mathrm{CH_4 < C_2H_6 < C_3H_8}$; (d) $\mathrm{N_2 < O_2 < NO}$

13. Aðeins fremur veikar tvískauts-tvískauts víxlverkanir frá C-H tengjum halda n-bútani í vökvaformi. Klóretan hefur hins vegar nokkuð sterkar tvískautsvíxlverkanir vegna Cl-C tengisins. Víxlverkunin er því sterkari, sem leiðir til hærra suðumarks.

15. −85 °C. Vatn hefur sterkari vetnistengi og bráðnar því við hærra hitastig.

17. Vetnistengið milli tveggja vetnisflúoríðsameinda er sterkara en milli tveggja vatnssameinda vegna þess að rafneikvæðni F er meiri en O. Þar af leiðandi er hlutahleðslan á F meira neikvæð en á O. Vetnistengið milli H, sem er að hluta til jákvætt, og F, sem er meira neikvætt, verður sterkara en það sem myndast milli H og O.

19. Vetnistengi eru helstu millisameindakraftarnir sem halda próteinþráðunum saman. Vetnistengin eru á milli N-H og C=O.

$$\mathrm{N-H}$$

$$\mathrm{C=O}.$$

21. (a) vetnistengi, tvískauts-tvískauts aðdráttur og dreifikraftar; (b) dreifikraftar; (c) tvískauts-tvískauts aðdráttur og dreifikraftar

23. Vatnssameindirnar hafa sterka millisameindakrafta vegna vetnistengja. Vatnssameindirnar dragast því mjög að hver annarri og sýna tiltölulega mikla yfirborðsspennu, sem myndar eins konar „húð“ á yfirborðinu. Þessi húð getur borið skordýr eða bréfaklemmu ef því er komið varlega fyrir á vatninu.

25. Hitastig hefur áhrif á millisameindakrafta. Því hærra sem hitastigið er, þeim mun meiri er hreyfiorka sameindanna. Þá yfirvinnast millisameindakraftarnir í meira mæli og vökvinn verður þjáll (minna seigfljótandi). Því lægra sem hitastigið er, þeim mun minna yfirvinnast millisameindakraftarnir og vökvinn verður minna seigfljótandi.

27. (a) Þegar vatnið nær hærra hitastigi er aukin hreyfiorka sameindanna skilvirkari við að yfirvinna vetnistengi og því minnkar yfirborðsspennan. Yfirborðsspenna og millisameindakraftar eru beint tengd. (b) Sama tilhneiging sést í seigju og í yfirborðsspennu, og af sömu ástæðu.

29. 1.7×10^{-4} m

31. Ísinn dregur í sig varmann, sem veitir þá orku sem þarf til að yfirvinna að hluta aðdráttarkrafta milli sameinda í fasta efninu og veldur fasaskiptum yfir í fljótandi vatn. Lausnin helst við 0 °C þar til allur ísinn er bráðnaður. Aðeins magn vatns á formi íss breytist þar til ísinn hverfur. Eftir það getur hitastig vatnsins hækkað.

33. Við getum séð magn vökva í opnu íláti minnka og við getum fundið lykt af gufu sumra vökva.

35. Gufuþrýstingur vökva lækkar eftir því sem styrkur millisameindakrafta hans eykst.

37. Þegar hitastig hækkar eykst meðalhreyfiorka bensínsameindanna. Því hefur stærra hlutfall sameinda nægilega orku til að sleppa úr vökvanum en við lægra hitastig.

39. Þeir eru jafnir þegar þrýstingur gassins ofan við vökvann er nákvæmlega 1 atm.

41. um það bil 95 °C

43. (a) Í 5000 feta hæð er loftþrýstingurinn lægri en við sjávarmál og vatn sýður því við lægra hitastig. Þetta lægra hitastig veldur því að þær eðlis- og efnabreytingar sem eiga sér stað við suðu eggsins ganga hægar fyrir sig og það tekur lengri tíma að fullsjóða eggið. (b) Svo lengi sem loftið umhverfis líkamann inniheldur minni vatnsgufu en það hámark sem loftið getur borið við það hitastig, mun sviti gufa upp. Þetta kælir líkamann með því að fjarlægja þann uppgufunarvarma sem þarf til að láta vatnið gufa upp.

45. Dreifikraftar aukast með sameindamassa eða stærð. Eftir því sem fjöldi atóma í sameindum þessarar samstæðu raðar eykst, eykst einnig umfang millisameindaaðdráttar vegna dreifikrafta. Þar af leiðandi eykst sú orka sem þarf til að yfirvinna þessa krafta og láta vökvana gufa upp.

47. Suðumark CS_2 er hærra en suðumark CO_2 að hluta til vegna hærri sameindamassa CS_2; þar af leiðandi eru aðdráttarkraftarnir sterkari í CS_2. Því mætti búast við að uppgufunarvarminn væri meiri en 9,8 kJ/mol fyrir CO_2. Gildið 28 kJ/mol virðist sanngjarnt. Gildið −8,4 kJ/mol myndi gefa til kynna orkulosun við uppgufun, sem er augljóslega óraunhæft.

49. Varmaorkan (varminn) sem þarf til að láta vökvann gufa upp er tekin úr húðinni.

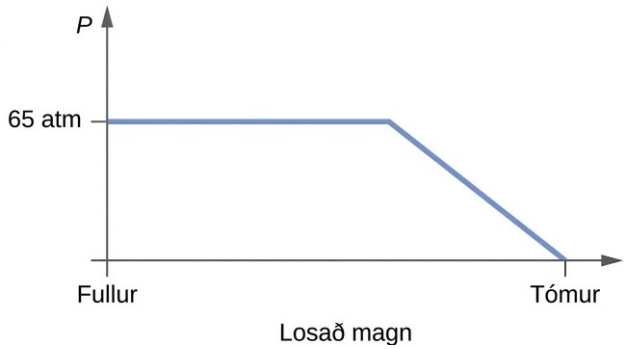
51. 1125 kJ

53. (a) 13,0 kJ; (b) Líklegt er að uppgufunarvarminn sé meiri að stærð þar sem við uppgufun þarf að yfirvinna millisameindakraftana að fullu, en við bráðnun veikjast eða rofna aðeins sumir þeirra.

55. Við lágan þrýsting og 0,005 °C er vatnið gas. Þegar þrýstingurinn eykst í 4,6 torr verður vatnið að föstu efni; þegar þrýstingurinn eykst enn frekar verður það að vökva. Við 40 °C er vatn við lágan þrýsting gufa; við þrýsting sem er hærri en um 75 torr breytist það í vökva. Við −40 °C breytist vatn úr gasi í fast efni þegar þrýstingurinn eykst upp fyrir mjög lág gildi.

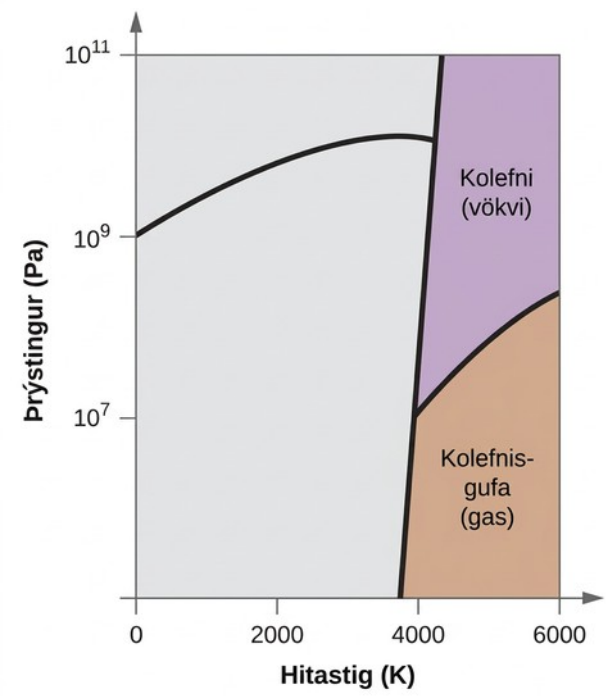
57. (a) gas; (b) gas; (c) gas; (d) gas; (e) fast efni; (f) gas

59.

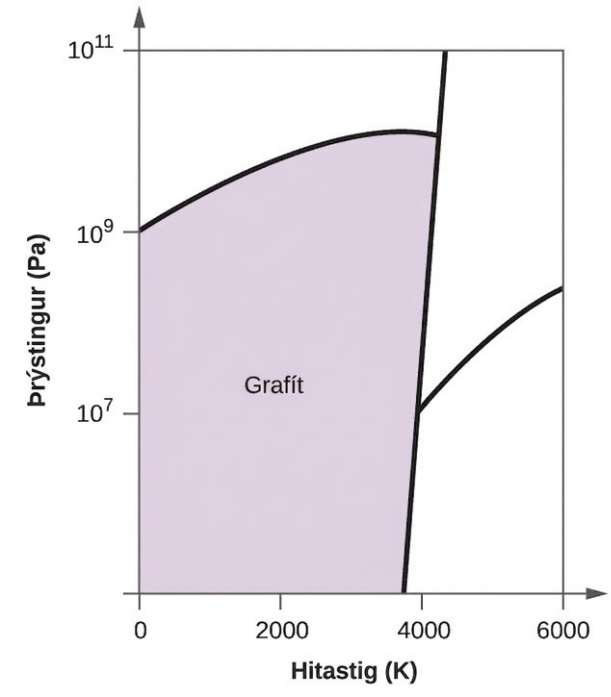


61. Já, ís þurrgufar, þótt það geti tekið nokkra daga. Ís hefur lítinn gufuþrýsting og sumar íssameindir mynda gas og sleppa úr ískristöllunum. Þegar frá líður breytist æ meira af fasta efninu í gas þar til fötin eru loksins orðin þurr.

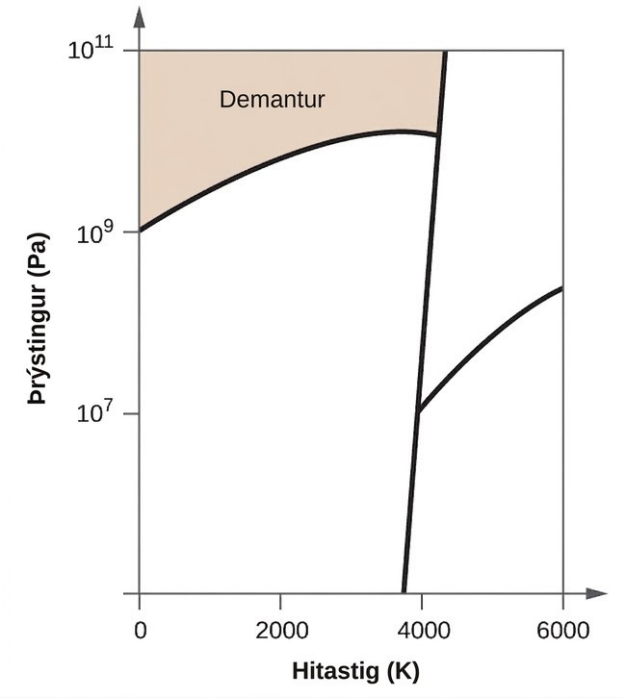
63. (a)


10^{11}
10^{9}
10^{7}
Þrýstingur (Pa)
Kolefni
(vökvi)
Kolefnis-
gufa
(gas)
0
2000
4000
6000
Hitastig (K)

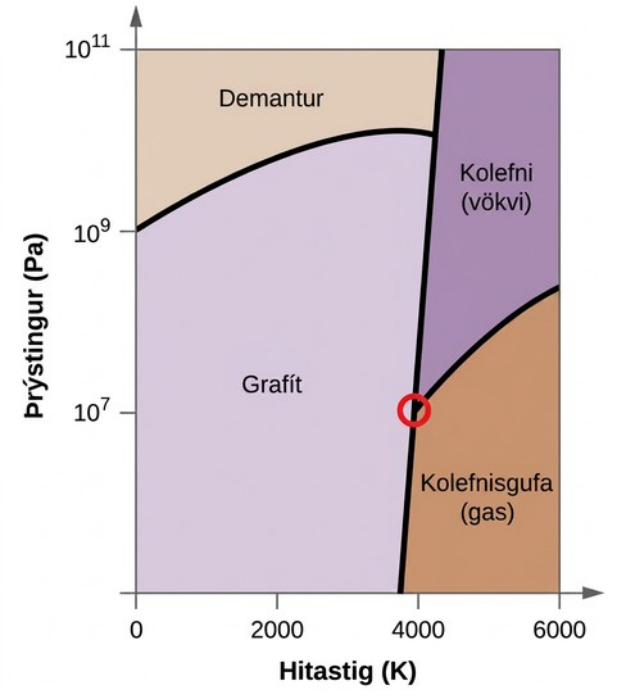
(b)


10^{11}
10^{9}
10^{7}
Þrýstingur (Pa)
Grafít
0
2000
4000
6000
Hitastig (K)

(c)



(d)



(e) vökvafasi (f) þurrgufun

65. (e) sameindakristallar

67. Ís hefur kristalbyggingu sem er stöðguð með vetnistengjum. Þessir millisameindakraftar eru af sambærilegum styrk og því þarf jafn mikla orku til að yfirvinna þá. Þar af leiðandi bráðnar ís við eitt ákveðið hitastig en ekki á hitastigsbili. Hinar ýmsu og mjög stóru sameindir sem smjör samanstendur af verða fyrir mismunandi van der Waals-kröftum af ýmsum styrkleika sem yfirvinnast við mismunandi hitastig, og því á bráðnunin sér stað á breiðu hitastigsbili.

69. (a) jóna; (b) samgilt net; (c) sameinda; (d) málm; (e) samgilt net; (f) sameinda; (g) sameinda; (h) jóna; (i) jóna

71. X = jóna; Y = málm; Z = samgilt net

73. (b) fast málmefni

75. Bygging þessa lághitaforms járns (undir 910 °C) er rúmmiðjuð teningsgrind. Einn áttundi hluti atóms er í hverju af átta hornum teningsins og eitt atóm er í miðju hans.

77. átta

79. 12

81. (a) 1,370 Å; (b) 19,26 g/cm^3

83. (a) 2.176 Å; (b) 3.595 g/cm^3

85. Kristalbygging Si sýnir að efnið er minna þéttpakkað (tengitala 4) í föstu formi en Al (tengitala 12).

87. Í þéttpakkaðri grind eru tvær fjórflötungsholur fyrir hverja anjón. Ef aðeins helmingur fjórflötungsholanna er setinn, er fjöldi anjóna og katjóna jafn. Formúla kadmíumsúlfíðs er CdS.

89. Co_3O_4

91. Í einfaldri teningsgrind getur aðeins ein teningshola verið setin af katjón fyrir hverja anjón í grindinni. Hlutfall þallíums og joðíðs hlýtur að vera 1:1; þess vegna er formúla þallíums TlI.

93. 59,95%; Oxunartala títans er +4.

95. Báðar jónirnar eru svipaðar að stærð: Mg, 0,65; Li, 0,60. Þessi líkindi gera það að verkum að þær geta auðveldlega komið í stað hvor annarrar. Hleðslumunurinn er yfirleitt jafnaður út með því að skipta Si^{4+} út fyrir Al^{3+}.

97. Mn_2O_3

99. 1.48 Å

101. 2.874 Å

103. 20.2°

105. 1.74×10^4 eV

Kafli 11

1. Samsetning lausnar getur verið breytileg, en samsetning efnasambands getur það ekki. Lausnir eru einsleitar á sameindasviði, en aðrar blöndur eru misleitar.

3. (a) Ferlið er innvermið þar sem lausnin tekur til sín varma. (b) Aðdráttarkraftar milli K^+- og NO_3^--jóna eru sterkari en kraftarnir milli jónanna og vatnssameindanna; jóna-jóna víxlverkanirnar hafa lægri, neikvæðari orku. Leysingarferlið eykur því orku víxlverkananna og tekur varmaorku úr lausninni til að jafna þann mun. (c) Nei, kjörlausn myndast án þess að varmi losni eða bindist að ráði.NO_3^-

5. (a) jóna-tvískautskraftar; (b) tvískauts-tvískautskraftar; (c) dreifingarkraftar; (d) dreifingarkraftar; (e) vetnistengi

7. Varmi losnar þegar heildarmillisameindakraftar milli sameinda leysta efnisins og leysisins eru sterkari en heildarkraftarnir í hreinu leysta efninu og hreina leysinum: það losar varma að rjúfa veikari krafta og mynda sterkari. Varmi binst þegar heildarmillisameindakraftarnir í lausninni eru veikari en heildarkraftarnir í hreinu leysta efninu og hreina leysinum: það bindur varma að rjúfa sterkari krafta og mynda veikari.

9. NaCl-kristallar leysast upp í vatni, sem er skautaður vökvi með mjög stórt tvískautsvægi, og stakar jónir verða sterkt leysihjúpaðar af vatni. Hexan er óskautaður vökvi með tvískautsvægið núll og víxlverkar því ekki að ráði við jónirnar í NaCl-kristöllunum.

11. (a) $Fe(NO_3)_3$ er sterkur rafvaki og ætti því að sundrast að fullu í Fe^{3+}- og NO_3^--jónir. Þess vegna lýsir (z) lausninni best. (b) $Fe(NO_3)_3(s) \longrightarrow Fe^{3+}(aq) + 3\ NO_3^-(aq)$

$$NO_3^-$$

$$Fe\left(NO_3\right)_3(s) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + 3\,NO_3^-(aq)$$

13. (a) mikil rafleiðni (leysta efnið er jónaefni sem sundrast við leysingu); (b) mikil rafleiðni (leysta efnið er römm sýra og jónast að fullu við leysingu); (c) engin rafleiðni (leysta efnið er samgilt efnasamband, hvorki sýra né basi, og hvarfast ekki við vatn); (d) lítil rafleiðni (leysta efnið er daufur basi og jónast að hluta við leysingu)

15. (a) jóna-tvískautskraftar; (b) vetnistengi; (c) dreifingarkraftar; (d) tvískauts-tvískautskraftar; (e) dreifingarkraftar

17. Leysni fastra efna minnkar venjulega þegar lausn er kæld, en leysni lofttegunda minnkar venjulega þegar lausn er hituð.

19. 40%

21. 2.8 g

23. 2,9 atm

25. 102 L HCl

27. Kraftarnir milli sams konar sameinda eru sterkari en kraftarnir milli ólíkra sameinda. Því myndast sum svæði þar sem vatnssameindir útiloka olíusameindir og önnur þar sem olíusameindir útiloka vatnssameindir; útkoman er misleit blanda.

29. Báðar mynda einsleitar lausnir. Suðumarkshækkunin er sú sama í báðum lausnum, sem og gufuþrýstingslækkunin. Osmósuþrýstingurinn og frostmarkslækkunin eru einnig þau sömu fyrir báðar lausnir.

31. (a) Finndu fjölda móla af HNO_3 og H_2O í 100 g af lausninni. Finndu mólbrot þáttanna. (b) Mólbrot HNO_3 er 0,378. Mólbrot H_2O er 0,622.

33. (a) $X_{Na_2CO_3} = 0.0119$; $X_{H_2O} = 0.988$; (b) $X_{NH_4NO_3} = 0.0928$; $X_{H_2O} = 0.907$; (c) $X_{Cl_2} = 0.192$; $X_{CH_2Cl_2} = 0.808$; (d)

$$X_{C_5H_9N} = 0.00426;$$

$$X_{CHCl_3} = 0.997$$

35. Í 1 M lausn er eitt mól leysts efnis í nákvæmlega 1 L af lausn. Í 1 m lausn er eitt mól leysts efnis í nákvæmlega 1 kg af leysi.

37. (a) Ákvarðaðu mólmassa HNO_3. Ákvarðaðu fjölda móla af sýru í lausninni. Notaðu fjölda móla og massa leysisins til að ákvarða mólalstyrkinn. (b) 33,7 m

39. (a) $6.70 \times 10^{-1}\ m$; (b) $5.67\ m$; (c) $2.8\ m$; (d) $0.0358\ m$

41. $1.08\ m$

43. (a) Ákvarðaðu mólmassa súkrósa; ákvarðaðu fjölda móla af súkrósa í lausninni; breyttu massa leysisins í kílógrömm; notaðu fjölda móla og massa leysisins til að ákvarða mólalstyrkinn; ákvarðaðu muninn á suðumarki vatns og suðumarki lausnarinnar; ákvarðaðu nýja suðumarkið. (b) 100,5 °C

45. (a) Ákvarðaðu mólmassa súkrósa; ákvarðaðu fjölda móla af súkrósa í lausninni; breyttu massa leysisins í kílógrömm; notaðu fjölda móla og massa leysisins til að ákvarða mólalstyrkinn; ákvarðaðu muninn á frostmarki vatns og frostmarki lausnarinnar; ákvarðaðu nýja frostmarkið. (b) −1,8 °C

47. (a) Ákvarðaðu mólmassa $Ca(NO_3)_2$; ákvarðaðu fjölda móla af $Ca(NO_3)_2$ í lausninni; ákvarðaðu fjölda móla af jónum í lausninni; ákvarðaðu mólstyrk jónanna og síðan osmósuþrýstinginn. (b) 2,67 atm

49. (a) Ákvarðaðu mólalstyrkinn út frá suðumarksbreytingunni og K_b; ákvarðaðu mól leysts efnis í lausninni út frá mólalstyrknum og massa leysisins; ákvarðaðu mólmassann út frá fjölda móla og massa leysta efnisins. (b) $2{,}1 \times 10^2\ g\ mol^{-1} \times$

51. Nei. Hreint bensen frýs við 5,5 °C og því lækkar mælt frostmark þessarar lausnar um ΔT_f = 5,5 − 0,4 = 5,1 °C. Útreiknað gildi, að því gefnu að HCl jónist ekki, er ΔT_f = (1,0 m)(5,14 °C/m) = 5,1 °C. Samræmi þessara gilda styður þá forsendu að HCl sé ekki jónað.

53. $144\ g\ mol^{-1}$

55. 0.870 °C

57. S_8

59. $1.39 \times 10^4\ \text{g mol}^{-1}$

61. 54 g

63. 100.26 °C

65. (a) X_CH3OH = 0,590; X_C2H5OH = 0,410. (b) Gufuþrýstingarnir eru: CH3OH: 55 torr; C2H5OH: 18 torr. (c) CH3OH: 0,75; C2H5OH: 0,25.

$$X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0.590\,;$$

$$X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0.410\,;$$

67. Jónirnar og efnasamböndin sem eru til staðar í vatninu í nautakjötinu lækka frostmark nautakjötsins niður fyrir −1 °C.

69. $$\Delta\,\text{bp} = K_\text{b}\,m = \left(1.20\,^\circ\text{C}/m\right)\left(\frac{9.41\,\text{g} \times \frac{1\,\text{mol HgCl}_2}{271.496\,\text{g}}}{0.03275\,\text{kg}}\right) = 1.27\,^\circ\text{C}$$

ΔT_b = K_bm = (1,20 °C/m)(9,41 g × (1 mol HgCl2 / 271,496 g) / 0,03275 kg) = 1,27 °C. Mæld breyting er jöfn fræðilegri breytingu; því á sér engin sundrun stað.

71.

Kvoðukerfi	Dreififasi	Dreifimiðill
sterkjudreifing	sterkja	vatn
reykur	fastar agnir	loft
þoka	vatn	loft
perla	vatn	calcium carbonate ($CaCO_3$)
þeyttur rjómi	loft	rjómi
flotsápa	loft	sápa
hlaup	ávaxtasafi	pektínhlaup
mjólk	mjólkurfita	vatn
rúbín	chromium(III) oxide (Cr_2O_3)	aluminum oxide (Al_2O_3)

73. Kvoðudreifingar samanstanda af ögnum sem eru mun stærri en uppleystu efnin í dæmigerðum lausnum. Kvoðuagnir eru annaðhvort mjög stórar sameindir eða samsöfn smærri einda sem eru venjulega nógu stór til að dreifa ljósi. Kvoður eru einsleitar á stórsæjum, sýnilegum mælikvarða, en lausnir eru einsleitar á smásæjum, sameindalegum mælikvarða.

75. Ef kvoðuagnirnar eru settar í rafgreiningarsellu færast þær í átt að rafskautinu sem hefur gagnstæða hleðslu við þær. Við það rafskaut afhleðast agnirnar og hlaupa saman í kekki sem botnfall.

Kafli 12

1. Augnablikshraði er hraði efnahvarfs á tilteknum tímapunkti, það er á svo stuttu tímabili að styrkur hvarfefna og myndefna breytist óverulega. Upphafshraði er augnablikshraði efnahvarfsins þegar það hefst, þegar myndefni byrjar rétt að myndast. Meðalhraði er meðaltal augnablikshraða yfir ákveðið tímabil.

3.

$$\text{rate} = +\frac{1}{2}\frac{\Delta[\text{ClF}_3]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[\text{Cl}_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{3}\frac{\Delta[\text{F}_2]}{\Delta t}$$

5. (a) meðalhraði, 0-10 s = 0,0375 mól L^{-1} s^{-1}; meðalhraði, 10-20 s = 0,0265 mól L^{-1} s^{-1}; (b) augnablikshraði, 15 s = 0,023 mól L^{-1} s^{-1}; (c) meðalhraði myndunar B = 0,0188 mól L^{-1} s^{-1}; augnablikshraði myndunar B = 0,012 mól L^{-1} s^{-1}

7. Meiri mólstyrkur eykur hvarfhraðann. Hærra hitastig eykur hvarfhraðann. Minni bitar af magnesíummálmi hvarfast hraðar en stærri bitar þar sem stærri hvarfflötur er til staðar.

9. (a) Eftir því hvaða horn er valið getur það tekið atómið langan tíma að rekast á sameindina. Þegar árekstur á sér stað leiðir hann ef til vill ekki til þess að tengið rofni og annað myndist. (b) Agnir hvarfefnis verða að komast í snertingu hver við aðra áður en þær geta hvarfast.

11. (a) mjög hægt; (b) Þegar hitastig er hækkað gengur efnahvarfið hraðar fyrir sig. Magn hvarfefna minnkar og magn myndefna eykst. Eftir nokkurn tíma er nokkurn veginn jafnt magn af BC, AB og C í blöndunni og dálítið umframmagn af A.

13. (a) 2; (b) 1

15. (a) Ferlið minnkar hraðann um þáttinn 4. (b) Þar sem CO kemur ekki fyrir í hraðalögmálinu hefur það engin áhrif á hraðann.

17. 4.3×10^{-5} mol/L/s

19. 7.9×10^{-13} mol/L/year

21. hraði = k; k = $2{,}0 \times 10^{-2}$ mól L^{-1} $klst.^{-1}$ (um 0,9 g L^{-1} $klst.^{-1}$ fyrir meðalkarlmann); efnahvarfið er af núllta stigi.×

23. hraði = $k[NOCl]^2$; k = $8{,}0 \times 10^{-8}$ L $mól^{-1}$ $klst.^{-1}$; annars stigs×

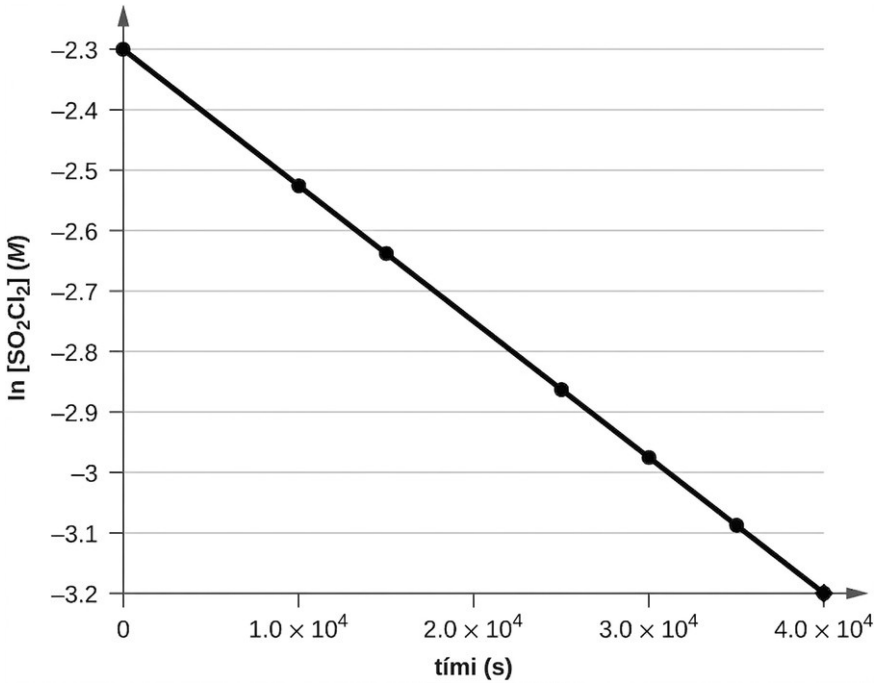
25. hraði = $k[NO]^2[Cl_2]$; k = 9,1 L^2 $mól^{-2}$ $klst.^{-1}$; annars stigs með tilliti til NO; fyrsta stigs með tilliti til Cl_2

27. (a) Hraðalögmálið er annars stigs með tilliti til A og er skrifað sem hraði = $k[A]^2$. (b) k = $7{,}88 \times 10^{-3}$ L $mól^{-1}$ s^{-1}×

29. (a) 2.5×10^{-4} mol/L/min

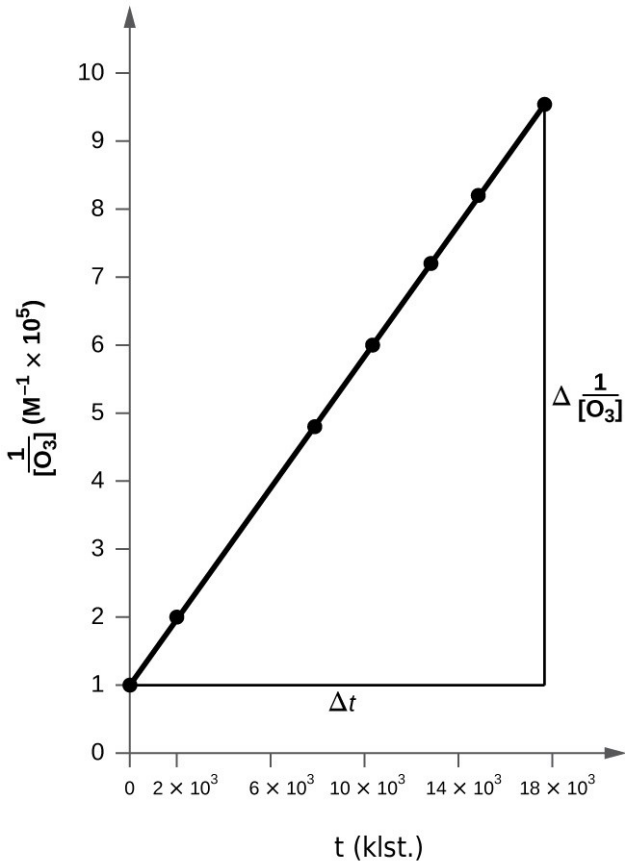
31. rate = $k[I^-][OCl^-]$; $k = 6.1 \times 10^{-2}$ L mol $^{-1}$ s^{-1}

33. Þegar graf af ln[SO_2Cl_2] á móti t er teiknað kemur í ljós línuleg leitni. Því vitum við að um fyrsta stigs hvarf er að ræða:



$k = 2.20 \times 10^{-5}$ s^{-1}

34.



Grafið er nokkuð línulegt og því er hvarfið annars stigs. k = 50,1 L mól^{-1} klst.$^{-1}$

36. 14.3 d

38. 8.3×10^7 s

40. 0.826 s

42. Hvarfið er fyrsta stigs. k = $1{,}0 \times 10^7$ L mól^{-1} mín.$^{-1}$ ×

44. 1.16×10^3 s ; 20% remains

46. 252 dagar

48.

$[A]_0$ (M)	$k \times 10^3$ (s^{-1})
4.88	2.45
3.52	2.51
2.29	2.53
1.81	2.58
5.33	2.36
4.05	2.47
2.95	2.48
1.72	2.43

50. Hvarfefnin gætu ýmist hreyfst of hægt til að hafa næga hreyfiorku til að yfirstíga virkjunarorku hvarfsins, eða stefna sameindanna við árekstur inn gæti komið í veg fyrir að hvarfið eigi sér stað.

52. Virkjunarorka er lágmarksorkan sem þarf til að mynda virkjaðan flóka í efnahvarfi. Hún er venjulega gefin upp sem orkan sem þarf til að mynda eitt mól af virkjuðum flóka.

54. Eftir að k hefur verið ákvarðað við nokkur mismunandi hitastig gefur graf af ln k á móti 1/T beina línu með hallatöluna $-E_a/R$. Út frá henni má ákvarða E_a.

$$\frac{1}{T},$$

$$\frac{-E_a}{R}$$

56. (a) 4 sinnum hraðar; (b) 128 sinnum hraðar

58.

$$3.9 \times 10^{15} s^{-1}$$

60. 43,0 kJ/mól

62. 177 kJ/mól

64. *(a) E_a = 108 kJ; A = 2,0 × 10⁸ s^{-1}; k = 3,2 × 10⁻¹⁰ s^{-1}. (b) 1,81 × 10⁸ klst. eða 7,6 × 10⁶ dagar. (c) Að gera ráð fyrir að hvarfið sé óafturkræft einfaldar útreikninginn þar sem ekki þarf að taka tillit til hvarfefnis sem hefur breyst í myndefni og snýr aftur í upprunalegt ástand.*

×

×

×

×

66. Atómið A hefur næga orku til að hvarfast við BC. Mismunandi hornin sem það endurkastast frá BC án þess að hvarfast sýna þó að stefna sameindarinnar er mikilvægur þáttur í hraðafræði hvarfsins og ræður því hvort efnahvarf á sér stað.

68. Nei. Almennt getum við ekki spáð fyrir um áhrif þess að breyta styrk í heildarhvarfi án þess að þekkja hraðalögmálið. Já. Ef hvarfið er frumhvarf tvöfaldast hraðinn þegar styrkur A er tvöfaldaður.

70. Rate = $k[A][B]^2$; Rate = $k[A]^3$

72. (a) Hraði$_1$ = k[O$_3$]; (b) Hraði$_2$ = k[O$_3$][Cl]; (c) Hraði$_3$ = k[ClO][O]; (d) Hraði$_2$ = k[O$_3$][NO]; (e) Hraði$_3$ = k[NO$_2$][O]

74. (a) Ef [H$_2$] er tvöfaldað, tvöfaldast hraðinn. [H$_2$] hlýtur að vera í fyrsta veldi í hraðalögmálinu. Ef [NO] er tvöfaldað eykst hraðinn um þáttinn 4. [NO] hlýtur að vera í öðru veldi í hraðalögmálinu. (b) Hraði = k[NO]^2[H$_2$]. (c) k = 5,0 × 10^3 L^2 mól^{-2} mín.$^{-1}$. (d) 0,0050 mól/L. (e) Skref II er hraðatakmarkandi skrefið. Ef skref I gefur nægilegt magn N$_2$O$_2$ sameinast skref 1 og 2 og gefa 2 NO + H$_2$ ⟶ H$_2$O + N$_2$O. Þetta hvarf samsvarar mældu hraðalögmáli. Sameina má skref 1 og 2 við skref 3, sem samkvæmt tilgátu gerist mjög hratt, til að fá rétta hvarfhlutföll.

×

$$2\,\mathrm{NO} + \mathrm{H_2} \rightarrow \mathrm{H_2O} + \mathrm{N_2O}.$$

76. Almenn virkni hvata felst í því að bjóða upp á hvarfgang þar sem hvarfefnin geta sameinast auðveldar með því að fara leið sem krefst minni hvarforku. Hraði bæði fram- og bakhvarfs eykst, þannig að jafnvægi næst hraðar.

78. (a) Klóratóm eru hvati vegna þess að þau hvarfast í öðru skrefi en myndast aftur í því þriðja. Þau eyðast því ekki upp, sem er einkennandi fyrir hvata. (b) NO er hvati af sömu ástæðu og í lið (a).

80. Lækkun orku umbreytingarástandsins sýnir áhrif hvata. (a) B; (b) B

82. Orkan sem þarf til að fara frá upphafsstöðu í umbreytingarástand er (a) 10 kJ; (b) 10 kJ.

84. Báðar skýringarmyndirnar lýsa útvermum tveggja skrefa hvörfum, en með mismunandi vermibreytingu. Það bendir til þess að myndirnar sýni tvö ólík heildarhvörf.

Kafli 13

1. Hvarfið getur gengið bæði sem framhvarf og bakhvarf.

3. Þegar kerfi hefur náð jafnvægi verða engar frekari breytingar á styrk hvarfefna og myndefna. Framhvarf og bakhvarf halda áfram, en þau ganga jafnhratt.

5. Ekki endilega. Kerfi í jafnvægi einkennist af stöðugum styrk hvarfefna og myndefna, en styrkgildi hvarfefna og myndefna þurfa ekki að vera jöfn.

7. Jafnvægi getur ekki komist á milli vökvafasa og gasfasa ef tappinn er tekinn af flöskunni, þar sem kerfið er ekki lokað. Einn þáttur jafnvægisins, Br_2-gufan, myndi sleppa úr flöskunni þar til allur vökvinn væri horfinn. Þá myndi meiri vökvi gufa upp en gæti þést aftur úr gasfasa í vökvafasa.

9. (a) $K_c = [Ag^+][Cl^-] < 1$. AgCl er óleysanlegt og því er styrkur jónanna mun minni en 1 M. (b) $K_c = 1/([Pb^{2+}][Cl^-]^2) > 1$ vegna þess að $PbCl_2$ er óleysanlegt og myndun fasta efnisins lækkar styrk jónanna niður á lágt gildi (<1 M). $K_c = \frac{1}{[Pb^{2+}][Cl^-]^2}$

11. Þar sem $K_c = [C_6H_6]/[C_2H_2]^3$ þýðir gildið $K_c \approx 10$ að C_6H_6 er ríkjandi yfir C_2H_2. Í slíku tilviki væri hvarfið viðskiptalega fýsilegt ef hraðinn að jafnvægi er hentugur.

$K_c = \frac{[C_6H_6]}{[C_2H_2]^3}$,

13. $K_c > 1$

15. (a) $Q_c = \frac{[CH_3Cl][HCl)}{[CH_4][Cl_2)}$; (b) $Q_c = \frac{[NO)^2}{[N_2][O_2)}$; (c) $Q_c = \frac{[SO_3)^2}{[SO_2)^2[O_2)}$; (d) $Q_c = [SO_2]$; (e) $Q_c = \frac{1}{[P_4)[O_2)^5}$; (f) $Q_c = \frac{[Br)^2}{[Br_2)}$; (g) $Q_c = \frac{[CO_2)}{[CH_4)[O_2)^2}$; (h) $Q_c = [H_2O]^5$

17. (a) $Q_c = 25$, gengur til vinstri; (b) $Q_p = 0{,}22$, gengur til hægri; (c) Q_c er óskilgreint, gengur til vinstri; (d) $Q_p = 1{,}00$, gengur til hægri; (e) $Q_p = 0$, gengur til hægri; (f) $Q_c = 4$, gengur til vinstri

19. Kerfið hliðrast í átt að hvarfefnunum til að ná jafnvægi.

21. (a) einsleitt; (b) einsleitt; (c) einsleitt; (d) misleitt; (e) misleitt; (f) einsleitt; (g) misleitt; (h) misleitt

23. Þessi staða kemur upp í (a) og (b).

25. (a) $K_P = 1.6 \times 10^{-4}$; (b) $K_P = 50.2$; (c) $K_c = 5.31 \times 10^{-39}$; (d) $K_c = 4.60 \times 10^{-3}$

27.

$$K_P = P_{H_2O} = 0.042.$$

29.

$$Q_c = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

31. Magn $CaCO_3$ verður að vera svo lítið að P_{CO_2} sé minna en K_p þegar $CaCO_3$ hefur sundrast að fullu. Með öðrum orðum getur upphafsmagn $CaCO_3$ ekki myndað að fullu þann P_{CO_2} sem þarf fyrir jafnvægi.

$$P_{CO_2}$$

$$P_{CO_2}$$

33. Hægt er að nota vermibreytinguna. Ef efnahvarfið er útvermið má líta á varmann sem myndast sem myndefni. Ef efnahvarfið er innvermið má líta á viðbættan varma sem hvarfefni. Viðbótarvarmi hliðrar útvermnu efnahvarfi aftur að hvarfefnunum en hliðrar innvermnu efnahvarfi að myndefnunum. Kæling útvermins efnahvarfs veldur hliðrun að myndefnahliðinni; kæling innvermins efnahvarfs veldur hliðrun að hvarfefnahliðinni.

34. Nei, kerfið er ekki í jafnvægi. Þar sem kerfið er ekki lokað sleppa myndefni stöðugt burt frá loganum. Hvarfefnum er einnig stöðugt bætt við frá brennaranum og andrúmsloftinu umhverfis.

36. Bæta við N_2; bæta við H_2; minnka rúmmál ílátsins; hita blönduna.

38. (a) T hækkar = hliðrast til hægri, V minnkar = hliðrast til vinstri; (b) T hækkar = hliðrast til hægri, V = engin áhrif; (c) T hækkar = hliðrast til vinstri, V minnkar = hliðrast til vinstri; (d) T hækkar = hliðrast til vinstri, V minnkar = hliðrast til hægri.

40. (a) $K_c = [CH_3OH]/([H_2]^2[CO])$; (b) $[H_2]$ eykst, $[CO]$ minnkar, $[CH_3OH]$ eykst; (c) $[H_2]$ eykst, $[CO]$ minnkar, $[CH_3OH]$ minnkar; (d) $[H_2]$ eykst, $[CO]$ eykst, $[CH_3OH]$ eykst; (e) $[H_2]$ eykst, $[CO]$ eykst, $[CH_3OH]$ minnkar; (f) engar breytingar.
$K_c = \frac{[CH_3OH]}{[H_2]^2[CO]}$;

42. (a) $K_c = [CO][H_2]/[H_2O]$; (b) $[H_2O]$ engin breyting, $[CO]$ engin breyting, $[H_2]$ engin breyting; (c) $[H_2O]$ minnkar, $[CO]$ minnkar, $[H_2]$ minnkar; (d) $[H_2O]$ eykst, $[CO]$ eykst, $[H_2]$ minnkar; (e) $[H_2O]$ minnkar, $[CO]$ eykst, $[H_2]$ eykst. Í (b), (c), (d) og (e) breytist massi kolefnis en styrkur þess, eða virkni, breytist ekki. $K_c = \frac{[CO][H_2]}{[H_2O]}$;

44. Aðeins (b)

46. Bæta skal NaCl eða öðru salti sem myndar Cl^- út í lausnina. Kæling lausnarinnar hliðrar jafnvæginu til hægri þannig að meira AgCl(s) fellur út.

48. Þótt lausnin sé mettuð þýðir kvikt eðli leysnijafnvægisins að andstæðu ferlin, leysing og útfelling fasta efnisins, halda áfram að eiga sér stað á sama hraða. Styrkur uppleystra jóna og magn óuppleysts fasts efnis haldast því stöðug. Geislavirku Ag^+-jónirnar sem mælast í lausnarfasanum koma frá leysingu fasta efnisins sem var bætt við; á móti kemur útfelling ógeislavirks Ag^+.

50. $K_c = \frac{[C]^2}{[A][B]^2}$. [A] = 0.1 *M*, [B] = 0.1 *M*, [C] = 1 *M*; and [A] = 0.01, [B] = 0.250, [C] = 0.791.

52. $K_c = 6.00 \times 10^{-2}$

54. $K_c = 0.50$

56. $K_P = 1.9 \times 10^{3}$

58. $K_P = 3.06$

60. (a) $-2x$, $+2x$; (b) $\frac{4}{3}x$, $-\frac{2}{3}x$, $-2x$; (c) $-2x$, $3x$; (d) x, $-x$, $-3x$; (e) $+x$; (f) $-\frac{1}{4}x$

62. Virkni hreinna kristallaðra fastra efna er jöfn 1 og er stöðug. Hins vegar breytist massi Ni.

64. $[NH_3] = 9.1 \times 10^{-2}\ M$

66. $P_{BrCl} = 4.9 \times 10^{-2}$ atm

68. $[CO] = 2.04 \times 10^{-4}\ M$

70.

$$P_{H_2O} = 3.64 \times 10^{-3}\,\text{atm}$$

72. Reiknaðu Q út frá reiknuðum styrk og athugaðu hvort það sé jafnt K_c. Þar sem Q er jafnt og 4,32 hlýtur kerfið að vera í jafnvægi.

74. (a) $[NO_2] = 1{,}17 \times 10^{-3}$ M; $[N_2O_4] = 0{,}128$ M. (b) Sú forsenda að x sé hverfandi lítið miðað við 0,129 er staðfest með því að bera upphafsstyrk N_2O_4 saman við styrk þess í jafnvægi; þeir eru aðeins ólíkir um 1 í minnsta marktæka tölustafnum. ×

76. (a) $[H_2S] = 0{,}810$ atm, $[H_2] = 0{,}014$ atm, $[S_2] = 0{,}0072$ atm. (b) Sú forsenda að 2x sé hverfandi lítið miðað við 0,824 er staðfest með því að bera upphafsstyrk H_2S saman við styrk þess í jafnvægi, 0,824 atm á móti 0,810 atm, sem er minni munur en 2%.

78. $[PCl_5] = 1.80\ M$; $[Cl_2] = 0.195\ M$; $[PCl_3] = 0.195\ M$.

79. 507 g

81. 330 g

84. (a) 0,33 mól. (b) $[CO_2] = 0{,}50$ M. Viðbætt H_2 myndar dálítið vatn vegna hliðrunar til vinstri eftir að H_2 er bætt við.

86. (a) K_c = [NH3]⁴[O2]⁷/([NO2]⁴[H2O]⁶). (b) [NH3] verður að aukast til að Q_c nái K_c. (c) Rúmmálsaukning kerfisins myndi lækka hlutþrýsting allra hvarfefna, þar á meðal NO2. (d) P_O2 = 49 torr

$$K_c = \frac{[\mathrm{NH_3}]^4[\mathrm{O_2}]^7}{[\mathrm{NO_2}]^4[\mathrm{H_2O}]^6}.$$

$$P_{\mathrm{O_2}} = 49\ \text{torr}$$

88.

$$P_{\mathrm{N_2O_3}} = 1.90\ \text{atm and } P_{\mathrm{NO}} = P_{\mathrm{NO_2}} = 1.90\ \text{atm}$$

Kafli 14

1. Dæmi þar sem NH3 er samstæð sýra: $NH_2^- + H^+ \longrightarrow NH_3$; dæmi þar sem NH3 er samstæður basi: $NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow NH_3(aq) + H_2O(l)$

$$\mathrm{NH_2^- + H^+ \rightarrow NH_3;}$$

$$\mathrm{NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow NH_3(aq) + H_2O(l)}$$

3. (a) $\mathrm{H_3O^+(aq) \rightarrow H^+(aq) + H_2O(l)}$; (b) $\mathrm{HCl(aq) \rightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq)}$; (c) $\mathrm{NH_3(aq) \rightarrow H^+(aq) + NH_2^-(aq)}$; (d) $\mathrm{CH_3CO_2H(aq) \rightarrow H^+(aq) + CH_3CO_2^-(aq)}$; (e) $\mathrm{NH_4^+(aq) \rightarrow H^+(aq) + NH_3(aq)}$; (f) $\mathrm{HSO_4^-(aq) \rightarrow H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)}$

5. (a) $\mathrm{H_2O(l) + H^+(aq) \rightarrow H_3O^+(aq)}$; (b) $\mathrm{OH^-(aq) + H^+(aq) \rightarrow H_2O(l)}$; (c) $\mathrm{NH_3(aq) + H^+(aq) \rightarrow NH_4^+(aq)}$; (d) $\mathrm{CN^-(aq) + H^+(aq) \rightarrow HCN(aq)}$; (e) $\mathrm{S^{2-}(aq) + H^+(aq) \rightarrow HS^-(aq)}$; (f) $\mathrm{H_2PO_4^-(aq) + H^+(aq) \rightarrow H_3PO_4(aq)}$

7. (a) H2O, O²⁻; (b) H_3O^+, OH^-; (c) H_2CO_3, CO_3^{2-}; (d) NH_4^+, NH_2^-; (e) H_2SO_4, SO_4^{2-}; (f) $H_3O_2^+$, HO_2^-; (g) H2S; S²⁻; (h) $H_6N_2^{2+}$, H_4N_2

9. Merkingarnar eru Brønsted-Lowry-sýra = BA; samstæður basi hennar = CB; Brønsted-Lowry-basi = BB; samstæð sýra hans = CA. (a) HNO3(BA), H2O(BB), H_3O^+(CA), NO_3^-(CB); (b) CN^-(BB), H2O(BA), HCN(CA), OH^-(CB); (c) H2SO4(BA), Cl^-(BB), HCl(CA), HSO_4^-(CB); (d) HSO_4^-(BA), OH^-(BB), SO_4^{2-}(CB), H2O(CA); (e) O^{2-}(BB), H2O(BA), OH^-(CB og CA); (f) $[Cu(H_2O)_3(OH)]^+$(BB), $[Al(H_2O)_6]^{3+}$(BA), $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$(CA), $[Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}$(CB); (g) H2S(BA), NH_2^-(BB), HS^-(CB), NH3(CA)

$$\mathrm{NO_3^-(CB);}$$

$$\mathrm{HSO_4^-(CB);}$$

$$\mathrm{HSO_4^-(BA),}$$

$$SO_4^{2-}$$

$$NH_2^-(BB),$$

11. Tvíhegða efni geta annaðhvort tekið við eða gefið frá sér róteind í efnahvarfi og þannig verkað sem basi eða sýra. Eitt dæmi er H2O. Sem sýra: H2O(aq) + NH3(aq) ⇌ NH4+(aq) + OH−(aq). Sem basi: H2O(aq) + HCl(aq) ⇌ H3O+(aq) + Cl−(aq)

$$H_2O(aq) + NH_3(aq) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq).$$

$$H_2O(aq) + HCl(aq) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$$

13. amphiprotic: (a) $NH_3 + H_3O^+ \rightarrow NH_4OH + H_2O$, $NH_3 + OCH_3^- \rightarrow NH_2^- + CH_3OH$; (b) $HPO_4^{2-} + OH^- \rightarrow PO_4^{3-} + H_2O$, $HPO_4^{2-} + HClO_4 \rightarrow H_2PO_4^- + ClO_4^-$; not amphiprotic: (c) Br^-; (d) NH_4^+; (e) AsO_4^{3-}

15. Í hlutlausri lausn er [H3O+] = [OH−]. Við 40 °C er [H3O+] = [OH−] = √(2,910 × 10−14) = 1,7 × 10−7.×

17. *x = 3,051 × 10−7 M = [H3O+] = [OH−]; pH = −log(3,051 × 10−7) = −(−6,5156) = 6,5156; pOH = pH = 6,5156*

×

×

19. (a) pH = 3,587; pOH = 10,413; (b) pOH = 0,68; pH = 13,32; (c) pOH = 3,85; pH = 10,15; (d) pOH = −0,40; pH = 14,4

21. $[H_3O^+] = 3.0 \times 10^{-7}\ M$; $[OH^-] = 3.3 \times 10^{-8}\ M$

23. $[H_3O^+] = 1 \times 10^{-2}\ M$; $[OH^-] = 1 \times 10^{-12}\ M$

25. $[OH^-] = 3.1 \times 10^{-12}\ M$

27. Saltið jónast í lausn en anjónin hvarfast lítillega við vatn og myndar daufu sýruna. Þetta efnahvarf myndar einnig OH−, sem veldur því að lausnin verður basísk.

29. $[H_2O] > [CH_3CO_2H] > [H_3O^+] \approx [CH_3CO_2^-] > [OH^-]$

31. Oxunarstig brennisteinsins í H2SO4 er hærra en oxunarstig brennisteinsins í H2SO3.

33.

$$\underset{\text{BB}}{Mg(OH)_2(s)} + \underset{\text{BA}}{2HCl(aq)} \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + \underset{\text{CB}}{2Cl^-(aq)} + \underset{\text{CA}}{2H_2O(l)}$$

35.

$$K_a = 2.3 \times 10^{-11}$$

37. Sterkari basinn eða sterkari sýran er sú sem hefur stærra Kb eða Ka. Í þessum tveimur dæmum eru þau (CH3)2NH og$CH_3\ NH_3\ ^+$.

39. tríetýlamín

41. (a) meiri rafneikvæðni miðjónarinnar. (b) H2O; NH3 er basi og vatn er hlutlaust, eða hægt er að byggja ákvörðunina á Ka-gildum. (c) HI; PH3 er veikara en HCl; HCl er veikara en HI. Því er PH3 veikara en HI. (d) PH3; í tvíefnasamböndum vetnis með málmleysingjum eykst sýrustyrkur eftir því sem frumefnið er neðar í flokki. (e) HBr; í lotu eykst sýrustyrkur frá vinstri til hægri; í flokki eykst hann ofan frá og niður. Br er vinstra megin við og neðar en S, þannig að HBr er sterkari sýran.$HSO_4\ ^-$;

43. (a) NaHSeO3 < NaHSO3 < NaHSO4; í oxósýrum myndar rafneikvæðara miðatómið, S í þessu tilfelli, rammari sýru. Meiri fjöldi súrefnisatóma á miðatóminu, sem gefur því hærra oxunarstig, auðveldar einnig losun vetnisjóna og leiðir til rammari sýru. Í samsvarandi söltum eykst sýrustyrkurinn á sama hátt. (b) ClO_2^- < BrO_2^- < IO_2^-; basastyrkur anjónanna í röð sýra er andstæður sýrustyrk oxósýranna. Sýrustyrkurinn eykst eftir því sem rafneikvæðni miðatómsins eykst. Cl er rafneikvæðara en Br og I er minnst rafneikvætt af þessum þremur. (c) HOI < HOBr < HOCl; í röð sams konar oxósýra eykst sýrustyrkurinn eftir því sem rafneikvæðni miðatómsins eykst. (d) HOCl < HOClO < $HOClO_2$ < $HOClO_3$; í röð oxósýra með sama miðatómi eykst sýrustyrkurinn eftir því sem fjöldi súrefnisatóma eykst, eða eftir því sem oxunarstig miðatómsins hækkar. (e) HTe^- < HS^- << PH_2^- < NH_2^-; PH_2^- og NH_2^- eru samstæðir basar mjög daufra sýra og verka því sem rammir basar gagnvart H^+. HTe^- og HS^- eru samstæðir basar daufra sýra og hafa því minni basaeiginleika. Innan flokks í lotukerfinu hefur rafneikvæðara frumefnið basískari anjón. (f) BrO_4^- < BrO_3^- < BrO_2^- < BrO^-; eftir því sem súrefnisatómum fjölgar, það er eftir því sem oxunarstig miðjónarinnar hækkar, verður samsvarandi sýra súrari og anjónin þar með síður basísk.

$$ClO_2\ ^- < BrO_2\ ^- < IO_2\ ^-;$$

$$HTe^- < HS^- << PH_2\ ^- < NH_2\ ^-;$$

$$PH_2\ ^-$$

$$NH_2\ ^-$$

$$HTe^-$$

$$BrO_4\ ^- < BrO_3\ ^- < BrO_2\ ^- < BrO^-;$$

45.

$$[H_2O] > [C_6H_4OH(CO_2H)] > [H^+]0 > [C_6\ H_4OH(CO_2)^-] \gg [C_6\ H_4O(CO_2H)^-] > [OH^-]$$

47. 1. Gerum ráð fyrir að hægt sé að líta fram hjá breytingunni á upphafsstyrk sýrunnar þegar jafnvægi kemst á, þannig að þessi styrkur sé fastur og jafn upphafsgildi heildarstyrks sýrunnar. 2. Gerum ráð fyrir að við getum litið fram hjá framlagi vatns til jafnvægisstyrks H_3O^+.

48. (b) Viðbót á HCl

50. (a) Viðbót á HCl bætir við H_3O^+-jónum, sem hvarfast við OH^--jónirnar og lækka styrk þeirra. Jafnvægið hliðrast til hægri, styrkur HNO_2 eykst og styrkur NO_2^--jóna minnkar. (b) Viðbót á HNO_2 eykur styrk HNO_2 og hliðrar jafnvæginu til vinstri, sem eykur styrk NO_2^-.

$$NO_2^-$$

$$NO_2^-$$

$$NO_2^-$$

$$NO_2^-$$

52. Hér er um að ræða lausn sem inniheldur blöndu af sýrum með mismunandi jónunarstyrk. Í lausn er HCO_2H aðallega til staðar sem HCO_2H-sameindir vegna þess að ramma sýran bælir jónun daufu sýrunnar. Þess vegna leggur HCO_2H til óverulegt magn oxóníumjóna í lausnina. Rammari sýran, HCl, er helsti myndari oxóníumjóna vegna þess að hún er fullkomlega jónuð. Í slíkri lausn ákvarðar rammari sýran styrk oxóníumjóna og jónun daufari sýrunnar ræðst af $[H_3O^+]$ sem rammari sýran myndar.

54. (a) $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$; (b) $K_a = 4.5 \times 10^{-4}$; (c) $K_b = 6.4 \times 10^{-5}$; (d) $K_a = 5.6 \times 10^{-10}$

56.

$$K_a = 1.2 \times 10^{-2}$$

58. (a) $K_b = 4.3 \times 10^{-12}$ (b) $K_a = 1.6 \times 10^{-10}$ (c) $K_b = 5.9 \times 10^{-8}$ (d) $K_b = 4.2 \times 10^{-3}$ (e) $K_b = 2.3 \times 10^{-5}$ (f) $K_b = 6.3 \times 10^{-13}$

60. (a) $[H_3O^+][ClO^-]/[HClO] = (x)(x)/(0{,}0092 - x) \approx x^2/0{,}0092 = 2{,}9 \times 10^{-8}$. Þegar leyst er fyrir x fæst $1{,}63 \times 10^{-5}$ M. Þetta gildi er minna en 5% af 0,0092, þannig að forsendan um að líta megi fram hjá x er gild. Við jafnvægi er: $[H_3O^+] = [ClO^-] = 1{,}6 \times 10^{-5}$ M; [HClO] = 0,0092 M; $[OH^-] = 6{,}1 \times 10^{-10}$ M. (b) $[C_6H_5NH_3^+][OH^-]/[C_6H_5NH_2] = (x)(x)/(0{,}0784 - x) \approx x^2/0{,}0784 = 4{,}3 \times 10^{-10}$. Þegar leyst er fyrir x fæst $5{,}81 \times 10^{-6}$ M. Þetta gildi er minna en 5% af 0,0784, þannig að forsendan er gild. Við jafnvægi er: $[C_6H_5NH_3^+] = [OH^-] = 5{,}8 \times 10^{-6}$ M; $[C_6H_5NH_2] = 0{,}0784$ M; $[H_3O^+] = 1{,}7 \times 10^{-9}$ M. (c) $[H_3O^+][CN^-]/[HCN] = (x)(x)/(0{,}0810 - x) \approx x^2/0{,}0810 = 4{,}9 \times 10^{-10}$. Þegar leyst er fyrir x fæst $6{,}30 \times 10^{-6}$ M. Þetta gildi er minna en 5% af 0,0810, þannig að forsendan er gild. Við jafnvægi er: $[H_3O^+] = [CN^-] = 6{,}3 \times 10^{-6}$ M; [HCN] = 0,0810 M; $[OH^-] = 1{,}6 \times 10^{-9}$ M. (d) $[(CH_3)_3NH^+][OH^-]/[(CH_3)_3N] = (x)(x)/(0{,}11 - x) \approx x^2/0{,}11 = 6{,}3 \times 10^{-5}$. Þegar leyst er fyrir x fæst $2{,}63 \times 10^{-3}$ M. Þetta gildi er minna en 5% af 0,11, þannig að forsendan er gild. Við jafnvægi er: $[(CH_3)_3NH^+] = [OH^-] = 2{,}6 \times 10^{-3}$ M; $[(CH_3)_3N] = 0{,}11$ M; $[H_3O^+] = 3{,}8 \times 10^{-12}$ M. (e) $[Fe(H_2O)_5(OH)^+][H_3O^+]/[Fe(H_2O)_6^{2+}] = (x)(x)/(0{,}120 - x) \approx x^2/0{,}120 = 1{,}6 \times 10^{-7}$. Þegar leyst er fyrir x fæst $1{,}39 \times 10^{-4}$ M. Þetta gildi er minna en 5% af 0,120, þannig að forsendan er gild. Við jafnvægi er: $[Fe(H_2O)_5(OH)^+] = [H_3O^+] = 1{,}4 \times 10^{-4}$ M; $[Fe(H_2O)_6^{2+}] = 0{,}120$ M; $[OH^-] = 7{,}2 \times 10^{-11}$ M.

$$\frac{[H_3O^+][ClO^-]}{[HClO]} = \frac{(x)(x)}{(0.0092 - x)} \approx \frac{(x)(x)}{0.0092} = 2.9 \times 10^{-8}$$

×

×

×

$$\frac{[C_6H_5NH_3{}^+][OH^-]}{[C_6H_5NH_2]} = \frac{(x)(x)}{(0.0784 - x)} \approx \frac{(x)(x)}{0.0784} = 4.3 \times 10^{-10}$$

×

$$[C_6H5NH_3{}^+]$$

×

×

$$\frac{[H_3O^+][CN^-]}{[HCN]} = \frac{(x)(x)}{(0.0810 - x)} \approx \frac{(x)(x)}{0.0810} = 4.9 \times 10^{-10}$$

×

×

×

$$\frac{[(CH_3)_3NH^+][OH^-]}{[(CH_3)_3N]} = \frac{(x)(x)}{(0.11 - x)} \approx \frac{(x)(x)}{0.11} = 6.3 \times 10^{-5}$$

×

×

×

$$\frac{[Fe(H_2O)_5(OH)^+][H_3O^+]}{[Fe(H_2O)_6{}^{2+}]} = \frac{(x)(x)}{(0.120 - x)} \approx \frac{(x)(x)}{0.120} = 1.6 \times 10^{-7}$$

×

×

$$[Fe(H_2O)_6{}^{2+}]$$

×

62. pH = 2.41

64. $[C_{10}H_{14}N_2] = 0.049\ M$; $[C_{10}H_{14}N_2H^+] = 1.9 \times 10^{-4}\ M$; $[C_{10}H_{14}N_2H_2^{2+}] = 1.4 \times 10^{-11}\ M$; $[OH^-] = 1.9 \times 10^{-4}\ M$; $[H_3O^+] = 5.3 \times 10^{-11}\ M$

66.

$$K_a = 1.2 \times 10^{-2}$$

68.

$$K_b = 1.77 \times 10^{-5}$$

70. (a) súr; (b) basísk; (c) súr; (d) hlutlaus

72. [H3O+] og eru nánast jöfn$[HCO_3^-]$

74. $[C_6H_4(CO_2H)_2]$ $7.2 \times 10^{-3}\ M$, $[C_6H_4(CO_2H)(CO_2)^-] = [H_3O^+]$ $2.8 \times 10^{-3}\ M$, $[C_6H_4(CO_2)_2^{2-}]$ $3.9 \times 10^{-6}\ M$, $[OH^-]$ $3.6 \times 10^{-12}\ M$

76. (a) $K_a2 = 1{,}5 \times 10^{-11}$; (b) $K_\beta = 4{,}3 \times 10^{-12}$; (c) $[Te^{2-}][H_3O^+]/[HTe^-] = (x)(0{,}0141 + x)/(0{,}0141 - x) \approx x = 1{,}5 \times 10^{-11}$. Þegar leyst er fyrir x fæst $1{,}5 \times 10^{-11}$ M. Þess vegna er þetta gildi óverulegt í samanburði við 0,014 M ($1{,}1 \times 10^{-7}$%).

$$K_{a2} = 1.5 \times 10^{-11};$$

$$K_b = 4.3 \times 10^{-12};$$

$$\frac{[Te^{2-}][H_3O^+]}{[HTe^-]} = \frac{(x)(0.0141 + x)}{(0.0141 - x)} \approx \frac{(x)(0.0141)}{0.0141} = 1.5 \times 10^{-11}$$

$$\times$$

$$\times$$

78. Umfram H_3O^+ er aðallega fjarlægt með efnahvarfinu $H_3O^+(aq) + H_2PO_4^-(aq) \longrightarrow H_3PO_4(aq) + H_2O(l)$. Umfram basi er fjarlægður með efnahvarfinu $OH^-(aq) + H_3PO_4(aq) \longrightarrow H_2PO_4^-(aq) + H_2O(l)$.

$$H_3O^+(aq) + H_2PO_4^-(aq) \rightarrow H_3PO_4(aq) + H_2O(l)$$

$$OH^-(aq) + H_3PO_4(aq) \rightarrow H_2PO_4^-(aq) + H_2O(l)$$

80. $[H_3O^+] = 1.5 \times 10^{-4}\ M$

82. $[OH^-] = 4.2 \times 10^{-4}\ M$

84. (a) Viðbætt HCl eykur styrk H_3O^+ lítillega, sem hvarfast við $CH_3CO_2^-$ og myndar CH_3CO_2H. Þannig minnkar $[CH_3CO_2^-]$ og $[CH_3CO_2H]$ eykst. (b) Viðbætt KCH_3CO_2 eykur styrk $[CH_3CO_2^-]$, sem hvarfast við H_3O^+ og myndar CH_3CO_2H. Þannig minnkar $[H_3O^+]$ lítillega og $[CH_3CO_2H]$ eykst. (c) Viðbætt NaCl hefur engin áhrif á styrk jónanna. (d) Viðbætt KOH myndar OH^--jónir, sem hvarfast við H_3O^+, og minnkar þannig $[H_3O^+]$. Nokkuð meira af CH_3CO_2H klofnar og myndar $CH_3CO_2^-$-jónir. Þannig minnkar $[CH_3CO_2H]$ lítillega og $[CH_3CO_2^-]$ eykst. (e) Viðbætt CH_3CO_2H eykur styrk þess, sem veldur því að meira af því klofnar og myndar meira af $CH_3CO_2^-$ og H_3O^+. Þannig eykst $[H_3O^+]$ lítillega og $[CH_3CO_2^-]$ eykst.

$$CH_3CO_2^-$$

$$[CH_3CO_2^-]$$

$$[CH_3CO_2^-]$$

$$[CH_3CO_2^-]$$

$$[CH_3CO_2^-]$$

$$[CH_3CO_2^-]$$

$$[CH_3CO_2^-]$$

86. pH = 8.95

88. 37 g (0,27 mól)

90. (a) pH = 5,222; (b) Lausnin er súr. (c) pH = 5,220

92. Við jafngildispunktinn í títrun daufs basa með rammri sýru er lausnin sem myndast lítillega súr vegna tilvistar samstæðu sýrunnar. Því skal velja litvísi sem skiptir um lit á súru pH-bili og spannar sýrustigið við jafngildispunktinn. Metýlappelsínugult er gott dæmi.

94. (a) pH = 2,50; (b) pH = 4,01; (c) pH = 5,60; (d) pH = 8,35; (e) pH = 11,08

Kafli 15

1.

(a)

$$AgI(s) \rightleftharpoons \underset{x}{Ag^+(aq)} + \underset{\underline{x}}{I^-(aq)}$$

(b)

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons \underset{\underline{x}}{Ca^{2+}(aq)} + \underset{x}{CO_3{}^{2-}(aq)}$$

(c)

$$\begin{array}{lcl} \mathrm{Mg(OH)_2}(s) \rightleftharpoons & \mathrm{Mg^{2+}}(aq) & + 2\mathrm{OH^-}(aq) \\ & x & \underline{2x} \end{array}$$

(d)

$$\begin{array}{lcl} \mathrm{Mg_3(PO_4)_2}(s) \rightleftharpoons & 3\mathrm{Mg^{2+}}(aq) + & 2\mathrm{PO_4^{3-}}(aq) \\ & \underline{x} & \frac{2}{3}x \end{array}$$

(e)

$$\begin{array}{lcl} \mathrm{Ca_5(PO_4)_3OH}(s) \rightleftharpoons & 5\mathrm{Ca^{2+}}(aq) + & 3\mathrm{PO_4^{3-}}(aq) + \quad \mathrm{OH^-}(aq) \\ & \underline{5x} & \underline{3x} \qquad\qquad x \end{array}$$

3. Engin breyting verður. Fast efni hefur virknina 1 hvort sem lítið eða mikið er af því.

5. Vita þarf leysni silfurbromíðs við nýja hitastigið. Venjulega eykst leysnin og eitthvað af fasta silfurbromíðinu leysist upp.

7. CaF_2, $MnCO_3$, and ZnS

9. (a) $\mathrm{LaF_3}(s) \rightleftharpoons \mathrm{La^{3+}}(aq) + 3\mathrm{F^-}(aq)\ K_{sp} = [\mathrm{La^{3+}}][\mathrm{F^-}]^3$;

(b) $\mathrm{CaCO_3}(s) \rightleftharpoons \mathrm{Ca^{2+}}(aq) + \mathrm{CO_3^{2-}}(aq)\ K_{sp} = [\mathrm{Ca^{2+}}][\mathrm{CO_3^{2-}}]$;

(c) $\mathrm{Ag_2SO_4}(s) \rightleftharpoons 2\mathrm{Ag^+}(aq) + \mathrm{SO_4^{2-}}(aq)\ K_{sp} = [\mathrm{Ag^+}]^2[\mathrm{SO_4^{2-}}]$;

(d)

$$\mathrm{Pb(OH)_2}(s) \rightleftharpoons \mathrm{Pb^{2+}}(aq) + 2\mathrm{OH^-}(aq)\ K_{sp} = [\mathrm{Pb^{2+}}][\mathrm{OH^-}]^2$$

11. (a)1.77×10^{-7}; (b) 1.6×10^{-6}; (c) 2.2×10^{-9}; (d) 7.91×10^{-22}

13. (a) $2 \times 10^{-2}\ M$; (b) $1.5 \times 10^{-3}\ M$; (c) $2.27 \times 10^{-9}\ M$; (d) $2.2 \times 10^{-10}\ M$

15. (a) $6{,}4 \times 10^{-9}$ M = $[Ag^+]$, $[Cl^-]$ = 0,025 M. Athugun: ($6{,}4 \times 10^{-9}$ M / 0,025 M) × 100% = $2{,}6 \times 10^{-5}$%, sem er óveruleg breyting. (b) $2{,}2 \times 10^{-5}$ M = $[Ca^{2+}]$, $[F^-]$ = 0,0013 M. Athugun: ($2{,}26 \times 10^{-5}$ M / 0,00133 M) × 100% = 1,70%. Þetta gildi er minna en 5% og má því hunsa það. (c) 0,2238 M = $[SO_4^{2-}]$; $[Ag^+]$ = $7{,}4 \times 10^{-3}$ M. Athugun: ($3{,}7 \times 10^{-3}$ / 0,2238) × 100% = $1{,}64 \times 10^{-2}$%; skilyrðið er uppfyllt. (d) $[OH^-]$ = $2{,}8 \times 10^{-3}$ M; $[Zn^{2+}]$ = $5{,}7 \times 10^{-12}$ M. Athugun: ($5{,}7 \times 10^{-12}$ / $2{,}8 \times 10^{-3}$) × 100% = $2{,}0 \times 10^{-7}$%; x er minna en 5% af $[OH^-]$ og er því óverulegt.

×

$$\frac{6.4 \times 10^{-9}\,M}{0.025\,M} \times 100\% = 2.6 \times 10^{-5}\%,$$

×

$$\frac{2.26 \times 10^{-5}\,M}{0.00133\,M} \times 100\% = 1.70\%.$$

$$[SO_4^{2-}];$$

$$\times$$

$$\frac{3.7 \times 10^{-3}}{0.2238} \times 100\,\% = 1.64 \times 10^{-2};$$

$$\times$$

$$\times$$

$$\frac{5.7 \times 10^{-12}}{2.8 \times 10^{-3}} \times 100\% = 2.0 \times 10^{-7}\%;$$

17. (a) Ekki má hunsa breytingu á upphafsstyrk samjónarinnar; leysa þarf annars stigs jöfnu. $[Tl^+]$ = 0,031 M og $[Cl^-]$ = 0,0056 M. (b) Hunsa má breytingu á upphafsstyrk samjónarinnar. $[Ba^{2+}] = 2{,}4 \times 10^{-4}$ M og $[F^-]$ = 0,313 M. (c) Hunsa má breytingu á upphafsstyrk samjónarinnar. $[Mg^{2+}]$ = 0,0244 M og $[C_2O_4^{2-}] = 2{,}9 \times 10^{-5}$ M. (d) Hunsa má breytingu á upphafsstyrk samjónarinnar. $[Ca^{2+}] = 5{,}18 \times 10^{-4}$ M og $[C_2O_4^{2-}]$ = 0,051 M.

$$\times$$

$$[C_2O_4^{2-}] = 2.9 \times 10^{-5}\,M$$

$$\times$$

19. Styrkbreytingarnar eru meiri en 5% og fara því yfir hámarkið fyrir að hunsa breytinguna.

21. $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ er leysanlegasta kalsíumsaltið, bæði í mól/L og g/L.

23. $7{,}8 \times 10^{-3}$ M = $[SO_4^{2-}]$ = $[Ca^{2+}]$. Þar sem þessi styrkur er hærri en $2{,}60 \times 10^{-3}$ M uppfyllir vatnið ekki staðlana.

$$\times$$

$$[SO_4^{2-}]$$

$$\times$$

25. Mass ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) = 0.72 g

27. (a) $[Ag^+] = [I^-] = 1{,}3 \times 10^{-5}$ M; (b) $[Ag^+] = 2{,}88 \times 10^{-2}$ M og $[SO_4^{2-}] = 1{,}44 \times 10^{-2}$ M; (c) $[Mn^{2+}] = 3{,}7 \times 10^{-5}$ M og $[OH^-] = 7{,}4 \times 10^{-5}$ M; (d) $[Sr^{2+}] = 4{,}3 \times 10^{-2}$ M og $[OH^-] = 8{,}6 \times 10^{-2}$ M; (e) $[Mg^{2+}] = 1{,}3 \times 10^{-4}$ M og $[OH^-] = 2{,}6 \times 10^{-4}$ M.

×

×

$[SO_4^{2-}]$

×

×

×

×

×

×

×

29. (a) 1.45×10^{-4}; (b) 8.2×10^{-55}; (c) 1.35×10^{-4}; (d) 1.18×10^{-5}; (e) 1.08×10^{-10}

31. (a) $CaCO_3$ fellur út. (b) Efnasambandið fellur ekki út. (c) Efnasambandið fellur ekki út. (d) Efnasambandið fellur út.

33. $1.42 \times 10^{-9}\,M$

35. $9.2 \times 10^{-13}\,M$

37. $[Ag^+] = 1.8 \times 10^{-3}\,M$

39. 6.3×10^{-4}

41. (a) 2.25 L; (b) 7.2×10^{-7} g

43. 100% þess leysist upp

45. (a) Hg_2^{2+} og Cu^{2+}: Bætið við SO_4^{2-}. (b) SO_4^{2-} og Cl^-: Bætið við Ba^{2+}. (c) Hg^{2+} og Co^{2+}: Bætið við S^{2-}. (d) Zn^{2+} og Sr^{2+}: Bætið við OH^- þar til $[OH^-] = 0{,}050$ M. (e) Ba^{2+} og Mg^{2+}: Bætið við SO_4^{2-}. (f) CO_3^{2-} og OH^-: Bætið við Ba^{2+}.

Hg_2^{2+}

SO_4^{2-}.

SO_4^{2-}

SO_4^{2-}.

CO_3^{2-}

47. AgI fellur fyrst út.

49. $1.5 \times 10^{-12}\ M$

51. 3.99 kg

53. (a) 3.1×10^{-11}; (b) $[Cu^{2+}] = 2.6 \times 10^{-3}$; $[IO_3^-] = 5.3 \times 10^{-3}$

55. 9.3×10^{-6} g $Pb(OH)_2$

57. $Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2OH^- \quad K_{sp} = [Mg^{2+}][OH^-]^2$

1.23×10^{-3} g $Mg(OH)_2$

59. $MnCO_3$ fellur fyrst út vegna þess að það hefur minnsta K_sp-gildið af þessum hliðstæðu efnasamböndum og er því minnst leysanlegt. $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ fellur síðast út vegna þess að það hefur stærsta K_sp-gildið og er leysanlegast.

62. Þegar magn fasta efnisins er svo lítið að mettuð lausn myndast ekki.

64. $8.2 \times 10^{-5}\ M$

66. 5×10^{23}

68.

	$[Cd(CN)_4^{2-}]$	$[CN^-]$	$[Cd^{2+}]$
Upphafsstyrkur (*M*)	0.250	0	0
Jafnvægi (*M*)	$0.250 - x$	$4x$	x

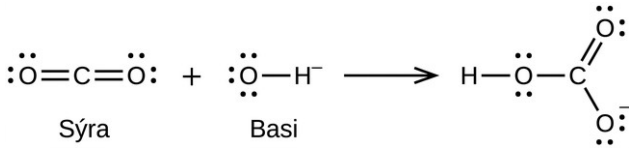
$[Cd^{2+}] = 5.0 \times 10^{-5}\ M$; $[CN^-] = 2.0 \times 10^{-4}\ M$

70. $[Co^{3+}] = 3.0 \times 10^{-6}\ M$; $[NH_3] = 1.8 \times 10^{-5}\ M$

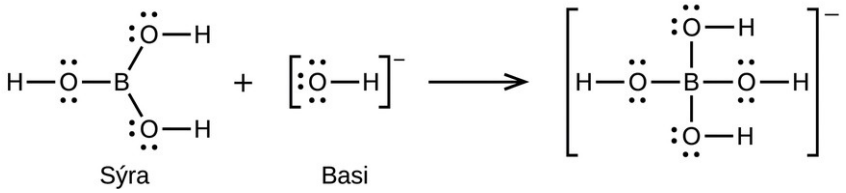
72. 1.3 g

74. 0.79 g

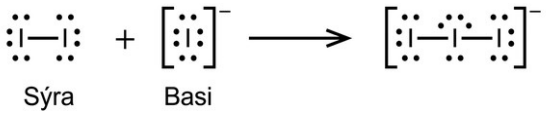
76. (a)



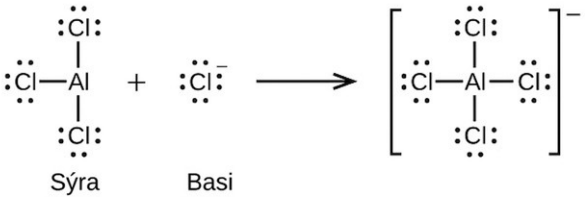
(b)



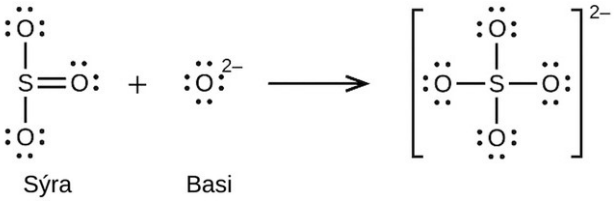
(c)



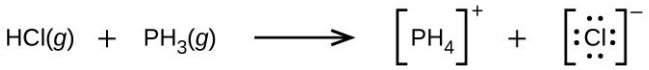
(d)

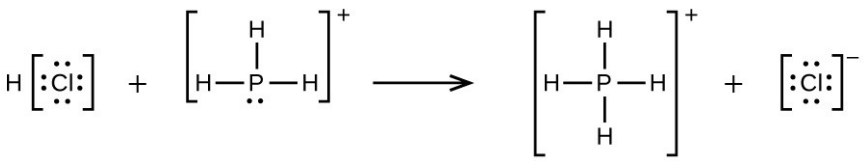


(e)

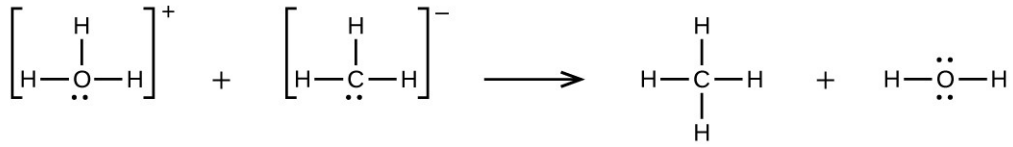


78. (a)

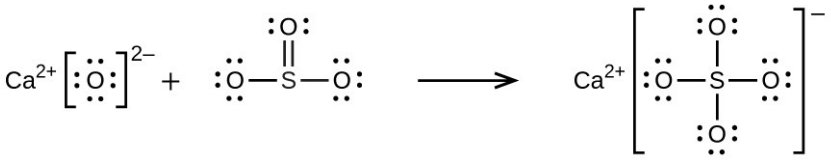




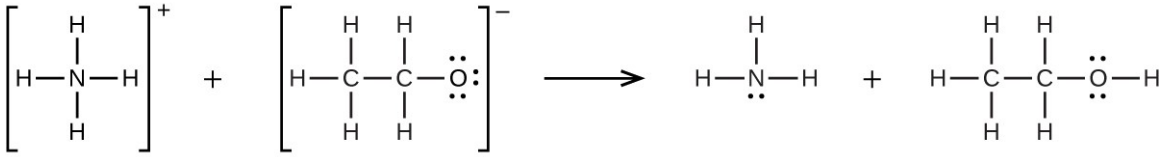
(b) $H_3O^+ + CH_3^- \rightarrow CH_4 + H_2O$



(c) $CaO + SO_3 \rightarrow CaSO4$



(d) $NH_4^+ + C_2H_5O^- \rightarrow C_2H_5OH + NH_3$



80. 0.0281 g

82.

$$HNO_3(l) + HF(l) \rightarrow H_2NO_3^+ + F^-;\ HF(l) + BF_3(g) \rightarrow H^+ + BF_4$$

84. (a) $H_3BO_3 + H_2O \longrightarrow H_4BO_4^- + H^+$. (b) Rafeindaform og sameindalögun eru eins, bæði fjórflötungslaga. (c) Fjórflötungsbyggingin samræmist sp^3-svigrúmablöndun.
$H_3BO_3 + H_2O \rightarrow H_4BO_4^- + H^+$;

86. 0.014 *M*

88. 7.2×10^{-15} *M*

90. 4.4×10^{-22} *M*

93. $[OH^-] = 4.5 \times 10^{-6}$; $[Al^{3+}] = 2 \times 10^{-16}$ (molar solubility)

95. $K_{sp} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = [Ba^{2+}](0.049) = 1.08 \times 10^{-10}\ [Ba^{2+}] = 2.2 \times 10^{-9}$; (molar solubility)

97. $[OH^-] = 7.6 \times 10^{-3}$ *M*; $[Pb^{2+}] = 2.1 \times 10^{-11}$ (molar solubility)

99. 7.66

101. (a) $K_sp = [Mg^{2+}][F^-]^2 = (1{,}21 \times 10^{-3})(2 \times 1{,}21 \times 10^{-3})^2 = 7{,}09 \times 10^{-9}$. (b) $7{,}09 \times 10^{-7}$ M. (c) Ákvarðið styrk Mg^{2+} og F^- sem verður til staðar í lokarúmmálinu. Berið gildi jónafeldisins $[Mg^{2+}][F^-]^2$ saman við K_sp. Ef þetta gildi er stærra en K_sp myndast botnfall. 0,1000 L × 3,00 × 10^{-3} M $Mg(NO_3)_2$ = 0,3000 L × M $Mg(NO_3)_2$, þannig að M $Mg(NO_3)_2$ = 1,00 × 10^{-3} M. 0,2000 L × 2,00 × 10^{-3} M NaF = 0,3000 L × M NaF, þannig að M NaF = 1,33 × 10^{-3} M. Jónafeldið er $(1{,}00 \times 10^{-3})(1{,}33 \times 10^{-3})^2 = 1{,}77 \times 10^{-9}$. Þetta gildi er minna en K_sp og því myndast ekki botnfall. (d) MgF_2 er minna leysanlegt við 27 °C en við 18 °C. Þar sem varmi er á myndunarefnahliðinni verkar viðbættur varmi eins og viðbætt myndefni; samkvæmt lögmáli Le Châteliers hliðrast jafnvægið til hvarfefnanna til að vinna gegn röskuninni. Því leysist minna efni upp. Hvarfið er því útvermið.

103. BaF_2, $Ca_3(PO_4)_2$ og ZnS; hvert þeirra er salt af daufri sýru og H_3O^+ úr perklórsýru lækkar jafnvægisstyrk anjónarinnar og eykur þar með styrk katjónanna.$[H_3O^+]$

105. Áhrif á magn fasta efnisins $CaHPO_4$, $[Ca^{2+}]$ og $[OH^-]$: (a) eykst, eykst, minnkar; (b) minnkar, eykst, minnkar; (c) engin áhrif, engin áhrif, engin áhrif; (d) minnkar, eykst, minnkar; (e) eykst, engin áhrif, engin áhrif.

Kafli 16

1. Efnahvarf hefur náttúrulega tilhneigingu til að eiga sér stað og gengur án stöðugs orkuframlags frá ytri gjafa.

3. (a) sjálfgengt; (b) ósjálfgengt; (c) sjálfgengt; (d) ósjálfgengt; (e) sjálfgengt; (f) sjálfgengt

5. Þótt oxun plasts sé sjálfgeng er oxunarhraðinn mjög hægur. Plast er því hreyfifræðilega stöðugt og brotnar ekki niður að ráði, jafnvel á tiltölulega löngum tíma.

7. Það eru fjögur upphafsörástand og fjögur lokaörástand. ΔS = k ln(W_f/W_i) = 1,38 × 10^{-23} J/K × ln(4/4) = 0.

$$\Delta S = k \ln \frac{W_\mathrm{f}}{W_\mathrm{i}} = 1.38 \times 10^{-23}\,\mathrm{J/K} \times \ln \frac{4}{4} = 0$$

9. Líkurnar á því að allar agnirnar séu öðrum megin eru 1/32. Þessar líkur eru talsvert minni en niðurstaðan 1/8 fyrir fjögurra agna kerfið. Álykta má að líkurnar á því að allar agnir haldist í aðeins einum hluta kerfisins minnki hratt eftir því sem ögnum fjölgar. Til dæmis eru líkurnar á því að allar gassameindir safnist saman öðrum megin í herbergi við stofuhita og venjulegan þrýsting hverfandi, þar sem fjöldi gassameinda í herberginu er mjög mikill.

$$\frac{1}{32}.$$

$$\frac{1}{8}$$

11. Aðeins eitt upphafsástand er til staðar. Fyrir lokaástandið getur orkan verið í pörunum A-C, A-D, B-C eða B-D. Þannig eru fjögur möguleg lokaástand. ΔS = k ln(W_f/W_i) = 1,38 × 10^{-23} J/K × ln(4/1) = 1,91 × 10^{-23} J/K.

$$\Delta S = k \ln\left(\frac{W_\mathrm{f}}{W_\mathrm{i}}\right) = 1.38 \times 10^{-23}\,\mathrm{J/K} \times \ln\left(\frac{4}{1}\right) = 1.91 \times 10^{-23}\,\mathrm{J/K}$$

13. Massar þessara sameinda gæfu til kynna öfuga tilhneigingu í óreiðu þeirra. Sú tilhneiging sem sést stafar af því að óreiða breytist mun meira með ham efnis. Við stofuhita er I_2 fast efni, Br_2 vökvi og Cl_2 gas.

15. (a) $C_3H_7OH(l)$, þar sem sameindin er stærri, flóknari og massameiri, og fleiri örástand lýsa því hreyfingum hennar við tiltekið hitastig. (b) $C_2H_5OH(g)$, þar sem efnið er í gasham. (c) 2H(g), þar sem óreiða er magnstærð; tvö H-atóm, eða tvö mól H-atóma, hafa því tvöfalt meiri óreiðu en eitt atóm, eða eitt mól atóma.

17. (a) Neikvæð. Tiltölulega skipulegt fast efni sem fellur út fækkar hreyfanlegum jónum í lausn. (b) Neikvæð. Það er nettótap á þremur mólum af gasi frá hvarfefnum til myndefna. (c) Jákvæð. Það er nettóaukning um sjö mól af gasi frá hvarfefnum til myndefna.

19. $C_6H_6(l) + 7.5\,O_2(g) \rightarrow 3H_2O(g) + 6CO_2(g)$
$C_6H_6(l) + 7{,}5O_2(g) \longrightarrow 3H_2O(g) + 6CO_2(g)$. Í upphafi eru 7,5 mól af gasi og í lokin eru 3 + 6 = 9 mól af gasi. Því er líklegt að óreiðan aukist vegna þessa efnahvarfs og að ΔS sé jákvætt.

21. (a) 107 J/K; (b) −86,7 J/K; (c) 133,2 J/K; (d) 118,8 J/K; (e) −326,6 J/K; (f) −171,9 J/K; (g) −7,2 J/K

23. 100.3 J/K

25. (a) −198,1 J/K; (b) −348,9 J/K

27. Þar sem ΔS_univ < 0 við hvort tveggja hitastigið er bráðnun ekki sjálfgeng við hvorugt þeirra. Uppgefin gildi fyrir óreiðu og vermi eiga við NaCl við 298 K. Gert er ráð fyrir að þau breytist ekki verulega við hærra hitastigið sem notað er í dæminu.

29. (a) 2,86 J/K; (b) 24,8 J/K; (c) −113,2 J/K; (d) −24,7 J/K; (e) 15,5 J/K; (f) 290,0 J/K

31. Efnahvarfið er ósjálfgengt við stofuhita. Ofan við 400 K verður ΔG neikvætt og efnahvarfið verður sjálfgengt.

33. (a) 465,1 kJ, ósjálfgengt; (b) −106,86 kJ, sjálfgengt; (c) −291,9 kJ, sjálfgengt; (d) −83,4 kJ, sjálfgengt; (e) −406,7 kJ, sjálfgengt; (f) −154,3 kJ, sjálfgengt

35. (a) Staðalmyndunarfríorkan er −1124,3 kJ/mól. (b) Útreikningurinn kemur heim og saman við gildið í viðauka G vegna þess að fríorka er ástandsfall, rétt eins og vermi og óreiða. Breyting hennar er því aðeins háð upphafs- og lokaástandi, en ekki leiðinni þar á milli.

37. (a) Efnahvarfið er ósjálfgengt. (b) Yfir 566 °C er ferlið sjálfgengt.

39. (a) $1{,}5 \times 10^2$ kJ; (b) −21,9 kJ; (c) −5,34 kJ; (d) −0,383 kJ; (e) 18 kJ; (f) 71 kJ×

41. (a) $K = 41$; (b) $K = 0.053$; (c) $K = 6.9 \times 10^{13}$; (d) $K = 1.9$; (e) $K = 0.04$

43. Í hverju eftirfarandi tilvika er gildi ΔG ekki gefið við hitastig efnahvarfsins. Því þarf að reikna ΔG út frá ΔH° og ΔS° og nota síðan jöfnuna ΔG = ΔH° − TΔS°. (a) K = 1,07 × 10^{-13}; (b) K = 2,51 × 10^{-3}; (c) K = 2,73 × 10^{4}; (d) K = 0,219; (e) K = 16,1

×

×

45. Staðalfríorkubreytingin er ΔG° = −RT ln K = 4,84 kJ/mól. Þegar hvarfefni og myndefni eru í staðalástandi (1 bar eða 1 atm) er Q = 1. Eftir því sem efnahvarfið stefnir að jafnvægi hliðrast það til vinstri, magn myndefna minnkar og magn hvarfefna eykst: Q < 1 og ΔG verður minna jákvætt eftir því sem það nálgast núll. Við jafnvægi er Q = K og ΔG = 0.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = 4.84 \text{ kJ/mol}.$$

$$\Delta G$$

47. Efnahvarfið verður sjálfgengt við hitastig yfir 287 K.

49. $K = 5.35 \times 10^{15}$; The process is exothermic.

51. 1,0 × 10^{-8} atm. Þetta er hámarksþrýstingur lofttegundanna við tilgreind skilyrði. ×

53.

$$x = 1.29 \times 10^{-5} \text{ atm} = P_{O_2}$$

55. −0.16 kJ

56. (a) 22,1 kJ; (b) 98,9 kJ/mól

58. 90 kJ/mól

60. (a) Við staðalvarmafræðilegar aðstæður er uppgufunin ósjálfgeng. (b) K_p = 0,031. (c) Uppgufun vatns er sjálfgeng. (d) P_H2O verður alltaf að vera minna en K_p, það er minna en 0,031 atm. Gildið 0,031 atm táknar loft sem er mettað vatnsgufu við 25 °C, eða 100% rakastig.P_{H_2O}

62. (a) Ósjálfgengt þar sem ΔG° > 0. (b) ΔG = ΔG° + RT ln Q; ΔG = 1,7 × 10^{3} + (8,314 × 310 × ln(28/120)) = −2,1 kJ. Framhvarfið sem myndar F6P er sjálfgengt við þessar aðstæður.

$$\Delta G^\circ > 0;$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q,$$

$$\Delta G = 1.7 \times 10^3 + \left(8.314 \times 310 \times \ln \frac{28}{120}\right) = -2.1 \text{ kJ}.$$

64. ΔG er neikvætt þar sem ferlið er sjálfgengt. ΔH er jákvætt þar sem lausnin kólnar og upplausnin hlýtur því að vera innvermin. ΔS hlýtur að vera jákvætt þar sem hún drífur ferlið áfram, eins og vænta má við upplausn leysanlegs jónasambands.

66. (a) Aukning á hlutþrýstingi súrefnis leiðir til lækkunar á Q og ΔG verður því neikvæðara. (b) Aukning á hlutþrýstingi súrefnis leiðir til lækkunar á Q og ΔG verður því neikvæðara. (c) Aukning á hlutþrýstingi súrefnis leiðir til hækkunar á Q og ΔG verður því jákvæðara.

$$\Delta G$$

$$\Delta G$$

$$\Delta G$$

Kafli 17

1. (a) afoxun; (b) oxun; (c) oxun; (d) afoxun

3. (a) $F_2 + Ca \rightarrow 2F^- + Ca^{2+}$; (b) $Cl_2 + 2Li \rightarrow 2Li^+ + 2Cl^-$; (c) $3Br_2 + 2Fe \rightarrow 2Fe^{3+} + 6Br^-$; (d)

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3Ag \rightarrow 3Ag^+ + MnO_2 + 2H_2O$$

5. Oxast: (a) Sn^{2+}; (b) Hg; (c) Al. Afoxast: (a) H_2O_2; (b) PbO_2; (c) $Cr_2O_7^{2-}$. Oxari: (a) H_2O_2; (b) PbO_2; (c) $Cr_2O_7^{2-}$. Afoxari: (a) Sn^{2+}; (b) Hg; (c) Al.

$$Cr_2O_7^{2-};$$

$$Cr_2O_7^{2-};$$

7. Oxast = afoxari: (a) SO_3^{2-}; (b) $Mn(OH)_2$; (c) H_2; (d) Al. Afoxast = oxari: (a) $Cu(OH)_2$; (b) O_2; (c) NO_3^-; (d) CrO_4^{2-}.

$$SO_3^{2-};$$

$$NO_3^-;$$

$$CrO_4^{2-}$$

9. Í basískri lausn er $[OH^-] > 1 \times 10^{-7}\ M > [H^+]$. Vetnisjón getur ekki verið hvarfefni þar sem styrkur hennar er nánast núll. Ef hún myndaðist myndi hún samstundis hvarfast við umframmagn hýdroxíðjóna og mynda vatn. Því ætti vetnisjón ekki að koma fyrir sem hvarfefni eða myndefni í basískri lausn.×

11. (a) $Mg(s) \mid Mg^{2+}(aq) \parallel Ni^{2+}(aq) \mid Ni(s)$; (b) $Cu(s) \mid Cu^{2+}(aq) \parallel Ag^+(aq) \mid Ag(s)$; (c) $Mn(s) \mid Mn^{2+}(aq) \parallel Sn^{2+}(aq) \mid Sn(s)$; (d)

$$Pt(s) \mid Cu^+(aq), Cu^{2+}(aq) \parallel Au^{3+}(aq) \mid Au(s)$$

13. (a) $Mg(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Mg^{2+}(aq) + Cu(s)$; (b) $2\,Ag^+(aq) + Ni(s) \rightarrow Ni^{2+}(aq) + 2Ag(s)$

15. Tegund sem oxast = afoxari: (a) Al(s); (b) NO(g); (c) Mg(s); (d) MnO_2(s). Tegund sem afoxast = oxari: (a) Zr^{4+}(aq); (b) Ag^{+}(aq); (c) SiO_3^{2-}(aq); (d) ClO_3^{-}(aq).

$$SiO_3^{\,2-}(aq)$$

$$ClO_3^{\,-}(aq)$$

17. Án saltbrúarinnar væri rafrásin opin eða rofin og enginn straumur gæti runnið. Með saltbrú helst hvor hálfsella rafhlutlaus og straumur getur runnið um rafrásina.

19. Virk rafskaut taka þátt í oxunar- og afoxunarhvarfinu. Þar sem málmar mynda katjónir myndi rafskautið tapa massa ef málmatóm í rafskautinu oxuðust og færu í lausn. Oxun á sér stað við forskautið.

21. (a) +2,115 V (sjálfgengt); (b) +0,4626 V (sjálfgengt); (c) +1,048 V (sjálfgengt); (d) +0,727 V (sjálfgengt)

23. $3\,Cu(s) + 2Au^{3+}(aq) \rightarrow 3Cu^{2+}(aq) + 2Au(s)$; +1.16 V; spontaneous

25. $3\,Cd(s) + 2Al^{3+}(aq) \rightarrow 3Cd^{2+}(aq) + 2Al(s)$; −1.259 V; nonspontaneous

27. (a) 0 kJ/mól; (b) −83,7 kJ/mól; (c) +235,3 kJ/mól

29. (a) staðalíspenna: 1,50 V, sjálfgengt; íspenna við tilgreindar aðstæður: 1,43 V, sjálfgengt; (b) staðalíspenna: 1,405 V, sjálfgengt; íspenna við tilgreindar aðstæður: 1,423 V, sjálfgengt; (c) staðalíspenna: −2,749 V, ósjálfgengt; íspenna við tilgreindar aðstæður: −2,733 V, ósjálfgengt

31. (a) 1.7×10^{-10}; (b) 2.6×10^{-21}; (c) 4.693×10^{21}; (d) 1.0×10^{-14}

33.

(a) $\begin{aligned} &\text{anode: } Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2e^- && E^\circ_{\text{anode}} = 0.34\ \text{V} \\ &\text{cathode: } 2 \times \left(Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)\right) && E^\circ_{\text{cathode}} = 0.7996\ \text{V} \end{aligned}$; (b) 3.5×10^{15}; (c) $5.6 \times 10^{-9}\,M$

34. Rafhlöður eru lokuð kerfi og hafa takmarkað magn hvarfefna til að eyða áður en þær tæmast. Að öðrum kosti safnast aukaafurðir efnahvarfsins upp og trufla hvarfið. Þar sem efnarafall fær stöðugt ný hvarfefni og myndefnum er veitt burt getur það haldið áfram að virka svo lengi sem hvarfefnum er bætt við.

36. Samkvæmt kvikfræði sameinda gerast efnahvörf hægar við lægra hitastig vegna minni tíðni árekstra milli hvarfefnasameinda. Hraði oxunar-afoxunarhvarfa sem eiga sér stað í rafhlöðum minnkar með lækkandi hitastigi, sem leiðir til minni framleiðslu rafstraums.

38. Mg og Zn

40. Bæði dæmin fela í sér bakskautsvörn. Fórnarskautið er málmurinn sem tærist, það er oxast eða hvarfast. Þegar um er að ræða járn (−0,447 V) og sink (−0,7618 V) hefur sink neikvæðari staðalafoxunaríspennu og þjónar því sem forskaut. Þegar um er að ræða járn og kopar (0,34 V) hefur járn lægri staðalafoxunaríspennu og tærist því, það er þjónar sem forskaut.

42. Þótt afoxunaríspenna litíums gerði því kleift að vernda hina málmana gefur þessi háa íspenna einnig til kynna hversu hvarfgjarnt litíum er; það myndi hvarfast sjálfgengt við flest efni. Þetta þýðir að litíum myndi hvarfast hratt við önnur efni, jafnvel þau sem myndu ekki oxa málminn sem það á að vernda. Slík hvarfgirni þýðir að fórnarskautið myndi eyðast hratt og þyrfti að skipta oft um það. Valfrjáls viðbótarástæða: eldhætta í návist vatns.

46.

(a) $\text{mass Ca} = 69.1\ \text{g}$; $\text{mass Cl}_2 = 122\ \text{g}$ (b) $\text{mass Li} = 23.9\ \text{g}$; $\text{mass H}_2 = 3.48\ \text{g}$ (c) $\text{mass Al} = 31.0\ \text{g}$; $\text{mass Cl}_2 = 122\ \text{g}$ (d) $\text{mass Cr} = 59.8\ \text{g}$; $\text{mass Br}_2 = 276\ \text{g}$

48. 0.79 L

Kafli 18

1. Alkalímálmarnir hafa allir eina s-rafeind á ysta hvolfi sínu. Aftur á móti hafa jarðalkalímálmarnir fullskipað s-undirhvolf á ysta hvolfi sínu. Almennt hvarfast alkalímálmar hraðar og eru hvarfgjarnari en samsvarandi jarðalkalímálmar í sömu lotu.

3.

$$\begin{aligned}
\text{Na} + \text{I}_2 &\longrightarrow 2\text{NaI} \\
2\text{Na} + \text{Se} &\longrightarrow \text{Na}_2\text{Se} \\
2\text{Na} + \text{O}_2 &\longrightarrow \text{Na}_2\text{O}_2 \\
\text{Sr} + \text{I}_2 &\longrightarrow \text{SrI}_2 \\
\text{Sr} + \text{Se} &\longrightarrow \text{SrSe} \\
2\text{Sr} + \text{O}_2 &\longrightarrow 2\text{SrO} \\
2\text{Al} + 3\text{I}_2 &\longrightarrow 2\text{AlI}_3 \\
2\text{Al} + 3\text{Se} &\longrightarrow \text{Al}_2\text{Se}_3 \\
4\text{Al} + 3\text{O}_2 &\longrightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3
\end{aligned}$$

5. Mögulegar leiðir til að greina á milli þessara tveggja eru meðal annars innrauð litrófsgreining með samanburði við þekkt efnasambönd, logapróf sem gefur einkennandi gulan lit fyrir natríum (strontíum hefur rauðan loga), eða samanburður á leysni þeirra í vatni. Við 20 °C leysist NaCl að magni 35,7 g/100 mL samanborið við 53,8 g/100 mL fyrir SrCl2. Hitun upp í 100 °C gefur einfalt próf, þar sem leysni NaCl er 39,12 g/100 mL en leysni SrCl2 er 100,8 g/100 mL. Eðlismassamæling á föstu efni er stundum erfið, en munurinn er nægilegur (2,165 g/mL fyrir NaCl og 3,052 g/mL fyrir SrCl2) til að þessi aðferð væri gagnleg.

$$\frac{35.7\ \text{g}}{100\ \text{mL}}$$

$$\frac{53.8\ \text{g}}{100\ \text{mL}}$$

$$\frac{39.12\ \text{g}}{100\ \text{mL}},$$

$$\frac{100.8\ \text{g}}{100\ \text{mL}}.$$

7. (a) $2\text{Sr}(s)+\text{O}_2(g)\rightarrow 2\text{SrO}(s)$; (b) $\text{Sr}(s)+2\text{HBr}(g)\rightarrow \text{SrBr}_2(s)+\text{H}_2(g)$; (c) $\text{Sr}(s)+\text{H}_2(g)\rightarrow \text{SrH}_2(s)$; (d) $6\text{Sr}(s)+\text{P}_4(s)\rightarrow 2\text{Sr}_3\text{P}_2(s)$; (e) $\text{Sr}(s)+2\text{H}_2\text{O}(l)\rightarrow \text{Sr}(\text{OH})_2(aq)+\text{H}_2(g)$

9. 11 lb

11. Já, tin hvarfast við saltsýru og myndar vetnisgas.

13. Í PbCl2 eru tengin jónatengi, eins og bræðslumark efnisins, 501 °C, gefur til kynna. Í PbCl4 eru tengin samgild, sem sést á því að efnið er óstöðugur vökvi við stofuhita.

15.

$$2\text{CsCl}(l)+\text{Ca}(g)\xrightarrow[\text{tower}]{\text{countercurrent fractionating}}2\text{Cs}(g)+\text{CaCl}_2(l)$$

17. Cathode (reduction): $2\text{Li}^+ + 2\text{e}^-\rightarrow 2\text{Li}(l)$; Anode (oxidation): $2\text{Cl}^-\rightarrow \text{Cl}_2(g)+2\text{e}^-$; Overall reaction: $2\text{Li}^+ + 2\text{Cl}^-\rightarrow 2\text{Li}(l)+\text{Cl}_2(g)$

19. 0.5035 g H_2

21. Þrátt fyrir hvarfgirni sína er hægt að nota magnesíum í mannvirki, jafnvel þótt það komist í snertingu við loga, þar sem verndandi oxíðhúð myndast og kemur í veg fyrir stórfellda oxun. Aðeins ef málmurinn er mjög fínskiptur eða í þunnri plötu veldur mjög heitur logi því að hann brennur hratt.

23. Vinna úr málmgrýti: Endurheimta: Sindra: Leysa upp í Na3AlF6(l) og rafgreina:

$$\text{AlO}(\text{OH})(s)+\text{NaOH}(aq)+\text{H}_2\text{O}(l)\rightarrow \text{Na}\left[\text{Al}(\text{OH})_4\right](aq)$$

$$2\text{Na}\left[\text{Al}(\text{OH})_4\right](s)+\text{H}_2\text{SO}_4(aq)\rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3(s)+\text{Na}_2\text{SO}_4(aq)+2\text{H}_2\text{O}(l)$$

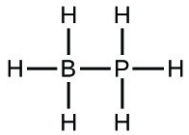
$$2\text{Al}(\text{OH})_3(s)\rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(s)+3\text{H}_2\text{O}(g)$$

$$\text{Al}^{3+}+3\text{e}^-\rightarrow \text{Al}(s)$$

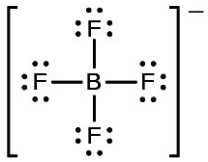
25. 25.83%

27. 39 kg

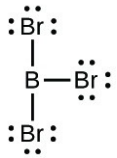
29. (a) H_3BPH_3:



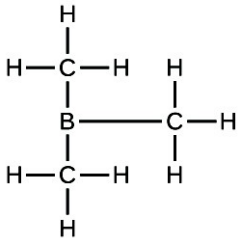
(b) BF_4^-:



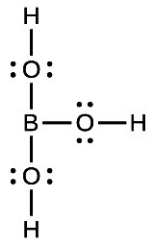
(c) BBr_3:



(d) $B(CH_3)_3$:



(e) $B(OH)_3$:



31. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2 3d^0$.

33. (a) $(CH_3)_3SiH$: sp^3-svigrúmablöndun við Si; byggingin er fjórflötungsleg. (b) SiO_4^{4-}: sp^3-svigrúmablöndun við Si; byggingin er fjórflötungsleg. (c) Si_2H_6: sp^3-svigrúmablöndun við hvort Si-atóm; byggingin er línuleg meðfram Si-Si tenginu. (d) $Si(OH)_4$: sp^3-svigrúmablöndun við Si; byggingin er fjórflötungsleg. (e) SiF_6^{2-}: sp^3d^2-svigrúmablöndun við Si; byggingin er áttflötungsleg.

$$SiO_4^{4-}:$$

$$SiF_6^{2-}:$$

35. (a) óskautað; (b) óskautað; (c) skautað; (d) óskautað; (e) skautað

37. (a) tellúrtvíoxíð eða tellúr(IV)oxíð; (b) antímon(III)súlfíð; (c) germaníum(IV)flúoríð; (d) sílan eða kísil(IV)hýdríð; (e) germaníum(IV)hýdríð

39. Bór hefur aðeins s- og p-svigrúm til taks, sem geta hýst að hámarki fjögur rafeindapör. Ólíkt kísli hefur bór engin d-svigrúm til taks.

41. (a) $\Delta H^\circ = 87$ kJ; $\Delta G^\circ = 44$ kJ; (b) $\Delta H^\circ = -109{,}9$ kJ; $\Delta G^\circ = -154{,}7$ kJ; (c) $\Delta H^\circ = -510$ kJ; $\Delta G^\circ = -601{,}5$ kJ

43. Dauf flúorsýrulausn myndi leysa upp silíkatið en ekki skaða demantinn.

45. Í N_2-sameindinni tengjast köfnunarefnisatómin með einu σ-tengi og tveimur π-tengjum. Þessi þrjú sterku tengi gera N_2 að mjög stöðugri sameind. Fosfór er frumefni í þriðju lotu og myndar því ekki π-tengi á skilvirkan hátt; þess vegna verður hann að uppfylla tengiþörf sína með því að mynda þrjú σ-tengi.

47. (a) H = +1, C = +2 og N = −3; (b) O = +2 og F = −1; (c) As = +3 og Cl = −1

49. S < Cl < O < F

51. Rafneikvæðni málmleysingjanna er meiri en rafneikvæðni vetnis. Því er neikvæða hleðslan betur sýnd á málmleysingjanum, sem hefur meiri tilhneigingu til að draga til sín rafeindirnar í tenginu.

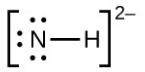
53. Vetni hefur aðeins eitt svigrúm sem getur tengst öðrum atómum. Þar af leiðandi getur aðeins eitt tveggja rafeinda tengi myndast.

55. 0.43 g H_2

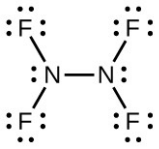
57. (a) $Ca(OH)_2(aq) + CO_2(g) \rightarrow CaCO_3(s) + H_2O(l)$; (b) $CaO(s) + SO_2(g) \rightarrow CaSO_3(s)$; (c)

$$2NaHCO_3(s) + NaH_2PO_4(aq) \rightarrow Na_3PO_4(aq) + 2CO_2(g) + 2H_2O(l)$$

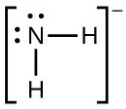
59. (a) NH^{2-}:



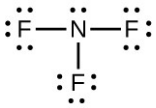
(b) N_2F_4:



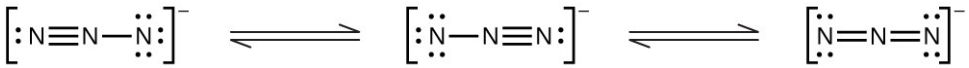
(c) NH_2^-:



(d) NF_3:



(e) N_3^-:

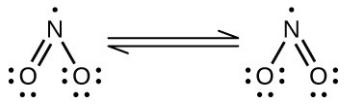


61. Ammoníak virkar sem Brønsted-basi vegna þess að það tekur auðveldlega við róteindum og sem Lewis-basi vegna þess að það hefur rafeindapar sem það getur gefið. Brønsted-basi: NH3 + H3O+ ⟶ NH4+ + H2O. Lewis-basi: 2NH3 + Ag+ ⟶ [H3N-Ag-NH3]+.

$$NH_3 + H_3O^+ \rightarrow NH_4^+ + H_2O$$

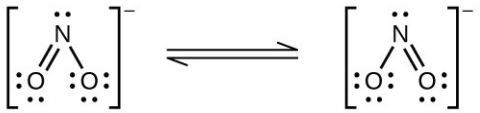
$$2NH_3 + Ag^+ \rightarrow [H_3N - Ag - NH_3]^+$$

63. (a) NO_2:



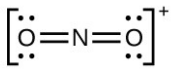
Köfnunarefni er sp²-svigrúmablandað. Sameindin hefur bogna lögun með O-N-O tengihorn um það bil 120°. (b) NO_2^-:

NO_2^-:



Köfnunarefni er sp²-svigrúmablandað. Sameindin hefur bogna lögun með O-N-O tengihorn aðeins minna en 120°. (c) NO_2^+:

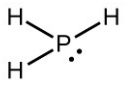
NO_2^+:



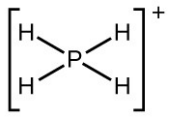
Köfnunarefni er sp-svigrúmablandað. Sameindin hefur línulega lögun með O-N-O tengihornið 180°.

65. Köfnunarefni getur ekki myndað NF_5-sameind vegna þess að það hefur ekki d-svigrúm til að tengjast tveimur flúoratómum til viðbótar.

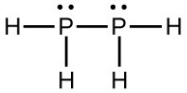
67. (a)



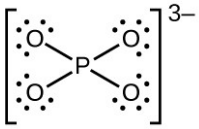
(b)



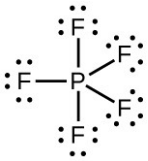
(c)



(d)



(e)

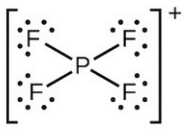


69. (a) $P_4(s) + 4Al(s) \rightarrow 4AlP(s)$; (b) $P_4(s) + 12Na(s) \rightarrow 4Na_3P(s)$; (c) $P_4(s) + 10F_2(g) \rightarrow 4PF_5(l)$; (d) $P_4(s) + 6Cl_2(g) \rightarrow 4PCl_3(l)$ or $P_4(s) + 10Cl_2(g) \rightarrow 4PCl_5(l)$; (e) $P_4(s) + 3O_2(g) \rightarrow P_4O_6(s)$ or $P_4(s) + 5O_2(g) \rightarrow P_4O_{10}(s)$; (f) $P_4O_6(s) + 2O_2(g) \rightarrow P_4O_{10}(s)$

71. 291 mL

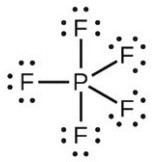
73. 28 tonn

75. (a)



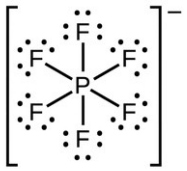
Fjórflötungslaga

(b)



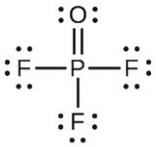
Þríhyrnd tvípýramídi

(c)



Áttflötungslaga

(d)



Fjórflötungslaga

77. (a) P = +3; (b) P = +5; (c) P = +3; (d) P = +5; (e) P = −3; (f) P = +5

79. FrO_2

81. (a) $2Zn(s)+O_2(g) \rightarrow 2ZnO(s)$; (b) $ZnCO_3(s) \rightarrow ZnO(s)+CO_2(g)$; (c) $ZnCO_3(s)+2CH_3COOH(aq) \rightarrow Zn(CH_3COO)_2(aq)+CO_2(g)+H_2O(l)$; (d) $Zn(s)+2HBr(aq) \rightarrow ZnBr_2(aq)+H_2(g)$

83.

$$Al(OH)_3(s)+3H^+(aq) \rightarrow Al^{3+}+3H_2O(l);\ Al(OH)_3(s)+OH^- \rightarrow [Al(OH)_4]^-(aq)$$

85. (a) $Na_2O(s)+H_2O(l) \rightarrow 2NaOH(aq)$; (b) $Cs_2CO_3(s)+2HF(aq) \rightarrow 2CsF(aq)+CO_2(g)+H_2O(l)$; (c) $Al_2O_3(s)+6HClO_4(aq) \rightarrow 2Al(ClO_4)_3(aq)+3H_2O(l)$; (d) $Na_2CO_3(aq)+Ba(NO_3)_2(aq) \rightarrow 2NaNO_3(aq)+BaCO_3(s)$; (e) $TiCl_4(l)+4Na(s) \rightarrow Ti(s)+4NaCl(s)$

87. $HClO_4$ er sterkari sýran vegna þess að í röð súrefnissýra með svipaðar formúlur verður aðdráttur miðatómsins að rafeindum súrefnisins sterkari eftir því sem rafneikvæðni miðatómsins eykst. Sterkari aðdráttur að rafeindum súrefnisins leiðir til þess að súrefnið dregur rafeindirnar í O-H tenginu sterkar til sín, þannig að vetnið losnar auðveldar. Því veikara sem þetta tengi er, því sterkari er sýran.

89. Þar sem H_2SO_4 og H_2SeO_4 eru báðar súrefnissýrur og miðatóm þeirra hafa sömu oxunartölu, ræðst sýrustyrkurinn af hlutfallslegri rafneikvæðni miðatómsins. Þar sem brennisteinn er rafneikvæðari en selen er H_2SO_4 sterkari sýran.

91. SO_2, sp^2, +4; SO_3, sp^2, +6; H_2SO_4, sp^3, +6

93. SF_6: S = 6+; SO_2F_2: S = 6+; KHS: S = 2−

95. Brennisteinn getur aðeins myndað tvítengi við háan hita, það er við verulega innvermin skilyrði, en það á ekki við um súrefni.

97. Mörg svör eru möguleg, þar á meðal: og

$$Cu(s) + 2H_2SO_4(l) \rightarrow CuSO_4(aq) + SO_2(g) + 2H_2O(l)$$

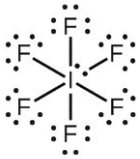
$$C(s) + 2H_2SO_4(l) \rightarrow CO_2(g) + 2SO_2(g) + 2H_2O(l)$$

99. 5.1×10^4 g

101. $SnCl_4$ er ekki salt vegna þess að það hefur samgild tengi. Salt verður að hafa jónatengi.

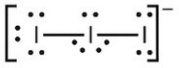
103. Í súrefnissýrum með svipaðar formúlur eykst sýrustyrkurinn eftir því sem rafneikvæðni miðatómsins eykst. $HClO_3$ er sterkari en $HBrO_3$; Cl er rafneikvæðara en Br.

105. (a)



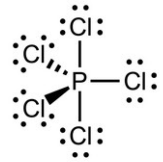
ferningspíramídi

(b)



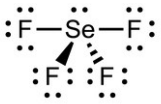
Línuleg

(c)



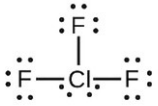
Þríhyrnd tvípýramídalögun

(d)



Ruggustóll

(e)



T-laga

107. (a) brómþríflúoríð; (b) natríumbrómat; (c) fosfórpentabrómíð; (d) natríumperklórat; (e) kalíumhýpóklórít

109. (a) I: +7; (b) I: +7; (c) Cl: +4; (d) I: +3; Cl: −1; (e) F: 0

111. (a) sp^3d-svigrúmablandað; (b) sp^3d^2-svigrúmablandað; (c) sp^3-svigrúmablandað; (d) sp^3-svigrúmablandað; (e) sp^3d^2-svigrúmablandað

113. (a) óskautað; (b) óskautað; (c) skautað; (d) óskautað; (e) skautað

115.
Reynsluformúlan er XeF_6 og stilltu efnajöfnurnar eru: $Xe(g) + 3F_2(g) \rightarrow \Delta\ XeF_6(s)$;

$$Xe(g) + 3F_2(g) \xrightarrow{\Delta} XeF_6(s)$$

$XeF_6(s) + 3H_2(g) \longrightarrow 6HF(g) + Xe(g)$ $\quad XeF_6(s) + 3H_2(g) \longrightarrow 6HF(g) + Xe(g)$

Kafli 19

1. (a) Sc: $[Ar]4s^2\ 3d^1$; (b) Ti: $[Ar]4s^2\ 3d^2$; (c) Cr: $[Ar]4s^1\ 3d^5$; (d) Fe: $[Ar]4s^2\ 3d^6$; (e) Ru: $[Kr]5s^2\ 4d^6$

3. (a) La: $[Xe]6s^2\ 5d^1$, La^{3+}: [Xe]; (b) Sm: $[Xe]6s^2\ 4f^6$, Sm^{3+}: $[Xe]4f^5$; (c) Lu: $[Xe]6s^2\ 4f^{14}\ 5d^1$, Lu^{3+}: $[Xe]4f^{14}$

5. Al er notað vegna þess að það er sterkasti afoxarinn og eini valkosturinn á listanum sem getur veitt nægilegan drifkraft til að breyta La(III) í La.

7. Mo

9. $CaSiO_3$-gjallið hefur minni eðlismassa en bráðna járnið og því er auðvelt að aðskilja það. Fljótandi gjalllagið myndar einnig hindrun sem kemur í veg fyrir að bráðna járnið komist í snertingu við O_2, sem myndi oxa Fe aftur í Fe_2O_3.

11. 2.57%

13. 0.167 V

15. *$E^o = -0{,}6$ V. E^o er neikvætt, þannig að þessi afoxun er ekki sjálfgeng. $E^o = +1{,}1$ V.*

17. (a) $Fe(s) + 2\,H_3O^+(aq) + {SO_4}^{2-}(aq) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + {SO_4}^{2-}(aq) + H_2(g) + 2\,H_2O(l)$; (b) $FeCl_3(aq) + 3Na^+(aq) + 3OH^-(aq) \rightarrow Fe(OH)_3(s) + 3Na^+(aq) + 3Cl^+(aq)$; (c) $Mn(OH)_2(s) + 2\,H_3O^+(aq) + 2Br^-(aq) \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 2Br^-(aq) + 4\,H_2O(l)$; (d) $4Cr(s) + 3\,O_2(g) \rightarrow 2\,Cr_2O_3(s)$; (e) $Mn_2O_3(s) + 6\,H_3O^+(aq) + 6Cl^-(aq) \rightarrow 2\,MnCl_3(s) + 9\,H_2O(l)$; (f) $Ti(s) + x\,s\,F_2(g) \rightarrow TiF_4(g)$

19. (a) (b) (c) Í súrri lausn á bilinu pH 2 til pH 6 myndast tegund sem er í jafnvægi við díkrómatjónina. Hvarfið er. Við önnur súr pH-gildi er hvarfið. (d) (e) (f)

$$Cr_2(SO_4)_3(aq) + 2Zn(s) + 2H_3O^+(aq) \rightarrow 2Zn^{2+}(aq) + H_2(g) + 2H_2O(l) + 2Cr^{2+}(aq) + 3{SO_4}^{2-}(aq);$$

$$4TiCl_3(s) + {CrO_4}^{2-}(aq) + 8H^+(aq) \rightarrow 4Ti^{4+}(aq) + Cr(s) + 4H_2O(l) + 12Cl^-(aq);$$

$${CrO_4}^{2-}$$

$${HCrO_4}^-,$$

$$2{HCrO_4}^-(aq) \rightarrow {Cr_2O_7}^{2-}(aq) + H_2O(l).$$

$$3Cr^{2+}(aq) + {CrO_4}^{2-}(aq) + 8H_3O^+(aq) \rightarrow 4Cr^{3+}(aq) + 12H_2O(l);$$

$$8CrO_3(s) + 9Mn(s) \xrightarrow{\Delta} 4Cr_2O_3(s) + 3Mn_3O_4(s);$$

$$CrO(s) + 2H_3O^+(aq) + 2{NO_3}^-(aq) \rightarrow Cr^{2+}(aq) + 2{NO_3}^-(aq) + 3H_2O(l);$$

$$CrCl_3(s) + 3NaOH(aq) \rightarrow Cr(OH)_3(s) + 3Na^+(aq) + 3Cl^-(aq)$$

21. (a) $3Fe(s)+4H_2O(g) \rightarrow Fe_3O_4(s)+4H_2(g)$; (b)

$3NaOH(aq)+Fe(NO_3)_3(aq) \xrightarrow{H_2O} Fe(OH)_3(s)+3Na^+(aq)+3NO_3^-(aq)$; (c)

$MnO^{4-}+5Fe^{2+}+8H^+ \rightarrow Mn^{2+}+5Fe_3+4H_2O$; (d)

$Fe(s)+2H_3O^+(aq)+SO_4^{2-}(aq) \rightarrow Fe^{2+}(aq)+SO_4^{2-}(aq)+H_2(g)+2H_2O(l)$; (e)

$4Fe^{2+}(aq)+O_2(g)+4HNO_3(aq) \rightarrow 4Fe^{3+}(aq)+2H_2O(l)+4NO_3^-(aq)$; (f)

$FeCO_3(s)+2HClO_4(aq) \rightarrow Fe(ClO_4)_2(aq)+H_2O(l)+CO_2(g)$; (g)

$3Fe(s)+2O_2(g) \xrightarrow{\Delta} Fe_3O_4(s)$

23.

As CN^- is added,

$Ag^+(aq)+CN^-(aq) \rightarrow AgCN(s)$

As more CN^- is added,

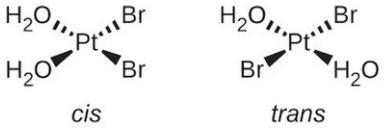
$Ag^+(aq) + 2CN^-(aq) \longrightarrow [Ag(CN)_2]^-(aq)$

$AgCN(s) + CN^-(aq) \longrightarrow [Ag(CN)_2]^-(aq)$

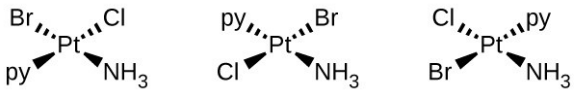
25. (a) Sc^{3+}; (b) Ti^{4+}; (c) V^{5+}; (d) Cr^{6+}; (e) Mn^{4+}; (f) Fe^{2+} og Fe^{3+}; (g) Co^{2+} og Co^{3+}; (h) Ni^{2+}; (i) Cu^+

27. (a) 4, $[Zn(OH)_4]^{2-}$; (b) 6, $[Pd(CN)_6]^{2-}$; (c) 2, $[AuCl_2]^-$; (d) 4, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$; (e) 6, $K[Cr(NH_3)_2Cl_4]$; (f) 6, $[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$; (g) 6, $[Co(en)_2Br_2]NO_3$

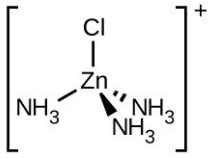
29. (a) $[Pt(H_2O)_2Br_2]$:



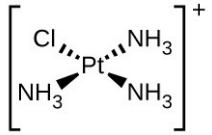
(b) $[Pt(NH_3)(py)(Cl)(Br)]$:



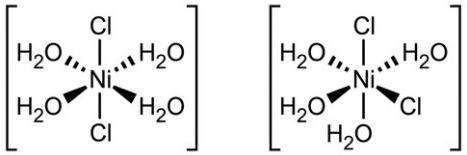
(c) $[Zn(NH_3)_3Cl]^+$:



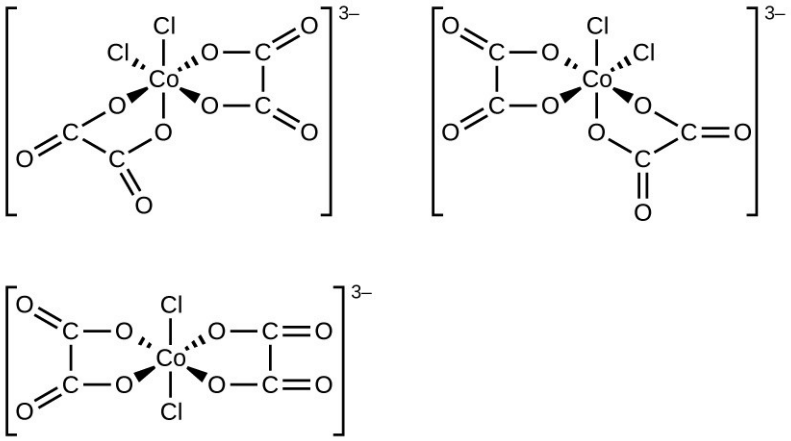
(d) $[Pt(NH_3)_3Cl]^+$:



(e) $[Ni(H_2O)_4Cl_2]$:



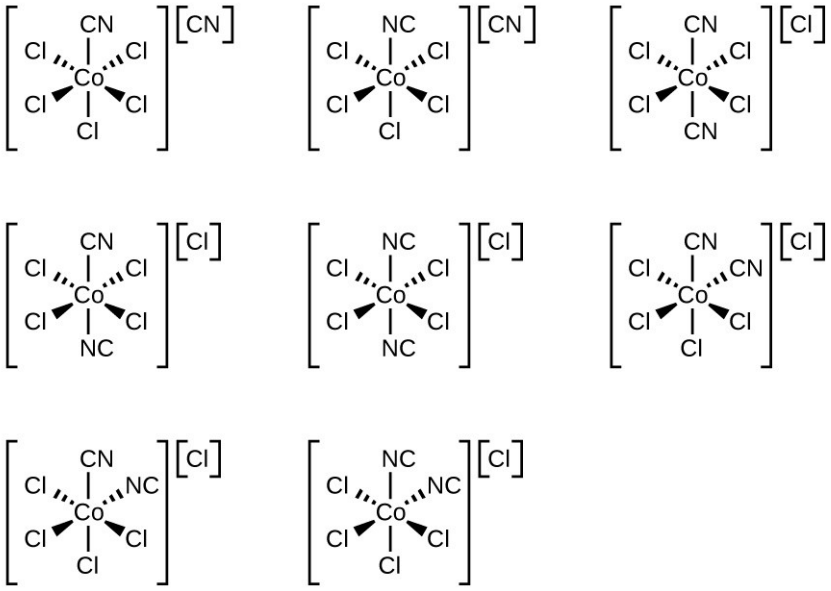
(f) $[Co(C_2O_4)_2Cl_2]^{3-}$:



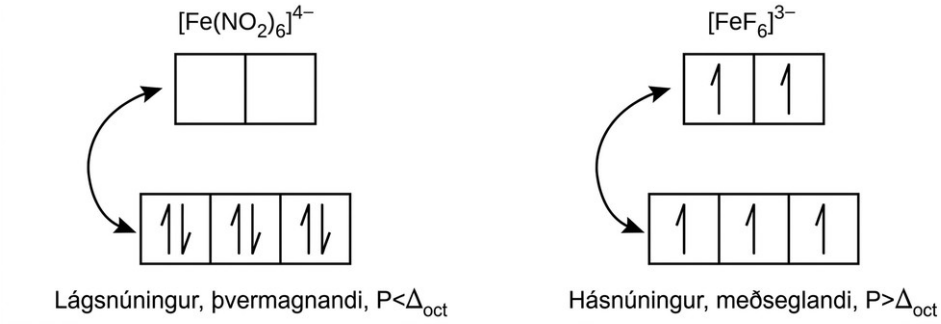
31. (a) þríkarbónatokóbaltat(III) jón; (b) tetraammínkopar(II) jón; (c) tetraammíndíbrómókóbalt(III)súlfat; (d) tetraammínplatínu(II)tetraklóróplatinat(II); (e) tris(etýlendíamín)króm(III)nítrat; (f) díammíndíbrómópalladíum(II); (g) kalíumpentaklórókúprat(II); (h) díammíndíklórósink(II)

33. (a) engir; (b) engir; (c) Cl-bindlarnir tveir geta verið cis eða trans. Þegar þeir eru cis er einnig til spegilhverfa.

35.



37.



39. $[Co(H_2O)_6]Cl_2$ með þremur ópöruðum rafeindum.

41. (a) 4; (b) 2; (c) 1; (d) 5; (e) 0

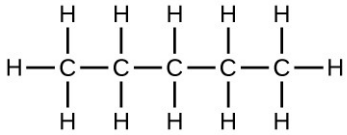
43. (a) $[Fe(CN)_6]^{4-}$; (b) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$; (c) $[Mn(CN)_6]^{4-}$

45. Fléttan hefur engar óparaðar rafeindir. Hún hefur engar rúmhverfur, en spegilmyndin er ekki sköranleg, þannig að hún hefur spegilhverfu.

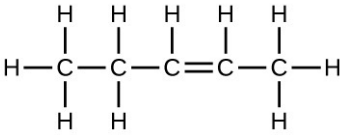
47. Nei. Au^+ hefur fullskipað 5d-undirhvolf.

Kafli 20

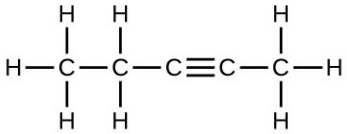
1. Til eru nokkur möguleg svör; eitt er: (a) C_5H_{12}



(b) C_5H_{10}



(c) C_5H_8

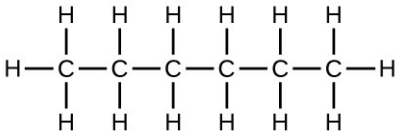


3. Bæði efnahvörfin leiða til þess að bróm fellur inn í byggingu myndefnisins. Munurinn felst í því hvernig það gerist. Í mettaða kolvetninu rofnar fyrirliggjandi C-H tengi og þá getur myndast tengi milli C og Br. Í ómettaða kolvetninu er eina tengið sem rofnar í kolvetninu π-tengið; rafeindir þess geta nýst til að mynda tengi við annað brómatómið í Br2. Rafeindirnar úr Br-Br tenginu mynda hitt C-Br tengið á hinu kolefninu sem var hluti af π-tenginu í upphaflega ómettaða kolvetninu.

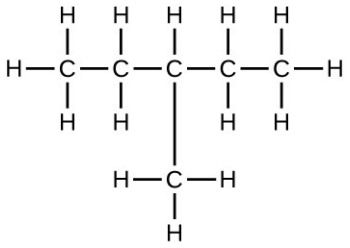
5. Ógreindir alkanar hafa frjálsan snúning um C-C tengin, þannig að allar stefnur skiptihópanna um þessi tengi eru jafngildar og hægt er að breyta þeim með snúningi. Í ógreindum alkenum veldur skortur á snúningi um C=C tengið fastri, óbreytanlegri stefnu skiptihópanna, sem gerir mismunandi hverfur mögulegar. Þar sem þessi hugtök varða fyrirbæri á sameindastigi, tekur þessi skýring til hins smásæja sviðs.C = C

7. Þau eru sama efnasambandið vegna þess að hvort um sig er mettað kolvetni með ógreinda keðju sex kolefnisatóma.

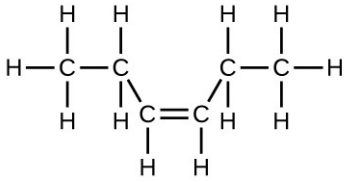
9. (a) C_6H_{14}



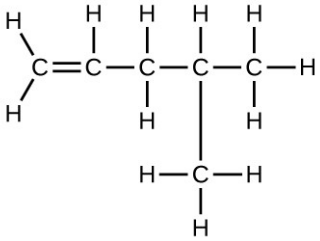
(b) C_6H_{14}



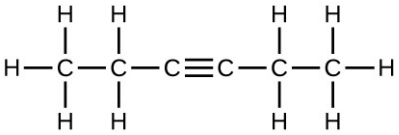
(c) C_6H_{12}



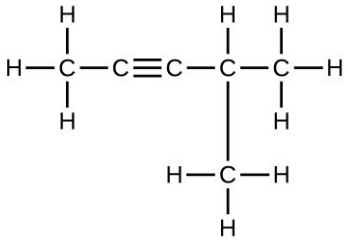
(d) C_6H_{12}



(e) C_6H_{10}

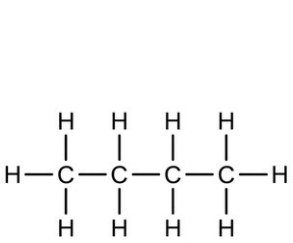


(f) C_6H_{10}

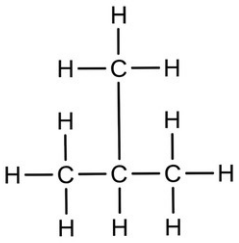


11. (a) 2,2-díbrómbútan; (b) 2-klóró-2-metýlprópan; (c) 2-metýlbútan; (d) 1-bútýn; (e) 4-flúoró-4-metýl-1-oktýn; (f) trans-1-klóróprópen; (g) 4-metýl-1-penten

13.

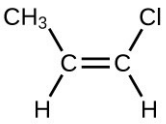


n-bútan

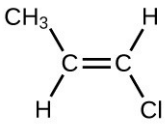


2-metýlprópan

15.

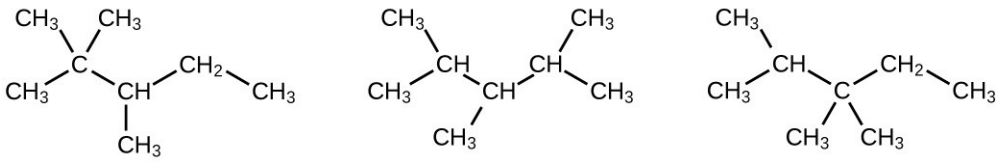


cis-

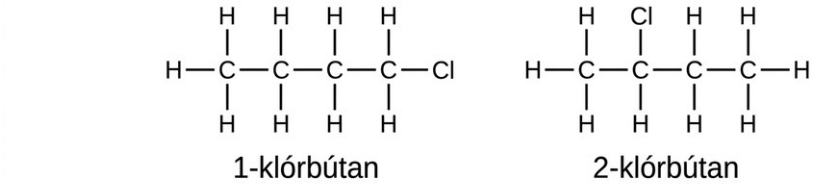


trans-

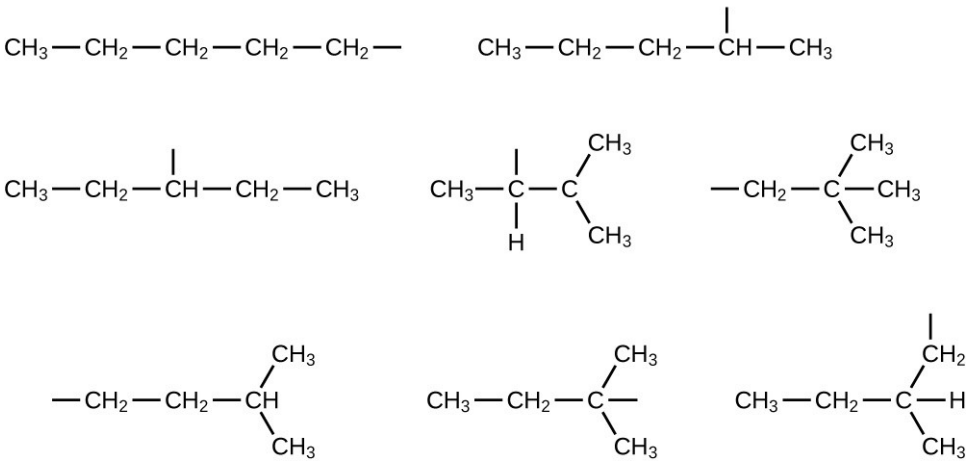
17. (a) 2,2,4-trímetýlpentan; (b) 2,2,3-trímetýlpentan, 2,3,4-trímetýlpentan og 2,3,3-trímetýlpentan:



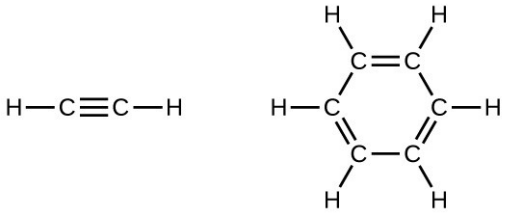
19.



21. Hér á eftir eru kolefnisgrindin og viðeigandi fjöldi vetnisatóma sýnd í þjöppuðu formi:

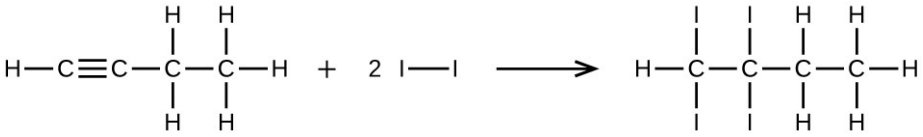


23.



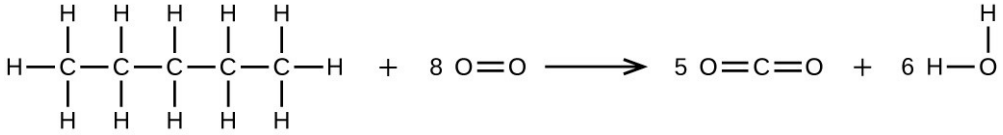
Í asetýleni nýtir tengingin sp-blandsvigrúm á kolefnisatómum og s-svigrúm á vetnisatómum.
Í benseni eru kolefnisatómin sp^2-svigrúmablönduð.

25. (a) $CH \equiv CCH_2CH_3 + 2\,I_2 \rightarrow CHI_2CI_2CH_2CH_3$



(b)

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3 + 8\,O_2 \rightarrow 5\,CO_2 + 6H_2O$$



27. 74.5 g

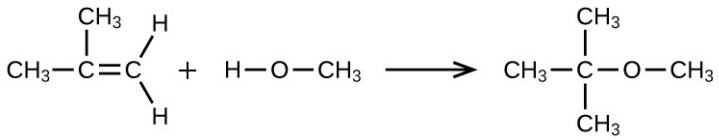
29. 9.328×10^2 kg

31. (a) etýlalkóhól, etanól: CH_3CH_2OH; (b) metýlalkóhól, metanól: CH_3OH; (c) etýlenglýkól, etandíól: $HOCH_2CH_2OH$; (d) ísóprópýlalkóhól, 2-própanól: $CH_3CH(OH)CH_3$; (e) glýserín, 1,2,3-tríhýdroxýprópan: $HOCH_2CH(OH)CH_2OH$

33. (a) 1-etoxýbútan, bútýletýleter; (b) 1-etoxýprópan, etýlprópýleter; (c) 1-metoxýprópan, metýlprópýleter

35. $HOCH_2CH_2OH$, tveir alkóhólhópar; CH_3OCH_2OH, eter- og alkóhólhópar

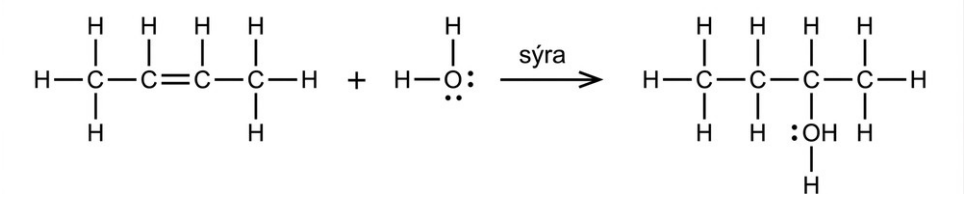
37. (a)



(b) 4.593×10^2 L

39. (a)

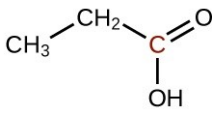
$$CH_3CH=CHCH_3 + H_2O \rightarrow CH_3CH_2CH(OH)CH_3$$



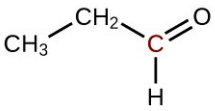
(b) $CH_3CH_2OH \rightarrow CH_2=CH_2+H_2O$



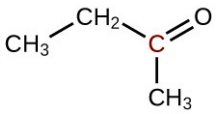
41. (a)



(b)



(c)

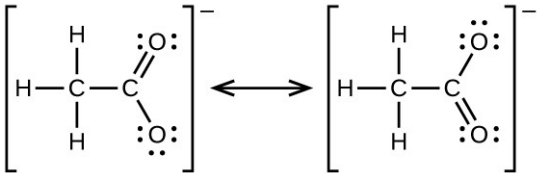


43. Ketón inniheldur hóp sem er tengdur tveimur öðrum kolefnisatómum. Því þarf að lágmarki þrjú kolefnisatóm.

45. Þar sem bæði efnin eru karboxýlsýrur innihalda þau bæði –COOH virknihópinn og hafa einkennandi eiginleika hans. Munurinn er sá að kolvetniskeðjan í mettaðri fitusýru inniheldur engin tví- eða þrítengi, en kolvetniskeðjan í ómettaðri fitusýru inniheldur eitt eða fleiri fjöltengi.

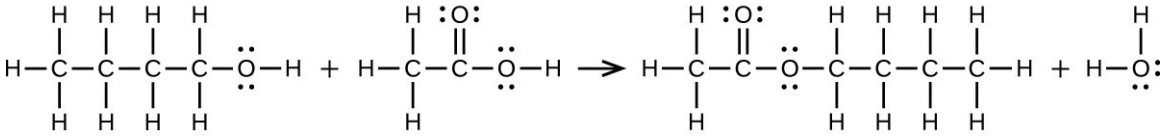
47. (a) $CH_3CH(OH)CH_3$: öll kolefnisatómin eru fjórflötungsleg. (b) CH_3COCH_3: endakolefnisatómin eru fjórflötungsleg og miðkolefnið er þríhyrnd flöt. (c) CH_3OCH_3: öll atómin eru fjórflötungsleg. (d) CH_3COOH: metýlkolefnið er fjórflötungslegt og sýrukolefnið er þríhyrnt flatt. (e) $CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)CH=CH_2$: öll kolefnisatómin eru fjórflötungsleg nema tvö ystu kolefnisatómin hægra megin, sem eru þríhyrnd flöt.
CH_3COCH_3:

49.



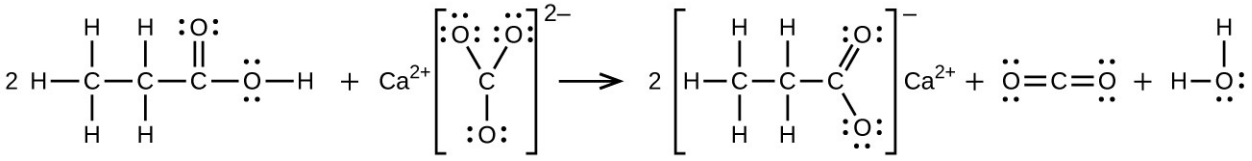
51. (a)

$$CH_3CH_2CH_2CH_2OH + CH_3C(O)OH \rightarrow CH_3C(O)OCH_2CH_2CH_2CH_3 + H_2O:$$

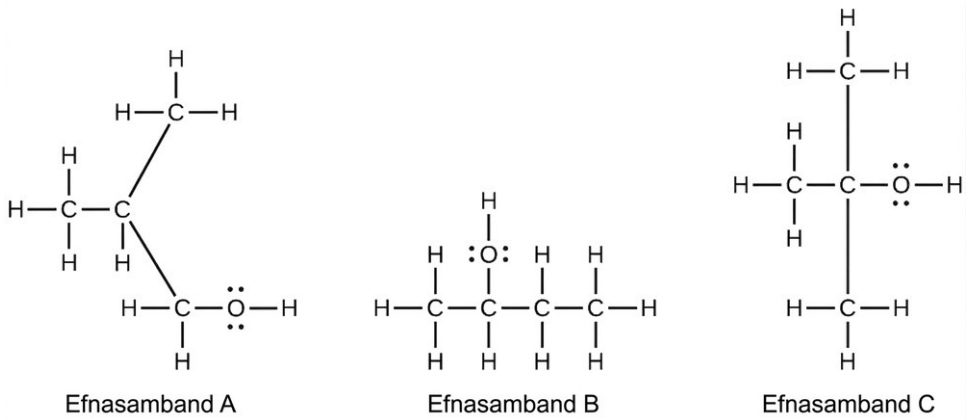


(b)

$$2\,CH_3CH_2COOH + CaCO_3 \rightarrow (CH_3CH_2COO)_2Ca + CO_2 + H_2O:$$

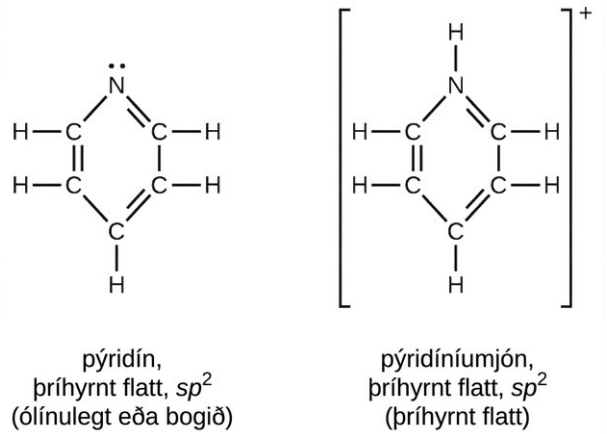


53.

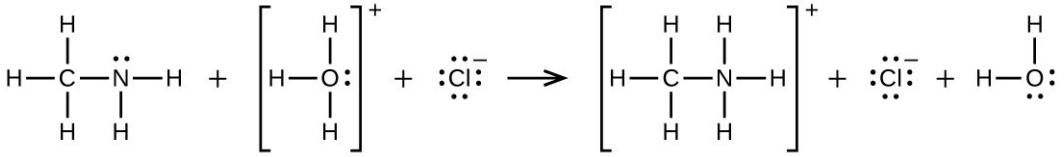


55. Trímetýlamín: þríhyrningspýramídalaga, sp^3; trímetýlammoníumjón: fjórflötungsleg, sp^3

57.



59.



61. $CH_3\underline{C}H = \underline{C}HCH_3(sp^2) + Cl \rightarrow CH_3\underline{C}H(Cl)H(Cl)CH_3(sp^3)$; $2\underline{C}_6H_6(sp^2) + 15O_2 \rightarrow 12\underline{C}O_2(sp) + 6H_2O$

63. Kolefnið í CO_3^{2-}, sem er upphaflega sp^2-svigrúmablandað, breytir svigrúmablöndun sinni í sp í CO_2.

Kafli 21

1. (a) natríum-24; (b) ál-29; (c) krypton-73; (d) iridíum-194

3. (a) $^{34}_{14}\mathrm{Si}$; (b) $^{36}_{15}\mathrm{P}$; (c) $^{57}_{25}\mathrm{Mn}$; (d) $^{121}_{56}\mathrm{Ba}$

5. (a) $^{45}_{25}\mathrm{Mn}^{+1}$; (b) $^{69}_{45}\mathrm{Rh}^{+2}$; (c) $^{142}_{53}\mathrm{I}^{-1}$; (d) $^{243}_{97}\mathrm{Bk}$

7. Kjarnahvörf breyta venjulega einni tegund kjarna í aðra, en efnabreytingar endurraða atómum. Kjarnahvörf fela í sér mun meiri orku en efnahvörf og hafa mælanlegar massabreytingar.

9. (a), (b), (c), (d) og (e)

11. (a) Kjarneind er hvaða eind sem er í atómkjarna og getur því átt við róteindir og nifteindir. (b) α-eind er ein afurð náttúrulegrar geislavirkni og er kjarni helíumatóms. (c) β-eind er afurð náttúrulegrar geislavirkni og er rafeind á miklum hraða. (d) Jáeind er eind með sama massa og rafeind en með jákvæða hleðslu. (e) Gammageislar eru rafsegulgeislun með mikla orku og stutta bylgjulengd. (f) Kjarntegund er hugtak sem notað er þegar vísað er til einnar tegundar kjarna. (g) Massatala er summa fjölda róteinda og nifteinda í frumefni. (h) Sætistala er fjöldi róteinda í kjarna frumefnis.

13. (a) $^{27}_{13}\mathrm{Al} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{30}_{15}\mathrm{P} + {}^{1}_{0}\mathrm{n}$; (b) $^{239}_{94}\mathrm{Pu} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{242}_{96}\mathrm{Cm} + {}^{1}_{0}\mathrm{n}$; (c) $^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{17}_{8}\mathrm{O} + {}^{1}_{1}\mathrm{H}$; (d)

$$^{235}_{92}\mathrm{U} \rightarrow {}^{96}_{37}\mathrm{Rb} + {}^{135}_{55}\mathrm{Cs} + 4\,{}^{1}_{0}\mathrm{n}$$

15. (a) $^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{17}_{8}\mathrm{O} + {}^{1}_{1}\mathrm{H}$; (b) $^{14}_{7}\mathrm{C} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow {}^{14}_{6}\mathrm{C} + {}^{1}_{1}\mathrm{H}$; (c) $^{232}_{90}\mathrm{Th} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow {}^{233}_{90}\mathrm{Th}$; (d) $^{238}_{92}\mathrm{U} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{239}_{92}\mathrm{U} + {}^{1}_{1}\mathrm{H}$

17. (a) 148,8 MeV á hvert atóm; (b) 7,808 MeV/kjarneind

19. Geislavirkt frumefni getur gefið frá sér α-eindir (helíumkjarna), β-eindir (rafeindir), β^{+}-eindir (jáeindir) og nifteindir, sem allt eru eindir. Einnig getur það gefið frá sér γ-geisla.

21. (a) umbreyting nifteindar í róteind: $^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{1}_{1}\mathrm{p} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e}$. (b) umbreyting róteindar í nifteind; jáeindin hefur sama massa og rafeind og sömu stærð jákvæðrar hleðslu og rafeindin hefur af neikvæðri hleðslu. Þegar hlutfall n:p í kjarna er of lágt breytist róteind í nifteind með losun jáeindar: $^{1}_{1}\mathrm{p} \longrightarrow {}^{1}_{0}\mathrm{n} + {}^{0}_{+1}\mathrm{e}$. (c) Í róteindaríkum kjarna getur innri rafeind atómsins frásogast. Í einföldustu mynd breytir þetta róteind í nifteind: $^{1}_{1}\mathrm{p} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e} \longrightarrow {}^{1}_{0}\mathrm{n}$.

$$^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow {}^{1}_{1}\mathrm{p} + {}^{0}_{+1}\mathrm{e};$$

$$^{1}_{1}\mathrm{p} \rightarrow {}^{1}_{0}\mathrm{n} + {}^{0}_{+1}\mathrm{e};$$

$$^{1}_{1}\mathrm{p} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e} \rightarrow {}^{1}_{0}\mathrm{p}$$

23. Rafeindin sem dregin var inn í kjarnann var líklegast í 1s-svigrúminu. Þegar rafeind fellur úr hærra orkuþrepi til að koma í hennar stað losnar orkumunurinn milli orkuþrepanna tveggja sem röntgengeisli.

25. Mangan-51 er líklegast til að hrörna með útgeislun jáeindar. Hlutfall n:p fyrir Cr-53 er 29/24 = 1,21; fyrir Mn-51 er það 26/25 = 1,04; fyrir Fe-59 er það 33/26 = 1,27. Jáeindahrörnun á sér stað þegar hlutfall n:p er lágt. Mn-51 hefur lægsta n:p hlutfallið og er því líklegast til að hrörna með útgeislun jáeindar. Auk þess er $^{53}_{24}$Cr stöðug samsæta og $^{59}_{26}$Fe hrörnar með β-útgeislun.

$$\frac{29}{24}$$

$$\frac{26}{25}$$

$$\frac{33}{26}$$

$$^{53}_{24}\text{Cr}$$

$$^{59}_{26}\text{Fe}$$

27. (a) útgeislun jáeindar; (b) α-hrörnun; (c) útgeislun jáeindar; (d) β-hrörnun; (e) α-hrörnun

29.

$$^{238}_{92}\text{U} \rightarrow {}^{234}_{90}\text{Th} + {}^{4}_{2}\text{He}\,;\ {}^{234}_{90}\text{Th} \rightarrow {}^{234}_{91}\text{Pa} + {}^{0}_{-1}\text{e}\,;\ {}^{234}_{91}\text{Pa} \rightarrow {}^{234}_{92}\text{U} + {}^{0}_{-1}\text{e}\,;\ {}^{234}_{92}\text{U} \rightarrow {}^{230}_{90}\text{Th} + {}^{4}_{2}\text{He}$$
$$^{230}_{90}\text{Th} \rightarrow {}^{226}_{88}\text{Ra} + {}^{4}_{2}\text{He}\ {}^{226}_{88}\text{Ra} \rightarrow {}^{222}_{86}\text{Rn} + {}^{4}_{2}\text{He}\,;\ {}^{222}_{86}\text{Rn} \rightarrow {}^{218}_{84}\text{Po} + {}^{4}_{2}\text{He}$$

31. Helmingunartími er sá tími sem það tekur helming atómanna í sýni að hrörna. Dæmi (svör geta verið breytileg): Fyrir C-14 er helmingunartíminn 5770 ár. 10 g sýni af C-14 myndi innihalda 5 g af C-14 eftir 5770 ár. 0,20 g sýni af C-14 myndi innihalda 0,10 g eftir 5770 ár.

33. $\left(\frac{1}{2}\right)^{0.04} = 0.973$ or 97.3%

35. 2×10^3 y

37. 0.12 h^{-1}

39. (a) 3,8 milljarðar ára; (b) Bergið væri yngra en aldurinn sem reiknaður var í lið (a). Ef Sr var upphaflega í berginu, myndi magnið sem myndaðist við geislavirka hrörnun jafngilda núverandi magni að frádregnu upphaflega magninu. Þar sem þetta magn væri minna en magnið sem notað var til að reikna aldur bergsins og aldurinn er í réttu hlutfalli við magn Sr, væri bergið yngra.

41. *c = 0; Þetta sýnir að ekkert Pu-239 gæti verið eftir frá myndun jarðar. Þar af leiðandi gæti plútóníumið sem nú er til staðar ekki hafa myndast með úraninu.*

43. 17,5 MeV

45. (a) $^{212}_{83}\mathrm{Bi} \rightarrow {}^{212}_{84}\mathrm{Po} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e}$; (b) $^{8}_{5}\mathrm{B} \rightarrow {}^{8}_{4}\mathrm{Be} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e}$; (c) $^{238}_{92}\mathrm{U} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow {}^{239}_{93}\mathrm{Np} + {}^{0}_{-1}\mathrm{Np}$, $^{239}_{93}\mathrm{Np} \rightarrow {}^{239}_{94}\mathrm{Pu} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e}$; (d) $^{90}_{38}\mathrm{Sr} \rightarrow {}^{90}_{39}\mathrm{Y} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e}$

47. (a) $^{241}_{95}\mathrm{Am} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{244}_{97}\mathrm{Bk} + {}^{1}_{0}\mathrm{n}$; (b) $^{239}_{94}\mathrm{Pu} + 15\,{}^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow {}^{254}_{100}\mathrm{Fm} + 6\,{}^{0}_{-1}\mathrm{e}$; (c) $^{250}_{98}\mathrm{Cf} + {}^{11}_{5}\mathrm{B} \rightarrow {}^{257}_{103}\mathrm{Lr} + 4\,{}^{1}_{0}\mathrm{n}$; (d)

$$^{249}_{98}\mathrm{Cf} + {}^{15}_{7}\mathrm{N} \rightarrow {}^{260}_{105}\mathrm{Db} + 4\,{}^{1}_{0}\mathrm{n}$$

49. Tveir kjarnar verða að rekast á til að samruni eigi sér stað. Hátt hitastig er nauðsynlegt til að gefa kjörnunum næga hreyfiorku til að yfirstíga mjög sterka fráhrindingu sem stafar af jákvæðum hleðslum þeirra.

51. Kjarnaofn samanstendur af eftirfarandi:

1. Kjarnaeldsneyti. Kleyfanleg samsæta verður að vera til staðar í nægilega miklu magni til að viðhalda stýrðri keðjuverkun. Geislavirka samsætan er geymd í rörum sem kallast eldsneytisstangir.
2. Nifteindahemill. Nifteindahemill hægir á nifteindum sem myndast við kjarnahvörf svo að eldsneytið geti gleypt þær og valdið frekari kjarnahvörfum.
3. Kælivökvi. Kælivökvinn flytur varma frá klofnunarhvörfunum til ytri ketils og hverfils þar sem honum er breytt í rafmagn.
4. Stýrikerfi. Stýrikerfið samanstendur af stýristöngum sem komið er fyrir á milli eldsneytisstanga til að gleypa nifteindir. Það er notað til að stilla fjölda nifteinda og halda hraða keðjuverkunarinnar á öruggu stigi.
5. Hlífðar- og innhólfunarkerfi. Hlutverk þessa hluta er að vernda starfsmenn gegn geislun sem stafar af kjarnahvörfunum og að standast þann mikla þrýsting sem hlýst af háhitahvörfum.

53. Klofnun úrans myndar varma sem fluttur er í ytri gufugjafa (ketil). Gufan sem myndast knýr hverfil sem aftur knýr rafal.

55. Ef geislavirkri Ag^{+}- eða Cl^{-}-jón er bætt í lausnina sem inniheldur tilgreint efnahvarf, og tími gefst til jafnvægisstillingar, myndast geislavirkt botnfall sem upphaflega var ógeislavirkt.

57. (a) $^{133}_{53}\mathrm{I} \rightarrow {}^{133}_{54}\mathrm{Xe} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e}$; (b) 37.6 days

59. Hægt er að stöðva alfaeindir með mjög þunnri hlíf en þær hafa mun meiri jónunarmátt en betaeindir, röntgengeislar og gammageislar. Þegar þeim er andað að sér er engin hlífðarhúð sem þekur lungnafrumurnar. Því geta þær skemmt DNA í þessum frumum og valdið krabbameini.

61. (a) 7.64×10^{9} Bq; (b) 2.06×10^{-2} Ci

Atriðaskrá

Tákn

Δoct 19.3 Litrófs- og seguleiginleikar samhæfingarefnasambanda

π* antibonding molecular orbital 8.4 Sameindasvigrúmakenningin

σ s molecular orbital 8.4 Sameindasvigrúmakenningin

sameindasvigrúm 8.4

Sameindasvigrúmakenninginσ_s^*

A

alkul 9.2 Tengsl þrýstings, rúmmáls, efnismagns og hitastigs: Kjörgaslögmálið

réttleiki 1.5 Óvissa, réttleiki og nákvæmni mælinga

sýra 4.2 Flokkun efnahvarfa

acid anhydrides 18.4 Bygging og almennir eiginleikar málmleysingja

sýrujónun 14.1 Brønsted-Lowry sýrur og basar

acid-base indicators 14.7 Sýru-basa-títranir

sýru-basahvarf 4.2 Flokkun efnahvarfa

acid-ionization constant, Ka 14.3 Hlutfallslegur styrkur sýra og basa

súr 14.2 pH og pOH

acids 2.7 Nafnakerfi efna

aktiníðaflokkur 19.1 Útbreiðsla, framleiðsla og eiginleikar hliðarmálma og efnasambanda þeirra

actinides 2.5 Lotukerfið

actinoid series 19.1 Útbreiðsla, framleiðsla og eiginleikar hliðarmálma og efnasambanda þeirra

virkjaður flóki 12.5 Árekstrakenningin

virkjunarorka (E_a) 12.5 Árekstrakenningin

active electrodes 17.2 Galvaníhlöður

activity 11.4 Fjöldaháðir eiginleikar

raunheimt 4.4 Heimtur efnahvarfa

samlagningarhvarf 20.1 Kolvetni

adhesive forces 10.2 Eiginleikar vökva

Alcohols 20.2 Alkóhól og eterar

aldehydes 20.3 Aldehýð, ketón, karboxýlsýrur og estrar

alkali metals 2.5 Lotukerfið

Alkaline batteries 17.5 Rafhlöður og efnarafalar
alkaline earth metals 2.5 Lotukerfið, 18.1 Lotubundnir eiginleikar
Alkanes 20.1 Kolvetni
alkenes 20.1 Kolvetni
alkýlhópur 20.1 Kolvetni
alkynes 20.1 Kolvetni
allótróp 18.1 Lotubundnir eiginleikar
alloys 11.1 Leysingarferlið
alfahrörnun (α-hrörnun) 21.3 Geislavirk hrörnun
Alpha particles 21.2 Kjarnajöfnur
alpha particles (α particles) 2.2 Þróun atómkenningarinnar
Amides 20.4 Amín og amíð
Amines 20.4 Amín og amíð
lögmál Amontons 9.2 Tengsl þrýstings, rúmmáls, efnismagns og hitastigs: Kjörgaslögmálið
myndlaust efni 18.3 Bygging og almennir eiginleikar hálfmálma
amorphous solids 10.5 Fast ástand efnis
tvísækinn 11.5 Kvoður
amfíprótónskur 14.1 Brønsted-Lowry sýrur og basar
amfóter 14.1 Brønsted-Lowry sýrur og basar
sveifluvídd 6.1 Rafsegulorka
greiniefni 4.5 Megindleg efnagreining
anjón 2.3 Atómbygging og táknmál
forskaut 17.2 Galvaníhlöður
antibonding orbitals 8.4 Sameindasvigrúmakenningin
andefni 21.2 Kjarnajöfnur
vatnslausn 3.3 Mólstyrkur
aromatic hydrocarbons 20.1 Kolvetni
Arrhenius 14.1 Brønsted-Lowry sýrur og basar
jafna Arrheníusar 12.5 Árekstrakenningin
loftþyngd (atm) 9.1 Gasþrýstingur
frumeind 1.2 Hamir og flokkun efnis, 2.1 Fyrstu hugmyndir atómkenningarinnar
atómmassi 2.3 Atómbygging og táknmál
sætistala (Z) 2.3 Atómbygging og táknmál
frumeindasvigrúm 6.3 Þróun skammtafræðinnar
Atwater system 5.2 Varmamælingar

uppbyggingarreglan 6.4 Rafeindabygging atóma (rafeindaskipan)
sjálfjónun 14.1 Brønsted-Lowry sýrur og basar
Autumn 10.1 Millisameindakraftar
meðalhraði 12.1 Hraði efnahvarfa
lögmál Avogadros 9.2 Tengsl þrýstings, rúmmáls, efnismagns og hitastigs: Kjörgaslögmálið
tala Avogadros (N_a) 3.1 Formúlumassi og mólhugtakið
áslæg staða 7.6 Sameindabygging og skautun
B
balanced 4.1 Að rita og stilla efnajöfnur
Balmer 6.1 Rafsegulorka
stöðugleikabelti 21.1 Bygging og stöðugleiki kjarna
bar 9.1 Gasþrýstingur
loftvog 9.1 Gasþrýstingur
Bartlett 18.12 Útbreiðsla, framleiðsla og eiginleikar eðalgasa
basi 4.2 Flokkun efnahvarfa
base anhydrides 18.9 Útbreiðsla, framleiðsla og efnasambönd súrefnis
basajónun 14.1 Brønsted-Lowry sýrur og basar
base-ionization constant (Kb) 14.3 Hlutfallslegur styrkur sýra og basa
basískur 14.2 pH og pOH
rafhlaða 17.5 Rafhlöður og efnarafalar
becquerel (Bq) 21.6 Líffræðileg áhrif geislunar
betahrörnun (β-hrörnun) 21.3 Geislavirk hrörnun
Beta particles 21.2 Kjarnajöfnur
vetniskarbónatjón 18.6 Útbreiðsla, framleiðsla og eiginleikar karbónata
Bidentate ligands 19.2 Samhæfingarefnafræði hliðarmálma
tvísameindahvarf 12.6 Hvarfgangar
tvíefnissýra 2.7 Nafnakerfi efna
binary compounds 2.7 Nafnakerfi efna
bindiorka á kjarneind 21.1 Bygging og stöðugleiki kjarna
biofuel 5.3 Vermi
bismút 18.1 Lotubundnir eiginleikar
svarthlutur 6.1 Rafsegulorka
rúmmiðjað teningslaga (BCC) fast efni 10.6 Grindarbyggingar í kristölluðum föstum efnum

rúmmiðjuð teningssella 10.6 Grindarbyggingar í kristölluðum föstum efnum
Bohr 6.1 Rafsegulorka, 6.2 Bohr-líkanið
Bohr's model 6.2 Bohr-líkanið
suðumark 10.3 Fasaskipti
suðumarkshækkun 11.4 Fjöldaháðir eiginleikar
suðumarkshækkunarfasti 11.4 Fjöldaháðir eiginleikar
Boltzmann 16.2 Óreiða
sprengjuvarmamælir 5.2 Varmamælingar
tengjahorn 7.6 Sameindabygging og skautun
tengjatvískautsvægi 7.6 Sameindabygging og skautun
tengjafjarlægð 7.6 Sameindabygging og skautun
tengjalengd 7.2 Samgild tengi
tengistig 8.4 Sameindasvigrúmakenningin
bonding orbitals 8.4 Sameindasvigrúmakenningin
Borates 18.3 Bygging og almennir eiginleikar hálfmálma
Born 6.3 Þróun skammtafræðinnar
Born-Haber hringrás 7.5 Styrkur jóna- og samgildra tengja
Boyle 14.1 Brønsted-Lowry sýrur og basar
lögmál Boyles 9.2 Tengsl þrýstings, rúmmáls, efnismagns og hitastigs: Kjörgaslögmálið
Bragg 10.6 Grindarbyggingar í kristölluðum föstum efnum
Bragg-jafnan 10.6 Grindarbyggingar í kristölluðum föstum efnum
Brønsted-Lowry-sýra 14.1 Brønsted-Lowry sýrur og basar
Brønsted-Lowry-basi 14.1 Brønsted-Lowry sýrur og basar
stuðpúði 14.6 Stuðpúðar
stuðpúðageta 14.6 Stuðpúðar
búretta 4.5 Megindleg efnagreining
C
calories (cal) 5.1 Grunnatriði orku
varmamælir 5.2 Varmamælingar
varmamælingar 5.2 Varmamælingar
hárpípukraftur 10.2 Eiginleikar vökva
carbonates 18.6 Útbreiðsla, framleiðsla og eiginleikar karbónata

karbónýlhópur 20.3 Aldehýð, ketón, karboxýlsýrur og estrar
carboxylic acids 20.3 Aldehýð, ketón, karboxýlsýrur og estrar
Carnot 16.2 Óreiða
catalysts 12.2 Þættir sem hafa áhrif á hvarfhraða
bakskaut 17.2 Galvaníhlöður
cathode ray 2.2 Þróun atómkenningarinnar
bakskautsvörn 17.6 Tæring
cations 2.3 Atómbygging og táknmál
cell notations 17.2 Galvaníhlöður
cell potentials, Ecell 17.3 Rafskautsspennur og íspennur
cell schematics 17.2 Galvaníhlöður
Celsíus (°C) 1.4 Mælingar
miðmálmur 19.2 Samhæfingarefnafræði hliðarmálma
Chadwick 2.2 Þróun atómkenningarinnar, 21.2 Kjarnajöfnur
keðjuverkun 21.4 Kjarnabreytingar og kjarnorka
chalcogens 2.5 Lotukerfið
lögmál Charles 9.2 Tengsl þrýstings, rúmmáls, efnismagns og hitastigs: Kjörgaslögmálið
klóflóki 19.2 Samhæfingarefnafræði hliðarmálma
chelating ligands 19.2 Samhæfingarefnafræði hliðarmálma
efnabreyting 1.3 Eðlis- og efnafræðilegir eiginleikar
efnajafna 4.1 Að rita og stilla efnajöfnur
efnafræðilegur eiginleiki 1.3 Eðlis- og efnafræðilegir eiginleikar
efnafræðileg afoxun 18.2 Útbreiðsla og framleiðsla málma aðalflokka
efnatákn 2.3 Atómbygging og táknmál
efnafræðileg varmafræði 5.3 Vermi
efnafræði 1.1 Efnafræði í samhengi
lyfjameðferð 21.5 Notkun geislasamsætna
klór-alkalíferlið 18.9 Útbreiðsla, framleiðsla og efnasambönd súrefnis
cis-stilling 19.2 Samhæfingarefnafræði hliðarmálma
Clausius 16.2 Óreiða
Clausius-Clapeyron-jafnan 10.3 Fasaskipti
coefficients 4.1 Að rita og stilla efnajöfnur

cohesive forces 10.2 Eiginleikar vökva
colligative properties 11.4 Fjöldaháðir eiginleikar
árekstrakenning 12.5 Árekstrakenningin
colloidal dispersions 11.5 Kvoður
colloids 11.5 Kvoður
color change interval 14.7 Sýru-basa-títranir
brunagreining 4.5 Megindleg efnagreining
combustion reactions 4.2 Flokkun efnahvarfa
heildarjónajafna 4.1 Að rita og stilla efnajöfnur
compounds 1.2 Hamir og flokkun efnis
þjöppunarstuðull (Z) 9.6 Frávik frá kjörgashegðun
sterk 3.3 Mólstyrkur
styrkur 3.3 Mólstyrkur
styrkrafhlaða 17.4 Íspenna, fríorka og jafnvægi
þétting 10.3 Fasaskipti
innhólfunarkerfi 21.4 Kjarnabreytingar og kjarnorka
samfellt litróf 6.1 Rafsegulorka
control rods 21.4 Kjarnabreytingar og kjarnorka
samhæft samgilditengi 15.2 Lewis-sýrur og -basar
coordination compounds 19.1 Útbreiðsla, framleiðsla og eiginleikar hliðarmálma og efnasambanda þeirra, 19.2 Samhæfingarefnafræði hliðarmálma
coordination isomers 19.2 Samhæfingarefnafræði hliðarmálma
samhæfingartala 10.6 Grindarbyggingar í kristölluðum föstum efnum, 19.2 Samhæfingarefnafræði hliðarmálma
fléttuhvolf 19.2 Samhæfingarefnafræði hliðarmálma
core electrons 6.4 Rafeindabygging atóma (rafeindaskipan)
tæring 17.6 Tæring
Cottrell 11.5 Kvoður
covalent bonds 2.6 Jóna- og sameindaefni, 7.2 Samgild tengi
Covalent network solids 10.5 Fast ástand efnis
samgildisgeisli 6.5 Lotubundnar breytingar á eiginleikum frumefna
frumukrepping 11.4 Fjöldaháðir eiginleikar
Crick 10.6 Grindarbyggingar í kristölluðum föstum efnum
markmassi 21.4 Kjarnabreytingar og kjarnorka

krítískur punktur 10.4 Fasarit
crystal field splitting 19.3 Litrófs- og seguleiginleikar samhæfingarefnasambanda
kristalsviðskenning 19.3 Litrófs- og seguleiginleikar samhæfingarefnasambanda
crystalline solids 10.5 Fast ástand efnis
cubic centimeter (cm3) 1.4 Mælingar
teningslaga þéttpökkun (CCP) 10.6 Grindarbyggingar í kristölluðum föstum efnum
rúmmetri (m³) 1.4 Mælingar
Curie 21.2 Kjarnajöfnur
curie (Ci) 21.6 Líffræðileg áhrif geislunar
D
d orbitals 6.3 Þróun skammtafræðinnar
d-block elements 19.1 Útbreiðsla, framleiðsla og eiginleikar hliðarmálma og efnasambanda þeirra
Dalton 1.2 Hamir og flokkun efnis
Dalton (Da) 2.3 Atómbygging og táknmál
atómkenning Daltons 2.1 Fyrstu hugmyndir atómkenningarinnar
lögmál Daltons um hlutþrýstinga 9.3 Efnamagnfræði lofttegunda, gasblandna og efnahvarfa
dótturkjarntegund 21.3 Geislavirk hrörnun
Davisson 6.3 Þróun skammtafræðinnar
Davy 14.1 Brønsted-Lowry sýrur og basar
de Broglie 6.3 Þróun skammtafræðinnar
Debye 11.4 Fjöldaháðir eiginleikar
jafnorkusvigrúm 6.3 Þróun skammtafræðinnar, 8.4 Sameindasvigrúmakenningin
eðlismassi 1.4 Mælingar
fastmyndun úr gasi 10.3 Fasaskipti
diamagnetic 8.4 Sameindasvigrúmakenningin
bylgjubeygja 10.6 Grindarbyggingar í kristölluðum föstum efnum
sveim 9.4 Útflæði og sveim lofttegunda
þynnt 3.3 Mólstyrkur
þynning 3.3 Mólstyrkur
víddagreining 1.6 Stærðfræðileg meðhöndlun mæliniðurstaðna
tvískautsvægi 7.6 Sameindabygging og skautun
tvískauts-tvískautskraftur 10.1 Millisameindakraftar
Diprotic acids 14.5 Fjölróteindasýrur

tvíróteindabasi 14.5 Fjölróteindasýrur
dreififasi 11.5 Kvoður
dreifikraftur 10.1 Millisameindakraftar
dreifimiðill 11.5 Kvoður
disproportionation reactions 18.4 Bygging og almennir eiginleikar málmleysingja
sundrun 11.2 Raflausnir
dissociation constant (Kd) 15.2 Lewis-sýrur og -basar
leyst 3.3 Mólstyrkur
gjafaatóm 19.2 Samhæfingarefnafræði hliðarmálma
tvítengi 7.3 Lewistákn og Lewisbyggingar
Downs-sella 18.2 Útbreiðsla og framleiðsla málma aðalflokka
þurrsella 17.5 Rafhlöður og efnarafalar
kvikt jafnvægi 10.3 Fasaskipti
E
effective nuclear charge, Zeff 6.5 Lotubundnar breytingar á eiginleikum frumefna
útflæði 9.4 Útflæði og sveim lofttegunda
e g orbitals 19.3 Litrófs- og seguleiginleikar samhæfingarefnasambanda
rafskautsspenna (E_X) 17.3 Rafskautsspennur og íspennur
rafgreining 17.7 Rafgreining
electrolytes 11.2 Raflausnir
rafsegulgeislun 6.1 Rafsegulorka
rafsegulróf 6.1 Rafsegulorka
rafeind 2.2 Þróun atómkenningarinnar
rafeindafíkn 6.5 Lotubundnar breytingar á eiginleikum frumefna
rafeindaföngun 21.3 Geislavirk hrörnun
rafeindaskipan 6.4 Rafeindabygging atóma (rafeindaskipan)
electron volts (eV) 21.1 Bygging og stöðugleiki kjarna
rafeindapararúmfræði 7.6 Sameindabygging og skautun
rafneikvæðni 7.2 Samgild tengi
electroplating 17.7 Rafgreining
frumefni 2.1 Fyrstu hugmyndir atómkenningarinnar
frumhvarf 12.6 Hvarfgangar

elements 1.2 Hamir og flokkun efnis
reynsluformúla 2.4 Efnaformúlur
massi reynsluformúlu 3.2 Ákvörðun reynslu- og sameindaformúla
fleytiefni 11.5 Kvoður
fleyti 11.5 Kvoður
enantiomers 19.2 Samhæfingarefnafræði hliðarmálma
lokapunktur 4.5 Megindleg efnagreining
innvermið ferli 5.1 Grunnatriði orku
orka 5.1 Grunnatriði orku
vermi (H) 5.3 Vermi
vermisbreyting (ΔH) 5.3 Vermi
óreiða (S) 16.2 Óreiða
miðbaugsstaða 7.6 Sameindabygging og skautun
efnajafnvægi 13.1 Efnajafnvægi
equilibrium constant, K 13.2 Jafnvægisfastar
jafngildispunktur 4.5 Megindleg efnagreining
esters 20.3 Aldehýð, ketón, karboxýlsýrur og estrar
Ethers 20.2 Alkóhól og eterar
nákvæm tala 1.5 Óvissa, réttleiki og nákvæmni mælinga
umframhvarfefni 4.4 Heimtur efnahvarfa
excited electronic state 6.2 Bohr-líkanið
útvermið ferli 5.1 Grunnatriði orku
expansion work 5.3 Vermi
magnbundinn eiginleiki 1.3 Eðlis- og efnafræðilegir eiginleikar
ytri geislameðferð 21.5 Notkun geislasamsætna
F
f orbitals 6.3 Þróun skammtafræðinnar
f-block elements 19.1 Útbreiðsla, framleiðsla og eiginleikar hliðarmálma og efnasambanda þeirra
flatmiðjað teningslaga (FCC) fast efni 10.6 Grindarbyggingar í kristölluðum föstum efnum
flatmiðjuð teningssella 10.6 Grindarbyggingar í kristölluðum föstum efnum
factor-label method 1.6 Stærðfræðileg meðhöndlun mæliniðurstaðna
Fahrenheit 1.6 Stærðfræðileg meðhöndlun mæliniðurstaðna
fyrsta lögmál varmafræðinnar 5.3 Vermi

fyrsta hliðarmálmaröðin 19.1 Útbreiðsla, framleiðsla og eiginleikar hliðarmálma og efnasambanda þeirra
fissile 21.4 Kjarnabreytingar og kjarnorka
kjarnaklofnun 21.4 Kjarnabreytingar og kjarnorka
fissionable 21.4 Kjarnabreytingar og kjarnorka
formleg hleðsla 7.4 Formlegar hleðslur og vokbyggingar
formation constant (Kf) 15.2 Lewis-sýrur og -basar
formúlumassi 3.1 Formúlumassi og mólhugtakið
fjórða hliðarmálmaröðin 19.1 Útbreiðsla, framleiðsla og eiginleikar hliðarmálma og efnasambanda þeirra
Franklin 10.6 Grindarbyggingar í kristölluðum föstum efnum
Frasch-ferlið 18.10 Útbreiðsla, framleiðsla og eiginleikar brennisteins
free energy change (ΔG) 16.4 Fríorka
free radicals 7.3 Lewistákn og Lewisbyggingar
storknun 10.3 Fasaskipti
frostmark 10.3 Fasaskipti
frostmarkslækkun 11.4 Fjöldaháðir eiginleikar
frostmarkslækkunarfasti 11.4 Fjöldaháðir eiginleikar
frequency 6.1 Rafsegulorka
frequency factor 12.5 Árekstrakenningin
efnarafall 17.5 Rafhlöður og efnarafalar
Fuller Inngangur, 18.4 Bygging og almennir eiginleikar málmleysingja
virknihópur 20.1 Kolvetni
fundamental unit of charge (e) 2.3 Atómbygging og táknmál
kjarnasamruni 21.4 Kjarnabreytingar og kjarnorka
samrunaofn 21.4 Kjarnabreytingar og kjarnorka
G
galvanic cells 17.2 Galvaníhlöður
sinkhúðun (galvanhúðun) 17.6 Tæring
Gamma emission (γ emission) 21.3 Geislavirk hrörnun
gamma rays (γ) 21.2 Kjarnajöfnur
gas 1.2 Hamir og flokkun efnis
Gay-Lussac’s law 9.2 Tengsl þrýstings, rúmmáls, efnismagns og hitastigs: Kjörgaslögmálið

Geiger 2.2 Þróun atómkenningarinnar
Geiger-teljari 21.6 Líffræðileg áhrif geislunar
Geim 10.5 Fast ástand efnis, 18.4 Bygging og almennir eiginleikar málmleysingja
hlaup 11.5 Kvoður
Germer 6.3 Þróun skammtafræðinnar
Gibbs 16.4 Fríorka
Gibbs free energy (G) 16.4 Fríorka
Gouy 8.4 Sameindasvigrúmakenningin
lögmál Grahams um útflæði 9.4 Útflæði og sveim lofttegunda
þyngdargreining 4.5 Megindleg efnagreining
gray (Gy) 21.6 Líffræðileg áhrif geislunar
Greaney 10.1 Millisameindakraftar
ground electronic state 6.2 Bohr-líkanið
groups 2.5 Lotukerfið
H
Haber-ferlið 18.5 Útbreiðsla, framleiðsla og efnasambönd vetnis
half-cells 17.2 Galvaníhlöður
half-life 21.3 Geislavirk hrörnun
half-life of a reaction (t1/2) 12.4 Heildarhraðalögmál
hálfhvarf 4.2 Flokkun efnahvarfa
halides 18.11 Útbreiðsla, framleiðsla og eiginleikar halógena
Hall 18.2 Útbreiðsla og framleiðsla málma aðalflokka
Hall-Héroult-sella 18.2 Útbreiðsla og framleiðsla málma aðalflokka
halogens 2.5 Lotukerfið
Hasselbalch 14.6 Stuðpúðar
varmi (q) 5.1 Grunnatriði orku
varmarýmd (C) 5.1 Grunnatriði orku
óvissulögmál Heisenbergs 6.3 Þróun skammtafræðinnar
blóðlýsa 11.4 Fjöldaháðir eiginleikar
Henderson 14.6 Stuðpúðar
Henderson-Hasselbalch-jafnan 14.6 Stuðpúðar
lögmál Henrys 11.3 Leysni, 11.3 Leysni
Héroult 18.2 Útbreiðsla og framleiðsla málma aðalflokka
hertz (Hz) 6.1 Rafsegulorka

lögmál Hess 5.3 Vermi, 5.3 Vermi
misleitur hvati 12.7 Hvötun
heterogeneous equilibrium 13.2 Jafnvægisfastar
misleit blanda 1.2 Hamir og flokkun efnis
sexhyrnd þéttpökkun (HCP) 10.6 Grindarbyggingar í kristölluðum föstum efnum
high-spin complexes 19.3 Litrófs- og seguleiginleikar samhæfingarefnasambanda
holes 10.6 Grindarbyggingar í kristölluðum föstum efnum
einsleitur hvati 12.7 Hvötun
homogeneous equilibrium 13.2 Jafnvægisfastar
einsleit blanda 1.2 Hamir og flokkun efnis
homonuclear diatomic molecules 8.4 Sameindasvigrúmakenningin
Hu 10.1 Millisameindakraftar
Hückel 11.4 Fjöldaháðir eiginleikar
regla Hunds 6.4 Rafeindabygging atóma (rafeindaskipan)
Huygens 6.1 Rafsegulorka
hybrid orbitals 8.2 Blönduð atómsvigrúm
svigrúmablöndun 8.2 Blönduð atómsvigrúm
hydrates 2.7 Nafnakerfi efna
hydrocarbons 5.3 Vermi
vetnistengi 10.1 Millisameindakraftar
hydrogen carbonates 18.6 Útbreiðsla, framleiðsla og eiginleikar karbónata
hydrogen halides 18.5 Útbreiðsla, framleiðsla og efnasambönd vetnis
hydrogen sulfates 18.9 Útbreiðsla, framleiðsla og efnasambönd súrefnis
hydrogen sulfites 18.9 Útbreiðsla, framleiðsla og efnasambönd súrefnis
vetnun 18.5 Útbreiðsla, framleiðsla og efnasambönd vetnis
vatnsmálmvinnsla 19.1 Útbreiðsla, framleiðsla og eiginleikar hliðarmálma og efnasambanda þeirra
vökvaþrýstingur 9.1 Gasþrýstingur
hydroxides 18.9 Útbreiðsla, framleiðsla og efnasambönd súrefnis
yfirþrýstinn 11.4 Fjöldaháðir eiginleikar
hypervalent molecules 7.3 Lewistákn og Lewisbyggingar
tilgáta 1.1 Efnafræði í samhengi

undirþrýstinn 11.4 Fjöldaháðir eiginleikar
I
kjörgas 9.2 Tengsl þrýstings, rúmmáls, efnismagns og hitastigs: Kjörgaslögmálið
ideal gas constant 9.2 Tengsl þrýstings, rúmmáls, efnismagns og hitastigs: Kjörgaslögmálið
kjörgaslögmálið 9.2 Tengsl þrýstings, rúmmáls, efnismagns og hitastigs: Kjörgaslögmálið
kjörlausn 11.1 Leysingarferlið
óblandanlegur 11.3 Leysni
indicators 4.5 Megindleg efnagreining
spanað tvískaut 10.1 Millisameindakraftar
óvirkt rafskaut 17.2 Galvaníhlöður
inert gases 2.5 Lotukerfið
tregðuparaáhrif 7.1 Jónatengi
upphafshraði 12.1 Hraði efnahvarfa
inner transition metals 2.5 Lotukerfið
óleysanlegt 4.2 Flokkun efnahvarfa
augnablikstvískaut 10.1 Millisameindakraftar
augnablikshraði 12.1 Hraði efnahvarfa
integrated rate laws 12.4 Heildarhraðalögmál
eðlisbundinn eiginleiki 1.3 Eðlis- og efnafræðilegir eiginleikar
interference patterns 6.1 Rafsegulorka
interhalogens 18.11 Útbreiðsla, framleiðsla og eiginleikar halógena
intermediates 12.6 Hvarfgangar
intermolecular forces 10.1 Millisameindakraftar
innri orka (U) 5.3 Vermi
internal radiation therapy (brachytherapy) 21.5 Notkun geislasamsætna
International System of Units 1.4 Mælingar
millistaðir 10.5 Fast ástand efnis
jón 2.3 Atómbygging og táknmál
jóna-tvískautskraftur 11.2 Raflausnir
jónamargfeldisfasti vatns, Kw 14.1 Brønsted-Lowry sýrur og basar
ionic bonds 2.6 Jóna- og sameindaefni, 7.1 Jónatengi
jónaefni 2.6 Jóna- og sameindaefni
Ionic solids 10.5 Fast ástand efnis
jónunarorka 6.5 Lotubundnar breytingar á eiginleikum frumefna

Ionization isomers 19.2 Samhæfingarefnafræði hliðarmálma
jónandi geislun 21.6 Líffræðileg áhrif geislunar
samrafeindar 6.5 Lotubundnar breytingar á eiginleikum frumefna
ísómera 2.4 Efnaformúlur
jafnmyndað 10.6 Grindarbyggingar í kristölluðum föstum efnum
jafnþrýstinn 11.4 Fjöldaháðir eiginleikar
samsætur 2.2 Þróun atómkenningarinnar
IUPAC 1.4 Mælingar, 20.1 Kolvetni
J
júl (J) 5.1 Grunnatriði orku
K
kelvin (K) 1.4 Mælingar
ketones 20.3 Aldehýð, ketón, karboxýlsýrur og estrar
kílógramm (kg) 1.4 Mælingar
hreyfiorka 5.1 Grunnatriði orku
kvikfræði sameinda 9.5 Kvikfræði sameinda
Kohn 8.4 Sameindasvigrúmakenningin
L
lantaníðaflokkur 19.1 Útbreiðsla, framleiðsla og eiginleikar hliðarmálma og efnasambanda þeirra
lanthanides 2.5 Lotukerfið
lanthanoid series 19.1 Útbreiðsla, framleiðsla og eiginleikar hliðarmálma og efnasambanda þeirra
grindarorka (ΔH_grind) 7.5 Styrkur jóna- og samgildra tengja
Lavoisier 9.3 Efnamagnfræði lofttegunda, gasblandna og efnahvarfa
lögmál um varðveislu efnis 1.2 Hamir og flokkun efnis
lögmálið um fasta samsetningu 2.1 Fyrstu hugmyndir atómkenningarinnar
lögmálið um föst hlutföll 2.1 Fyrstu hugmyndir atómkenningarinnar
lögmálið um massaverkun 13.2 Jafnvægisfastar
lögmálið um margföld hlutföll 2.1 Fyrstu hugmyndir atómkenningarinnar
laws 1.1 Efnafræði í samhengi
lögmál Le Châteliers 13.3 Hliðrun jafnvægis: Lögmál Le Châteliers
blýsýrurafhlaða 17.5 Rafhlöður og efnarafalar

lengd 1.4 Mælingar
Lewis 15.2 Lewis-sýrur og -basar
Lewis-sýra 15.2 Lewis-sýrur og -basar
Lewis-sýru-basaaddúkt 15.2 Lewis-sýrur og -basar
Lewis-sýru-basaefnafræði 15.2 Lewis-sýrur og -basar
Lewis-basi 15.2 Lewis-sýrur og -basar
Lewis structures 7.3 Lewistákn og Lewisbyggingar
Lewistákn 7.3 Lewistákn og Lewisbyggingar
ligands 15.2 Lewis-sýrur og -basar, 19.2 Samhæfingarefnafræði hliðarmálma
takmarkandi hvarfefni 4.4 Heimtur efnahvarfa
line spectra 6.1 Rafsegulorka
línuleg 7.6 Sameindabygging og skautun
linear combination of atomic orbitals (LCAO) 8.4 Sameindasvigrúmakenningin
Linkage isomers 19.2 Samhæfingarefnafræði hliðarmálma
vökvi 1.2 Hamir og flokkun efnis
lítri (L) 1.4 Mælingar
Lithium ion batteries 17.5 Rafhlöður og efnarafalar
London 10.1 Millisameindakraftar
London dispersion force 10.1 Millisameindakraftar
lone pairs 7.3 Lewistákn og Lewisbyggingar
low-spin complexes 19.3 Litrófs- og seguleiginleikar samhæfingarefnasambanda
M
hið stórsæja svið 1.1 Efnafræði í samhengi
magic numbers 21.1 Bygging og stöðugleiki kjarna
magnetic quantum number 6.3 Þróun skammtafræðinnar
main-group elements 2.5 Lotukerfið
þrýstimælir 9.1 Gasþrýstingur
Marsden 2.2 Þróun atómkenningarinnar
massi 1.2 Hamir og flokkun efnis
massarýrnun 21.1 Bygging og stöðugleiki kjarna
massatala (A) 2.3 Atómbygging og táknmál
massaprósenta 3.4 Aðrar einingar fyrir styrk lausna
jafna um jafngildi massa og orku 21.1 Bygging og stöðugleiki kjarna

massa-rúmmálsprósenta 3.4 Aðrar einingar fyrir styrk lausna
efni 1.2 Hamir og flokkun efnis
Maxwell 6.1 Rafsegulorka
meðalfrjáls leið 9.4 Útflæði og sveim lofttegunda
bráðnun 10.3 Fasaskipti
bræðslumark 10.3 Fasaskipti
Mendeleev 2.5 Lotukerfið
Metallic solids 10.5 Fast ástand efnis
hálfmálmur 18.1 Lotubundnir eiginleikar
metalloids 2.5 Lotukerfið
metals 2.5 Lotukerfið, 18.1 Lotubundnir eiginleikar
metri (m) 1.4 Mælingar
aðferð upphafshraða 12.3 Hraðalögmál
Meyer 2.5 Lotukerfið
hið smásæja svið 1.1 Efnafræði í samhengi
örástand 16.2 Óreiða
millicurie (mCi) 21.6 Líffræðileg áhrif geislunar
Millikan 2.2 Þróun atómkenningarinnar
millilítri (mL) 1.4 Mælingar
blandanlegur 11.3 Leysni
blanda 1.2 Hamir og flokkun efnis
Molality 11.4 Fjöldaháðir eiginleikar
mólmassi 3.1 Formúlumassi og mólhugtakið
mólstyrkur (M) 3.3 Mólstyrkur
mól 3.1 Formúlumassi og mólhugtakið
mólhlutfall (X) 9.3 Efnamagnfræði lofttegunda, gasblandna og efnahvarfa
molecular compounds 2.6 Jóna- og sameindaefni
sameindajafna 4.1 Að rita og stilla efnajöfnur
sameindaformúla 2.4 Efnaformúlur
molecular mass 2.4 Efnaformúlur
molecular orbital (Ψ2) 8.4 Sameindasvigrúmakenningin
sameindasvigrúmarit 8.4 Sameindasvigrúmakenningin
sameindasvigrúmakenning 8.4 Sameindasvigrúmakenningin
Molecular solids 10.5 Fast ástand efnis
sameindabygging 7.4 Formlegar hleðslur og vokbyggingar, 7.6 Sameindabygging og skautun
sameindafjöldi 12.6 Hvarfgangar
sameind 1.2 Hamir og flokkun efnis

Molina 12.7 Hvötun
monatomic ions 2.6 Jóna- og sameindaefni
eintenntur bindill 19.2 Samhæfingarefnafræði hliðarmálma
monoprotic acids 14.5 Fjölróteindasýrur
ms 6.3 Þróun skammtafræðinnar
N
Nagaoka 2.2 Þróun atómkenningarinnar
Nernst-jafnan 17.4 Íspenna, fríorka og jafnvægi
nettójónajafna 4.1 Að rita og stilla efnajöfnur
hlutlaus 14.2 pH og pOH
hlutleysingarhvarf 4.2 Flokkun efnahvarfa
neutrons 2.2 Þróun atómkenningarinnar
Newton 6.1 Rafsegulorka
Nickel-cadmium 17.5 Rafhlöður og efnarafalar
Nitrates 18.9 Útbreiðsla, framleiðsla og efnasambönd súrefnis
köfnunarefnisbinding 18.7 Útbreiðsla, framleiðsla og eiginleikar köfnunarefnis
noble gases 2.5 Lotukerfið
hnútur 8.1 Gildistengjakenningin
nodes 6.1 Rafsegulorka
nafnakerfi 2.7 Nafnakerfi efna
nonelectrolytes 11.2 Raflausnir
ójónandi geislun 21.6 Líffræðileg áhrif geislunar
nonmetals 2.5 Lotukerfið
ósjálfgengt ferli 16.1 Sjálfgengni
staðalsuðumark 10.3 Fasaskipti
Novoselov 10.5 Fast ástand efnis, 18.4 Bygging og almennir eiginleikar málmleysingja
kjarnabindiorka 21.1 Bygging og stöðugleiki kjarna
kjarnefnafræði 21.1 Bygging og stöðugleiki kjarna
kjarnaeldsneyti 21.4 Kjarnabreytingar og kjarnorka
nifteindahemill 21.4 Kjarnabreytingar og kjarnorka
nuclear reactions 21.2 Kjarnajöfnur
kjarnaofn 21.4 Kjarnabreytingar og kjarnorka
kjarnabreyting 21.4 Kjarnabreytingar og kjarnorka
nucleons 21.1 Bygging og stöðugleiki kjarna
kjarni 2.2 Þróun atómkenningarinnar
kjarntegund 21.1 Bygging og stöðugleiki kjarna
næringarfræðileg hitaeining (hitaeining) 5.2 Varmamælingar
O

áttflötungslaga 7.6 Sameindabygging og skautun
áttflötungshola 10.6 Grindarbyggingar í kristölluðum föstum efnum
áttareglan 7.3 Lewistákn og Lewisbyggingar
optical isomers 19.2 Samhæfingarefnafræði hliðarmálma
Orbital diagrams 6.4 Rafeindabygging atóma (rafeindaskipan)
organic compounds 20.1 Kolvetni
osmósa 11.4 Fjöldaháðir eiginleikar
osmósuþrýstingur (Π) 11.4 Fjöldaháðir eiginleikar
Ostwald-ferlið 18.9 Útbreiðsla, framleiðsla og efnasambönd súrefnis
heildarhvarfstig 12.3 Hraðalögmál
skörun 8.1 Gildistengjakenningin
oxun 4.2 Flokkun efnahvarfa
oxunartala 4.2 Flokkun efnahvarfa
oxidation state 4.2 Flokkun efnahvarfa
Oxidation-reduction (redox) reactions 4.2 Flokkun efnahvarfa
oxides 18.9 Útbreiðsla, framleiðsla og efnasambönd súrefnis
oxidizing agent (oxidant) 4.2 Flokkun efnahvarfa
oxyacids 2.7 Nafnakerfi efna, 14.3 Hlutfallslegur styrkur sýra og basa
Oxyanions 2.6 Jóna- og sameindaefni
óson 18.9 Útbreiðsla, framleiðsla og efnasambönd súrefnis
P
p orbitals 6.3 Þróun skammtafræðinnar
pörunarorka (P) 19.3 Litrófs- og seguleiginleikar samhæfingarefnasambanda
paramagnetismi 8.4 Sameindasvigrúmakenningin
móðurkjarntegund 21.3 Geislavirk hrörnun
hlutþrýstingur 9.3 Efnamagnfræði lofttegunda, gasblandna og efnahvarfa
að hluta til blandanlegur 11.3 Leysni
particle accelerators 21.4 Kjarnabreytingar og kjarnorka
hlutar af milljarði (ppb) 3.4 Aðrar einingar fyrir styrk lausna
hlutar af milljón (ppm) 3.4 Aðrar einingar fyrir styrk lausna
paskal (Pa) 9.1 Gasþrýstingur

passívering 18.1 Lotubundnir eiginleikar
einsetulögmál Paulis 6.3 Þróun skammtafræðinnar
Pauling 7.2 Samgild tengi
prósentusamsetning 3.2 Ákvörðun reynslu- og sameindaformúla
prósentujónun 14.3 Hlutfallslegur styrkur sýra og basa
prósentuheimt 4.4 Heimtur efnahvarfa
lotulögmál 2.5 Lotukerfið
lotukerfi 2.5 Lotukerfið
periods 2.5 Lotukerfið
peroxides 18.9 Útbreiðsla, framleiðsla og efnasambönd súrefnis
Perrier 21.2 Kjarnajöfnur
pH 14.2 pH og pOH
fasarit 10.4 Fasarit
photons 6.1 Rafsegulorka
ljóstillífun 18.9 Útbreiðsla, framleiðsla og efnasambönd súrefnis
eðlisfræðileg breyting 1.3 Eðlis- og efnafræðilegir eiginleikar
eðlisfræðilegur eiginleiki 1.3 Eðlis- og efnafræðilegir eiginleikar
pi (π) bonding molecular orbital 8.4 Sameindasvigrúmakenningin
pítengi (π-tengi) 8.1 Gildistengjakenningin
Pidgeon-ferlið 18.2 Útbreiðsla og framleiðsla málma aðalflokka
plasma 1.2 Hamir og flokkun efnis
platínumálmar 19.1 Útbreiðsla, framleiðsla og eiginleikar hliðarmálma og efnasambanda þeirra
pnictogens 2.5 Lotukerfið
pOH 14.2 pH og pOH
skautað samgilt tengi 7.2 Samgild tengi
skautuð sameind 7.6 Sameindabygging og skautun
skautunarhæfni 10.1 Millisameindakraftar
polyatomic ions 2.6 Jóna- og sameindaefni
fjöltenntur bindill 19.2 Samhæfingarefnafræði hliðarmálma
polymorphs 18.3 Bygging og almennir eiginleikar hálfmálma
Positron emission (β+ decay 21.3 Geislavirk hrörnun

Positrons 21.2 Kjarnajöfnur
stöðuorka 5.1 Grunnatriði orku
pund á fertommu (psi) 9.1 Gasþrýstingur
botnfall 4.2 Flokkun efnahvarfa
botnfallshvarf 4.2 Flokkun efnahvarfa
nákvæmni 1.5 Óvissa, réttleiki og nákvæmni mælinga
þrýstingur 9.1 Gasþrýstingur
primary cells 17.5 Rafhlöður og efnarafalar
principal quantum number 6.3 Þróun skammtafræðinnar
products 4.1 Að rita og stilla efnajöfnur
róteind 2.2 Þróun atómkenningarinnar
óskautað samgilt tengi 7.2 Samgild tengi
hreint efni 1.2 Hamir og flokkun efnis
Q
megindleg efnagreining 4.5 Megindleg efnagreining
skömmtun 6.1 Rafsegulorka
skammtafræði 6.3 Þróun skammtafræðinnar
quantum numbers 6.2 Bohr-líkanið
R
gleyptur geislaskammtur (rad) 21.6 Líffræðileg áhrif geislunar
Radiation dosimeters 21.6 Líffræðileg áhrif geislunar
geislameðferð 21.5 Notkun geislasamsætna
geislavirk hrörnun 21.3 Geislavirk hrörnun
geislavirk hrörnunarröð 21.3 Geislavirk hrörnun
radioactive label 21.5 Notkun geislasamsætna
geislavirkt ferilefni 21.5 Notkun geislasamsætna
geislavirkni 21.1 Bygging og stöðugleiki kjarna
geislakolefnisaldursgreining 21.3 Geislavirk hrörnun
geislasamsæta 21.1 Bygging og stöðugleiki kjarna
geislaaldursgreining 21.3 Geislavirk hrörnun
lögmál Raoults 11.4 Fjöldaháðir eiginleikar
rare earth elements 19.1 Útbreiðsla, framleiðsla og eiginleikar hliðarmálma og efnasambanda þeirra
rate constant 12.3 Hraðalögmál
rate equations 12.3 Hraðalögmál
hraðaframsetning 12.1 Hraði efnahvarfa
Rate laws 12.3 Hraðalögmál

sveimhraði 9.4 Útflæði og sveim lofttegunda
hvarfhraði 12.1 Hraði efnahvarfa
rate-limiting step 12.6 Hvarfgangar
RBE 21.6 Líffræðileg áhrif geislunar
reactants 4.1 Að rita og stilla efnajöfnur
reaction diagrams 12.5 Árekstrakenningin
hvarfgangur 12.6 Hvarfgangar
reaction orders 12.3 Hraðalögmál
hvarfkvóti (Q) 13.2 Jafnvægisfastar
kælimiðill kjarnaofns 21.4 Kjarnabreytingar og kjarnorka
reducing agent (reductant) 4.2 Flokkun efnahvarfa
afoxun 4.2 Flokkun efnahvarfa
relative biological effectiveness 21.6 Líffræðileg áhrif geislunar
representative elements 2.5 Lotukerfið, 18.1 Lotubundnir eiginleikar
representative metals 18.1 Lotubundnir eiginleikar
vok 7.4 Formlegar hleðslur og vokbyggingar
vokbyggingar 7.4 Formlegar hleðslur og vokbyggingar
vokblendingur 7.4 Formlegar hleðslur og vokbyggingar
afturkræft ferli 16.2 Óreiða
Reversible reactions 13.1 Efnajafnvægi
röntgenjafngildi fyrir mann (rem) 21.6 Líffræðileg áhrif geislunar
root mean square speed 9.5 Kvikfræði sameinda
námundun 1.5 Óvissa, réttleiki og nákvæmni mælinga
Rutherford 2.2 Þróun atómkenningarinnar, 6.2 Bohr-líkanið, 21.2 Kjarnajöfnur
Rydberg 6.1 Rafsegulorka
S
s orbitals 6.3 Þróun skammtafræðinnar
s-p-blöndun 8.4 Sameindasvigrúmakenningin
sacrificial anodes 17.6 Tæring
salt 4.2 Flokkun efnahvarfa
saltbrú 17.2 Galvaníhlöður
mettaður 11.3 Leysni
saturated hydrocarbons 20.1 Kolvetni
vísindaleg aðferð 1.1 Efnafræði í samhengi

sindurteljari 21.6 Líffræðileg áhrif geislunar
sekúnda (s) 1.4 Mælingar
annað lögmál varmafræðinnar 16.3 Annað og þriðja lögmál varmafræðinnar
önnur hliðarmálmaröðin 19.1 Útbreiðsla, framleiðsla og eiginleikar hliðarmálma og efnasambanda þeirra
secondary (angular momentum) quantum number 6.3 Þróun skammtafræðinnar
secondary cells 17.5 Rafhlöður og efnarafalar
Segre 21.2 Kjarnajöfnur
valkvæð útfelling 15.1 Útfelling og upplausn
semipermeable membranes 11.4 Fjöldaháðir eiginleikar
röð 2.5 Lotukerfið
shells 6.3 Þróun skammtafræðinnar
SI Units 1.4 Mælingar
sívert (Sv) 21.6 Líffræðileg áhrif geislunar
sigma bonds (σ bonds) 8.1 Gildistengjakenningin
significant digits 1.5 Óvissa, réttleiki og nákvæmni mælinga
marktækir stafir 1.5 Óvissa, réttleiki og nákvæmni mælinga
Silicates 18.3 Bygging og almennir eiginleikar hálfmálma
einföld teningsbygging 10.6 Grindarbyggingar í kristölluðum föstum efnum
einföld teningssella 10.6 Grindarbyggingar í kristölluðum föstum efnum
eintengi 7.3 Lewistákn og Lewisbyggingar
Single-displacement (replacement) reactions 4.2 Flokkun efnahvarfa
grindarbygging 20.1 Kolvetni
Smalley 7.3 Lewistákn og Lewisbyggingar, 18.4 Bygging og almennir eiginleikar málmleysingja
málmbræðsla 19.1 Útbreiðsla, framleiðsla og eiginleikar hliðarmálma og efnasambanda þeirra
Soddy 2.2 Þróun atómkenningarinnar
fast efni 1.2 Hamir og flokkun efnis
Solomon 9.3 Efnamagnfræði lofttegunda, gasblandna og efnahvarfa
leysni 4.2 Flokkun efnahvarfa, 11.3 Leysni
leysanlegt 4.2 Flokkun efnahvarfa
leyst efni 3.3 Mólstyrkur

solution 1.2 Hamir og flokkun efnis
leysihjúpun 11.1 Leysingarferlið
leysir 3.3 Mólstyrkur
sp hybrid orbitals 8.2 Blönduð atómsvigrúm
sp2 hybrid orbitals 8.2 Blönduð atómsvigrúm
sp3 hybrid orbitals 8.2 Blönduð atómsvigrúm
sp3d hybrid orbitals 8.2 Blönduð atómsvigrúm
sp3d2 hybrid orbitals 8.2 Blönduð atómsvigrúm
rúmgrind 10.6 Grindarbyggingar í kristölluðum föstum efnum
rýmisísómera 2.4 Efnaformúlur
eðlisvarmi (c) 5.1 Grunnatriði orku
spectator ions 4.1 Að rita og stilla efnajöfnur
litrófsefnafræðileg röð 19.3 Litrófs- og seguleiginleikar samhæfingarefnasambanda
spin quantum number 6.3 Þróun skammtafræðinnar
sjálfkrafa ferli 11.1 Leysingarferlið, 16.1 Sjálfgengni
standard cell potential, E°cell 17.3 Rafskautsspennur og íspennur
standard electrode potential, E°X 17.3 Rafskautsspennur og íspennur
Standard enthalpy of combustion 5.3 Vermi
standard enthalpy of formation 5.3 Vermi$\Delta H_{\mathrm{f}}^{\circ}$
Standard entropies (S°) 16.3 Annað og þriðja lögmál varmafræðinnar
staðalóreiðubreyting (ΔS°) 16.3 Annað og þriðja lögmál varmafræðinnar
standard free energy changes, ΔG° 16.4 Fríorka
standard free energy of formation ΔGf° 16.4 Fríorka
staðalvetnisrafskaut (SHE) 17.3 Rafskautsspennur og íspennur
staðalmólrúmmál 9.2 Tengsl þrýstings, rúmmáls, efnismagns og hitastigs: Kjörgaslögmálið
staðalástand 5.3 Vermi
staðalhiti og staðalþrýstingur (STP) 9.2 Tengsl þrýstings, rúmmáls, efnismagns og hitastigs: Kjörgaslögmálið
Standing waves 6.1 Rafsegulorka
ástandsfall 5.3 Vermi
stationary waves 6.1 Rafsegulorka

stál 19.1 Útbreiðsla, framleiðsla og eiginleikar hliðarmálma og efnasambanda þeirra
þrepajónun 14.5 Fjölróteindasýrur
stoichiometric factors 4.3 Efnamagnfræði efnahvarfa
efnamagnfræði 4.3 Efnamagnfræði efnahvarfa
strong acids 4.2 Flokkun efnahvarfa
strong bases 4.2 Flokkun efnahvarfa
sterkur rafvaki 11.2 Raflausnir
sterki kjarnakrafturinn 21.1 Bygging og stöðugleiki kjarna
strong-field ligands 19.3 Litrófs- og seguleiginleikar samhæfingarefnasambanda
byggingarformúla 2.4 Efnaformúlur
structural isomers 2.4 Efnaformúlur
undirmarkmassi 21.4 Kjarnabreytingar og kjarnorka
þurrgufun 10.3 Fasaskipti
undirhvolf 6.3 Þróun skammtafræðinnar
substituents 20.1 Kolvetni
skiptihvarf 20.1 Kolvetni
sulfates 18.9 Útbreiðsla, framleiðsla og efnasambönd súrefnis
sulfites 18.9 Útbreiðsla, framleiðsla og efnasambönd súrefnis
ofurleiðari 19.1 Útbreiðsla, framleiðsla og eiginleikar hliðarmálma og efnasambanda þeirra
yfirkritískur vökvi 10.4 Fasarit
yfirmarkmassi 21.4 Kjarnabreytingar og kjarnorka
superoxides 18.9 Útbreiðsla, framleiðsla og efnasambönd súrefnis
ofmettaður 11.3 Leysni
yfirborðsspenna 10.2 Eiginleikar vökva
umhverfi 5.2 Varmamælingar
suspensions 11.5 Kvoður
táknrænt svið 1.1 Efnafræði í samhengi
kerfi 5.2 Varmamælingar

T

t_2g-svigrúm 19.3 Litrófs- og seguleiginleikar samhæfingarefnasambanda
hitastig 1.6 Stærðfræðileg meðhöndlun mæliniðurstaðna, 5.1 Grunnatriði orku
þrísameindahvarf 12.6 Hvarfgangar
fjórflötungslaga 7.6 Sameindabygging og skautun

fjórflötungshola 10.6 Grindarbyggingar í kristölluðum föstum efnum
fræðileg heimt 4.4 Heimtur efnahvarfa
theories 1.1 Efnafræði í samhengi
varmaorka 5.1 Grunnatriði orku
varmaefnafræði 5.1 Grunnatriði orku
þriðja lögmál varmafræðinnar 16.3 Annað og þriðja lögmál varmafræðinnar
þriðja hliðarmálmaröðin 19.1 Útbreiðsla, framleiðsla og eiginleikar hliðarmálma og efnasambanda þeirra
Thomson 2.2 Þróun atómkenningarinnar
títrunarlausn 4.5 Megindleg efnagreining
títrunargreining 4.5 Megindleg efnagreining
títrunarferill 14.7 Sýru-basa-títranir
torr 9.1 Gasþrýstingur
trans-stilling 19.2 Samhæfingarefnafræði hliðarmálma
transition metals 2.5 Lotukerfið
transition state 12.5 Árekstrakenningin
transmutation 21.4 Kjarnabreytingar og kjarnorka
transuranium elements 21.4 Kjarnabreytingar og kjarnorka
þríhyrnd tvípýramídalögun 7.6 Sameindabygging og skautun
þríhyrnd flöt 7.6 Sameindabygging og skautun
þrítengi 7.3 Lewistákn og Lewisbyggingar
þrípunktur 10.4 Fasarit
þríróteindasýra 14.5 Fjölróteindasýrur
Tyndall-áhrif 11.5 Kvoður
U
óvissa 1.5 Óvissa, réttleiki og nákvæmni mælinga
samræmd atómmassaeining (u) 2.3 Atómbygging og táknmál
einsameindahvarf 12.6 Hvarfgangar
einingarsella 10.6 Grindarbyggingar í kristölluðum föstum efnum
umreiknistuðull 1.6 Stærðfræðileg meðhöndlun mæliniðurstaðna
Units 1.4 Mælingar
ómettaður 11.3 Leysni
urms 9.5 Kvikfræði sameinda
V

Vacancies 10.5 Fast ástand efnis
gildistengjakenning 8.1 Gildistengjakenningin
gildisrafeindir 6.4 Rafeindabygging atóma (rafeindaskipan)
gildishvolf 6.4 Rafeindabygging atóma (rafeindaskipan)
Valence shell electron-pair repulsion theory (VSEPR theory) 7.6 Sameindabygging og skautun
van der Waals-jafnan 9.6 Frávik frá kjörgashegðun
van der Waals forces 10.1 Millisameindakraftar
van't Hoff-stuðull (i) 11.4 Fjöldaháðir eiginleikar
gufuþrýstingur 10.3 Fasaskipti
gufuþrýstingur vatns 9.3 Efnamagnfræði lofttegunda, gasblandna og efnahvarfa
uppgufun 10.3 Fasaskipti
vigur 7.6 Sameindabygging og skautun
seigja 10.2 Eiginleikar vökva
voltaic cells 17.2 Galvaníhlöður
rúmmál 1.4 Mælingar
rúmmálsprósenta 3.4 Aðrar einingar fyrir styrk lausna
W
Watson 10.6 Grindarbyggingar í kristölluðum föstum efnum
bylgja 6.1 Rafsegulorka
bylgju-einda-tvíeðli 6.1 Rafsegulorka
wavefunctions 6.3 Þróun skammtafræðinnar
wavelength 6.1 Rafsegulorka
weak acids 4.2 Flokkun efnahvarfa
weak bases 4.2 Flokkun efnahvarfa
veikur rafvaki 11.2 Raflausnir
weak-field ligands 19.3 Litrófs- og seguleiginleikar samhæfingarefnasambanda
þyngd 1.2 Hamir og flokkun efnis
Wilkins 10.6 Grindarbyggingar í kristölluðum föstum efnum
Wohler Inngangur
vinna (w) 5.1 Grunnatriði orku
X
röntgenkristallafræði 10.6 Grindarbyggingar í kristölluðum föstum efnum
Y

Young 6.1 Rafsegulorka