Θεμελιώδεις έννοιες

Η **Χημεία** είναι η επιστήμη που ασχολείται με την ύλη και τις μεταβολές που αυτή υφίσταται. Η **Φυσικοχημεία** είναι ο κλάδος της χημείας που θεμελιώνει και αναπτύσσει τις βασικές της αρχές χρησιμοποιώντας τις υποκείμενες έννοιες της φυσικής και τη γλώσσα των μαθηματικών. Παρέχει τη βάση για την ανάπτυξη νέων φασματοσκοπικών τεχνικών και για την ερμηνεία τους, για την κατανόηση της δομής των μορίων και των λεπτομερειών των ηλεκτρονιακών τους κατανομών, και για τη σύνδεση των μακροσκοπικών ιδιοτήτων της ύλης με τα άτομα που την αποτελούν. Η φυσικοχημεία ανοίγει επίσης ένα παράθυρο στον κόσμο των χημικών αντιδράσεων και μας επιτρέπει να κατανοήσουμε λεπτομερώς τον τρόπο με τον οποίο αυτές λαμβάνουν χώρα. Στην ουσία, στηρίζει το σύνολο της χημείας, παρέχοντας τις αρχές που απαιτούνται για την κατανόηση δομών και μεταβολών καθώς και τη βάση των τεχνικών διερεύνησης.

Σε όλη την έκταση του βιβλίου θα αναφερθούμε σε έννοιες ήδη οικείες από την εισαγωγική χημεία. Στην παρούσα ενότητα συνοψίζουμε αυτές τις έννοιες, στις οποίες θα εμβαθύνουμε στα ακόλουθα κεφάλαια. Επειδή η φυσικοχημεία βρίσκεται στο όριο μεταξύ φυσικής και χημείας, χρειάζεται επίσης να συνοψίσουμε κάποιες από τις έννοιες της στοιχειώδους φυσικής στις οποίες θα αναφερθούμε στο κείμενο.

Θ.1 Άτομα

Κύρια σημεία **(α) Το πυρηνικό μοντέλο αποτελεί τη βάση της συζήτησης για την ατομική δομή: αρνητικά φορτισμένα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν ατομικά τροχιακά, τα οποία είναι διατεταγμένα σε στιβάδες γύρω από έναν θετικά φορτισμένο πυρήνα. (β) Ο περιοδικός πίνακας αναδεικνύει ομοιότητες στις ηλεκτρονιακές διατάξεις των ατόμων, οι οποίες με τη σειρά τους οδηγούν σε ομοιότητες στις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες. (γ) Τα μονοατομικά ιόντα είναι ηλεκτρικά φορτισμένα άτομα και χαρακτηρίζονται από τους αριθμούς οξείδωσής τους.**

Η ύλη αποτελείται από άτομα. Το άτομο ενός στοιχείου χαρακτηρίζεται από τον **ατομικό αριθμό**, Z, που είναι ο αριθμός των πρωτονίων στον πυρήνα του. Ο **νουκλεονικός αριθμός** (που συνήθως ονομάζεται και *μαζικός αριθμός*), A, είναι ο συνολικός αριθμός πρωτονίων και νετρονίων, τα οποία ονομάζονται όλα **νουκλεόνια**, που βρίσκονται μέσα στον πυρήνα. Άτομα ίδιου ατομικού αριθμού αλλά διαφορετικού μαζικού ονομάζονται **ισότοπα** του στοιχείου.

Σύμφωνα με το **πυρηνικό μοντέλο**, ένα άτομο ατομικού αριθμού Z αποτελείται από έναν πυρήνα φορτίου $+Ze$ που περιβάλλεται από Z ηλεκτρόνια φορτίου το καθένα $-e$ (e είναι το θεμελιώδες φορτίο: βλέπε στο μπροστινό εσώφυλλο για την τιμή του καθώς και την τιμή των άλλων θεμελιωδών σταθερών). Τα ηλεκτρόνια αυτά καταλαμβάνουν **ατομικά τροχιακά**, τα οποία είναι περιοχές του χώρου όπου είναι πιθανότερο να βρεθούν, με κάθε τροχιακό να μην περιέχει παραπάνω από δύο ηλεκτρόνια. Τα ατομικά τροχιακά διατάσσονται σε **στιβάδες** γύρω από τον πυρήνα, και κάθε στιβάδα χαρακτηρίζεται από τον **κύριο κβαντικό αριθμό**, $n = 1, 2, \ldots$. Μια στιβάδα αποτελείται από n^2 τροχιακά, τα οποία ομαδοποιούνται σε n **υποστιβάδες**· οι υποστιβάδες αυτές, και τα τροχιακά που περιέχουν, συμβολίζονται με s, p, d και f. Για όλα τα ουδέτερα άτομα εκτός από το υδρογόνο, οι υποστιβάδες μιας δεδομένης στιβάδας έχουν ελαφρώς διαφορετικές ενέργειες.

Η συνεχής πλήρωση των τροχιακών σε διαδοχικές στιβάδες έχει ως αποτέλεσμα περιοδικές ομοιότητες στις **ηλεκτρονιακές διατάξεις** (στον καθορισμό δηλαδή των κατειλημμένων τροχιακών) των ατόμων όταν αυτά έχουν διαταχθεί κατά αύξοντα ατομικό αριθμό, κάτι που οδηγεί στο σχηματισμό του **περιοδικού πίνακα** (μια εκδοχή του φαίνεται στο εσωτερικό του οπισθόφυλλου). Οι κατακόρυφες στήλες του περιοδικού πίνακα ονομάζονται **ομάδες** και (στη σύγχρονη σύμβαση) αριθμούνται από 1 έως 18. Οι διαδοχικές γραμμές του περιοδικού πίνακα ονομάζονται **περίοδοι**, και ο αριθμός της περιόδου ισούται με τον κύριο κβαντικό αριθμό της **στιβάδας σθένους**, της εξωτερικής δηλαδή στιβάδας του ατόμου. Ο περιοδικός πίνακας διαιρείται σε s, p, d και f **τομείς** (blocks), σύμφωνα με την υποστιβάδα που καταλαμβάνεται τελευταία στην ηλεκτρονιακή διάταξη του ατόμου. Τα μέλη του τομέα d (συγκεκριμένα τα μέλη των Ομάδων 3–11 στον τομέα d) είναι επίσης γνωστά ως **μεταβατικά μέταλλα**· αυτά του τομέα f (ο οποίος δεν διαιρείται σε αριθμημένες ομάδες) ονομάζονται μερικές φορές **εσωτερικά μεταβατικά μέταλλα**. Η επάνω γραμμή του τομέα f (Περίοδος 6) αποτελείται από τα **λανθανοειδή** (που συνήθως ονομάζονται «λανθανίδες») και η κάτω γραμμή (Περίοδος 7) αποτελείται από τα **ακτινοειδή** (που συνήθως ονομάζονται «ακτινίδες»). Μερικές από τις ομάδες έχουν επίσης γνωστά ονόματα: Η Ομάδα 1 αποτελείται από τα **αλκάλια**, η Ομάδα 2 (πιο συγκεκριμένα το ασβέστιο, το στρόντιο και το βάριο) από τις **αλκαλικές γαίες**, η Ομάδα 17 από τα **αλογόνα** και η Ομάδα 18 από τα **ευγενή αέρια**. Χονδρικά μιλώντας, τα στοιχεία προς τα αριστερά του περιοδικού πίνακα είναι **μέταλλα** και εκείνα προς τα δεξιά **αμέταλλα**· οι δύο κατηγορίες συναντώνται σε μια διαγώνια γραμμή στοιχείων από το βόριο ως το πολώνιο, τα οποία αποτελούν τα **μεταλλοειδή**, με ιδιότητες ενδιάμεσες εκείνων των μετάλλων και των αμετάλλων.

Ένα μονοατομικό **ιόν** είναι ένα ηλεκτρικά φορτισμένο άτομο. Όταν ένα άτομο προσλαμβάνει ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια μετατρέπεται σε αρνητικά φορτισμένο **ανιόν**· όταν χάνει ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια μετατρέπεται σε θετικά φορτισμένο **κατιόν**. Ο αριθμός φορτίου ενός ιόντος ονομάζεται **αριθμός οξείδωσης** του στοιχείου σε αυτή την κατάσταση (έτσι, ο αριθμός οξείδωσης του μαγνησίου στο Mg^{2+} είναι +2 και εκείνος του οξυγόνου στο O^{2-} είναι −2). Θα ήταν χρήσιμο να διακρίνουμε τον αριθμό οξείδωσης από την **κατάσταση οξείδωσης**, με την τελευταία να είναι η φυσική κατάσταση του ατόμου με συγκεκριμένο αριθμό οξείδωσης. Έτσι, ο αριθμός οξείδωσης *του* μαγνησίου είναι +2 όταν υπάρχει ως Mg^{2+}, ενώ βρίσκεται *στην* κατάσταση οξείδωσης Mg^{2+}. Τα στοιχεία σχηματίζουν ιόντα που είναι χαρακτηριστικά της θέσης τους στον περιοδικό πίνακα: τα μεταλλικά στοιχεία τυπικά σχηματίζουν κατιόντα αποβάλλοντας τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής τους στιβάδας ώστε να αποκτήσουν την ηλεκτρονιακή διάταξη του προηγούμενου ευγενούς αερίου. Τα αμέταλλα τυπικά σχηματίζουν ανιόντα προσλαμβάνοντας ηλεκτρόνια αποκτώντας την ηλεκτρονιακή διάταξη του επόμενου ευγενούς αερίου.

Θ.2 Μόρια

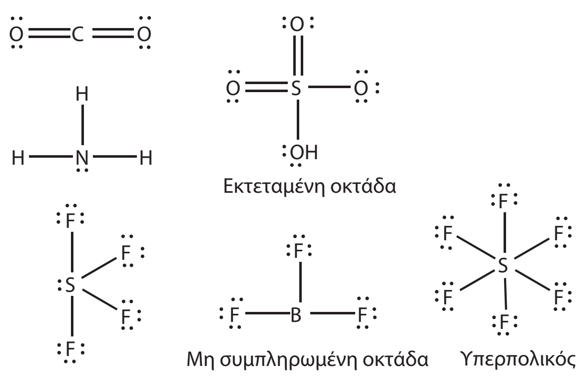
Κύρια σημεία **(α) Οι ομοιοπολικές ενώσεις αποτελούνται από διακριτά μόρια στα οποία τα άτομα συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς. (β) Οι ιοντικές ενώσεις αποτελούνται από κατιόντα και ανιόντα σε μια κρυσταλλική διάταξη. (γ) Οι δομές κατά Lewis είναι χρήσιμα μοντέλα της διάταξης των δεσμών στα μόρια. (δ) Η θεωρία άπωσης ζεύγους ηλεκτρονίων στιβάδας σθένους (θεωρία VSEPR) χρησιμοποιείται για την πρόβλεψη της τριδιάστατης δομής των μορίων από τη δομή τους κατά Lewis. (ε) Τα ηλεκτρόνια σε πολικούς ομοιοπολικούς δεσμούς μοιράζονται ανισομερώς μεταξύ των συνδεδεμένων πυρήνων.**

Ένας **χημικός δεσμός** είναι η σύνδεση μεταξύ ατόμων. Ενώσεις που περιέχουν ένα μεταλλικό στοιχείο τυπικά, αλλά όχι πάντοτε, σχηματίζουν **ιοντικές ενώσεις** που αποτελούνται από κατιόντα και ανιόντα σε κρυσταλλική διάταξη. Οι «χημικοί δεσμοί» σε μια ιοντική ένωση οφείλονται στις κουλομπικές αλληλεπιδράσεις (Ενότητα Θ.4) μεταξύ όλων των ιόντων στον κρύσταλλο, και δεν είναι σωστό να αναφερόμαστε σε δεσμούς μεταξύ συγκεκριμένων ζευγών γειτονικών ιόντων. Η μικρότερη μονάδα μιας ιοντικής ένωσης ονομάζεται **μονάδα τύπου**. Έτσι, το $NaNO_3$, που αποτελείται από ένα κατιόν Na^+ και ένα ανιόν NO_3^-, είναι η μονάδα τύπου του νιτρικού νατρίου. Ενώσεις που δεν περιέχουν μεταλλικό στοιχείο σχηματίζουν τυπικά **ομοιοπολικές ενώσεις** που αποτελούνται από διακριτά μόρια. Σε αυτή την περίπτωση, οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων ενός μορίου είναι **ομοιοπολικοί**, δηλαδή αποτελούνται από κοινά ζεύγη ηλεκτρονίων.

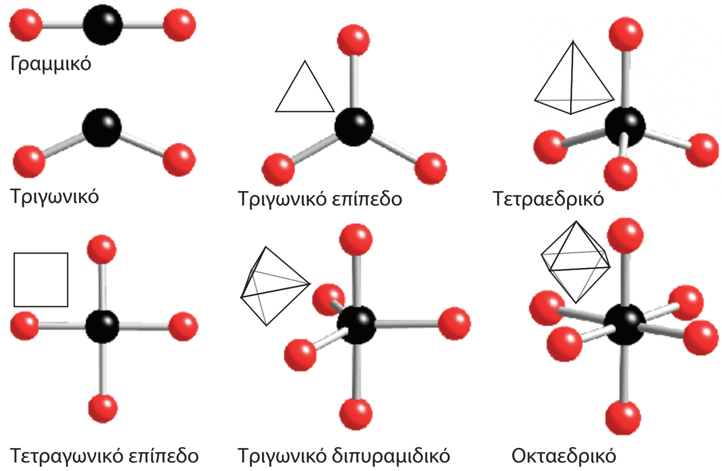
Πρακτική συμβουλή Μερικοί χημικοί χρησιμοποιούν τον όρο «μόριο» για να δηλώσουν την ελάχιστη μονάδα μιας ένωσης με τη σύσταση της μακροσκοπικής ύλης ανεξάρτητα του αν είναι ιοντική ή ομοιοπολική ένωση και έτσι αναφέρονται στο «μόριο του NaCl». Εμείς χρησιμοποιούμε τον όρο «μόριο» για να δηλώσουμε μια διακριτή οντότητα με ομοιοπολικούς δεσμούς (όπως το H_2O)· για μια ιοντική ένωση χρησιμοποιούμε τον όρο «μονάδα τύπου».

Η διάταξη των δεσμών μεταξύ γειτονικών ατόμων περιγράφεται σχεδιάζοντας τη **δομή κατά Lewis**, στην οποία οι δεσμοί παρουσιάζονται ως γραμμές και τα **μονήρη ζεύγη** ηλεκτρονίων, δηλαδή τα ζεύγη ηλεκτρονίων σθένους που δεν χρησιμοποιούνται στο δεσμό, παρουσιάζονται ως τελείες. Η δομή κατά Lewis κατασκευάζεται επιτρέποντας σε κάθε άτομο να μοιράζεται ηλεκτρόνια έως ότου αποκτήσει μια **οκτάδα** ηλεκτρονίων (για το υδρογόνο, μια *δυάδα* ηλεκτρονίων). Ένα κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων αποτελεί έναν **απλό δεσμό**, δύο κοινά ζεύγη συνιστούν έναν **διπλό δεσμό**, και τρία κοινά ζεύγη αποτελούν έναν **τριπλό δεσμό**. Άτομα των στοιχείων της Περιόδου 3 και μετά μπορούν να δεχθούν περισσότερα από οκτώ ηλεκτρόνια στη στιβάδα σθένους τους και «επεκτείνουν την οκτάδα» τους έως ότου γίνουν **υπερπολικά**, δηλαδή, σχηματίζουν περισσότερους δεσμούς από όσους θα επέτρεπε ο κανόνας της οκτάδας (π.χ. το SF_6), ή σχηματίζουν περισσότερους δεσμούς σε μικρό αριθμό ατόμων (παραδείγματος χάριν, η δομή κατά Lewis του SO_4^{2-} με έναν ή περισσότερους διπλούς δεσμούς). Όταν μπορούμε να γράψουμε περισσότερες της μίας δομές κατά Lewis για μια δεδομένη διάταξη ατόμων, υποθέτουμε ότι είναι δυνατόν να συμβεί **συντονισμός**, μια μείξη δηλαδή των δομών, και έτσι να κατανεμηθεί χαρακτήρας πολλαπλού δεσμού σε όλη την έκταση του μορίου (παραδείγματος χάριν, οι δύο δομές Kekulé του βενζολίου). Παραδείγματα δομών κατά Lewis παρουσιάζονται στο Σχ. Θ.1.

Εκτός από τις απλούστερες των περιπτώσεων, μια δομή κατά Lewis δεν εκφράζει την τριδιάστατη δομή του μορίου. Η απλούστερη προσέγγιση για την πρόβλεψη του σχήματος του μορίου είναι η **θεωρία άπωσης ζευγών ηλεκτρονίων στιβάδας σθένους** (valence-shell electron pair repulsion theory, VSEPR). Σε αυτή την προσέγγιση, οι περιοχές με την υψηλότερη ηλεκτρονιακή πυκνότητα, όπως αναπαριστώνται από δεσμούς —είτε απλούς είτε πολλαπλούς— και μονήρη ζεύγη, προσανατολίζονται γύρω από το κεντρικό άτομο με τρόπο ώστε να μεγιστοποιείται η απόστασή τους. Η ταξινόμηση των σχημάτων των μορίων γίνεται με βάση τις θέσεις των συνδεδεμένων ατό-

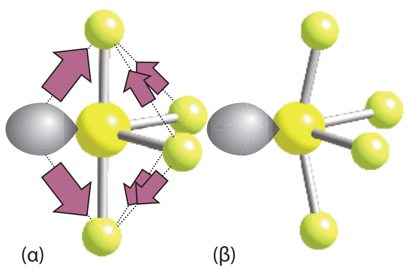


Σχ. Θ.1 Μια συλλογή από τυπικές δομές Lewis για απλά μόρια και ιόντα. Οι δομές δείχνουν τη διάταξη των δεσμών και των μονήρων ηλεκτρονίων και, εκτός από τις απλές περιπτώσεις, δεν εκφράζουν το σχήμα των μορίων.



Σχ. Θ.2 Τα ονόματα των γεωμετρικών σχημάτων που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή συμμετρικών πολυατομικών μορίων και ιόντων.

μων (όχι των μονήρων ζευγών). Έτσι, τέσσερις περιοχές ηλεκτρονιακής πυκνότητας υιοθετούν τετραεδρική διάταξη· αν ένα άτομο βρίσκεται σε κάθε μία από αυτές τις θέσεις (όπως στο CH_4), τότε το μόριο είναι τετραεδρικό· αν υπάρχει ένα άτομο σε μόνο τρεις από αυτές τις θέσεις (όπως στην NH_3), τότε το μόριο είναι τριγωνικό πυραμιδικό, κ.ο.κ. Τα ονόματα των διαφόρων σχημάτων φαίνονται στο Σχ. Θ.2. Λεπτομερέστερα, η θεωρία δέχεται ότι τα μονήρη ζεύγη απωθούν τα δεσμικά ζεύγη πιο ισχυρά από ό,τι τα δεσμικά ζεύγη απωθούνται μεταξύ τους. Το σχήμα που υιοθετεί τότε ένα μόριο, αν δεν είναι πλήρως καθορισμένο από τη συμμετρία, είναι τέτοιο ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι απώσεις από τα μονήρη ζεύγη. Έτσι, στο SF_4 το μονήρες ζεύγος (γκρι χρώμα στο Σχ. Θ.3) υιοθετεί μια ισημερινή θέση και οι δύο αξονικοί δεσμοί S–F απομακρύνονται ελαφρώς από αυτό, για να δώσουν ένα κεκαμμένο μόριο.



Σχ. Θ.3 (α) Η επίδραση στο σχήμα του μορίου SF_4 σύμφωνα με το μοντέλο VSEPR. (β) Ως αποτέλεσμα, το μόριο αποκτά κεκαμμένο σχήμα.

Οι ομοιοπολικοί δεσμοί μπορεί να είναι **πολικοί**, να αντιστοιχούν δηλαδή σε ανισομερές μοίρασμα του ζεύγους ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα το ένα άτομο να έχει μερικό θετικό φορτίο (που συμβολίζεται με $\delta+$) και το άλλο να έχει μερικό αρνητικό φορτίο ($\delta-$). Η ικανότητα ενός ατόμου να έλκει ηλεκτρόνια προς αυτό όταν μετέχει σε ένα μόριο μετριέται με την **ηλεκτραρνητικότητα**, χ, του στοιχείου. Δύο ίσα και αντίθετα φορτία $+Q$ και $-Q$ που απέχουν μεταξύ τους απόσταση d συνιστούν ένα **ηλεκτρικό δίπολο** με **ηλεκτρική διπολική ροπή** μέτρου $\mu = Qd$. Ένα μόριο εμφανίζεται συνολικά ως πολικό ή μη πολικό ανάλογα με τη διάταξη των δεσμών του, διότι σε μόρια υψηλής συμμετρίας μπορεί να μην υπάρχει συνολικό δίπολο. Έτσι, παρόλο που το γραμμικό μόριο CO_2 (του οποίου η δομή είναι OCO) έχει πολικούς δεσμούς CO, οι επιδράσεις τους αλληλοαναιρούνται και το μόριο ως όλον δεν είναι πολικό.

Θ.3 Μακροσκοπική ύλη

Κύρια σημεία **(α) Οι φυσικές καταστάσεις της μακροσκοπικής ύλης είναι η στερεή, η υγρή και η αέρια. (β) Η κατάσταση ενός δείγματος μακροσκοπικής ύλης ορίζεται καθορίζοντας τις ιδιότητές του, όπως η μάζα, ο όγκος, η ποσότητα, η πίεση και η θερμοκρασία. (γ) Ο νόμος των τέλειων αερίων είναι μια σχέση μεταξύ της πίεσης, του όγκου, της ποσότητας και της θερμοκρασίας ενός εξιδανικευμένου αερίου.**

Η **μακροσκοπική ύλη** αποτελείται από μεγάλο αριθμό ατόμων, μορίων ή ιόντων. Η φυσική της κατάσταση μπορεί να είναι στερεή, υγρή ή αέρια:

Ένα **στερεό** είναι μια μορφή ύλης που υιοθετεί και διατηρεί ένα σχήμα που είναι ανεξάρτητο από το δοχείο το οποίο καταλαμβάνει.

Ένα **υγρό** είναι μια μορφή ύλης που υιοθετεί το σχήμα του μέρους του δοχείου που καταλαμβάνει (μέσα σε βαρυτικό πεδίο, είναι το χαμηλότερο μέρος) και διαχωρίζεται από το μη κατειλημμένο μέρος του δοχείου με μια καθορισμένη επιφάνεια.

Ένα **αέριο** είναι μια μορφή ύλης που γεμίζει αμέσως οποιοδήποτε δοχείο καταλαμβάνει.

Ένα υγρό και ένα στερεό είναι παραδείγματα **συμπυκνωμένης κατάστασης** της ύλης. Ένα υγρό και ένα αέριο είναι παραδείγματα **ρευστής** μορφής της ύλης: ρέουν αποκρινόμενα στις δυνάμεις (όπως η βαρύτητα) που ασκούνται.

Η κατάσταση ενός μακροσκοπικού δείγματος ύλης ορίζεται καθορίζοντας τις τιμές διαφόρων ιδιοτήτων. Μεταξύ αυτών είναι οι εξής:

Η **μάζα**, m, ένα μέτρο της ποσότητας της ύλης (μονάδα μέτρησης: χιλιόγραμμο, kg).

Ο **όγκος**, V, ένα μέτρο της ποσότητας του χώρου που καταλαμβάνει το δείγμα (μονάδα μέτρησης: κυβικό μέτρο, m^3).

Η **ποσότητα ουσίας**, n, ένα μέτρο του αριθμού των καθορισμένων οντοτήτων (ατόμων, μορίων ή μονάδων τύπου) (μονάδα μέτρησης: mole, mol).

Μια **εκτατική ιδιότητα** της μακροσκοπικής ύλης είναι μια ιδιότητα που εξαρτάται από την ποσότητα ουσίας που περιέχεται στο δείγμα· μια **εντατική ιδιότητα** είναι μια ιδιότητα που είναι ανεξάρτητη από την ποσότητα ουσίας. Ο όγκος είναι εκτατική ιδιότητα· η πυκνότητα μάζας, ρ , το πηλίκο της μάζας του δείγματος διά του όγκου του, $\rho = m/V$, είναι εντατική.

Η ποσότητα ουσίας, n (κοινώς «ο αριθμός των mole»), είναι ένα μέτρο του αριθμού των καθορισμένων οντοτήτων που περιέχονται σε ένα δείγμα. «Ποσότητα ουσίας» είναι η επίσημη ονομασία της ποσότητας· συχνά απλουστεύεται στο «χημική ποσότητα» ή πιο απλά «ποσότητα». Η μονάδα μέτρησης 1 mol ορίζεται ως ο αριθμός των ατόμων άνθρακα που περιέχονται σε ακριβώς 12 g άνθρακα-12. Ο αριθμός των οντοτήτων ανά mole ονομάζεται **σταθερά του Avogadro**, N_A· η τρέχουσα αποδεκτή τιμή είναι $6{,}022 \times 10^{23}\ \mathrm{mol}^{-1}$ (σημειώστε ότι το N_A έχει μονάδες, δεν είναι καθαρός αριθμός). Η **γραμμομοριακή* μάζα μιας ουσίας**, M (μονάδα μέτρησης: αυστηρά, χιλιόγραμμα ανά mole, αλλά συνήθως εκφράζεται σε γραμμάρια ανά mole, $\mathrm{g\ mol^{-1}}$) είναι η μάζα ανά mole ατόμων, μορίων ή μονάδων τύπου της ουσίας. Η ποσότητα ουσίας καθορισμένων οντοτήτων σε ένα δείγμα μπορεί εύκολα να υπολογιστεί από τη μάζα του δείγματος, σημειώνοντας ότι

$$n = \frac{m}{M} \tag{Θ.1}$$

Ένα δείγμα ύλης μπορεί να υφίσταται **πίεση**, p (μονάδα μέτρησης: pascal, Pa· $1\ \mathrm{Pa} = 1\ \mathrm{kg\ m^{-1}\ s^{-2}}$), η οποία ορίζεται ως η δύναμη, F, που του ασκείται, διά της επιφάνειας, A, στην οποία εφαρμόζεται η δύναμη. Ένα δείγμα αερίου ασκεί πίεση στα τοιχώματα του δοχείου που το περιέχει διότι τα μόρια του αερίου βρίσκονται σε αδιάκοπη, τυχαία κίνηση και όταν συγκρούονται με τα τοιχώματα ασκούν δυνάμεις σε

*Σ.τ.Ε.: Με τον όρο γραμμομοριακή αποδίδεται εδώ ό όρος molar ο οποίος, όπως γίνεται φανερό από το κείμενο, δεν αναφέρεται αποκλειστικά σε μόρια. Γενικά, η απόδοση του ίδιου του mole στην ελληνική γλώσσα δεν μπορεί να είναι μονοσήμαντη. Π.χ., συχνά χρησιμοποιούνται οι όροι γραμμομόριο, γραμμοάτομο ή γραμμοϊόν, ανάλογα με το είδος των οντοτήτων στις οποίες αναφερόμαστε. Στη συνέχεια, θα χρησιμοποιούμε γενικά τον όρο γραμμομοριακός/ή/ό για τον όρο molar, ενώ θα κρατήσουμε την αγγλική λέξη mole ως έχει στη ροή του κειμένου. Ο συμβολισμός της αντίστοιχης μονάδας μέτρησης είναι mol, όπως φαίνεται λίγο πιο πάνω στη σελίδα αυτή.

Πρακτική συμβουλή Δώστε προσοχή στη διάκριση μεταξύ της ατομικής ή της μοριακής μάζας (της μάζας ενός ατόμου ή μορίου μετρημένης σε kg) και της γραμμομοριακής μάζας (της μάζας ανά mole ατόμων ή μορίων μετρημένης σε $\mathrm{kg\ mol^{-1}}$). Οι *σχετικές* μάζες ατόμων και μορίων, $M_\mathrm{r} = m/m_\mathrm{u}$, όπου m η μάζα του ατόμου ή του μορίου και m_u η ατομική μονάδα μάζας, ακόμα ονομάζονται συχνά «ατομικό βάρος» και «μοριακό βάρος» παρά το ότι είναι αδιάστατες ποσότητες και όχι βάρη (βαρυτική δύναμη που ασκείται σε ένα αντικείμενο). Ο όρος διατηρείται ακόμα και κατά IUPAC για «ιστορικούς λόγους».

αυτά. Η συχνότητα των κρούσεων είναι συνήθως τόσο μεγάλη που η δύναμη, και επομένως και η πίεση, είναι πρακτικά σταθερή. Παρόλο που το pascal είναι η μονάδα μέτρησης της πίεσης στο SI (Ενότητα Θ.6), συχνά εκφράζουμε την πίεση σε bar (1 bar $= 10^5$ Pa) ή σε ατμόσφαιρες (1 atm = 101.325 Pa ακριβώς), τα οποία αντιστοιχούν και τα δύο σε τυπική ατμοσφαιρική πίεση. Θα δούμε ότι, επειδή πολλές φυσικές ιδιότητες εξαρτώνται από την πίεση που ασκείται σε ένα δείγμα, είναι πρέπον να επιλέξουμε μια ορισμένη τιμή της πίεσης για να αναφέρουμε τις τιμές τους. Η **πρότυπη πίεση** αναφοράς για τις φυσικές ιδιότητες έχει οριστεί ως $p^{\ominus} = 1$ bar ακριβώς. Θα δούμε το ρόλο της πρότυπης πίεσης ξεκινώντας από το Κεφάλαιο 2.

Πρακτική συμβουλή Σημειώστε ότι γράφουμε $T = 0$, και όχι $T = 0$ K. Οι γενικές δηλώσεις στην επιστήμη πρέπει να εκφράζονται χωρίς αναφορά σε συγκεκριμένο σύστημα μονάδων. Επιπλέον, επειδή η T (αντίθετα με τη θ) είναι απόλυτη, το χαμηλότερο σημείο είναι το 0 ανεξάρτητα από την κλίμακα που χρησιμοποιείται για την έκφραση των υψηλότερων θερμοκρασιών (όπως η κλίμακα Kelvin ή η κλίμακα Rankine). Με την ίδια λογική, γράφουμε $m = 0$ και όχι $m = 0$ kg, καθώς και $l = 0$ και όχι $l = 0$ m.

Για να καθορίσουμε την κατάσταση ενός δείγματος πλήρως είναι επίσης απαραίτητο να δώσουμε τη **θερμοκρασία** του, T. Η θερμοκρασία αυστηρά είναι μια ποσότητα που καθορίζει την κατεύθυνση προς την οποία ρέει η ενέργεια υπό μορφή θερμότητας όταν δύο δείγματα έρθουν σε επαφή μέσω θερμικά αγώγιμων τοιχωμάτων: ενέργεια ρέει από το δείγμα με την υψηλότερη θερμοκρασία προς το δείγμα με τη χαμηλότερη θερμοκρασία. Το σύμβολο T χρησιμοποιείται για να δηλώσει τη **θερμοδυναμική θερμοκρασία**, που είναι μια απόλυτη κλίμακα με χαμηλότερο σημείο το $T = 0$. Θερμοκρασίες πάνω από $T = 0$ συνήθως εκφράζονται χρησιμοποιώντας την **κλίμακα Kelvin**, στην οποία οι διαβαθμίσεις της θερμοκρασίας ονομάζονται **kelvin** (K). Η κλίμακα Kelvin ορίζεται θέτοντας το τριπλό σημείο του νερού (τη θερμοκρασία στην οποία πάγος, υγρό νερό και υδρατμοί βρίσκονται σε αμοιβαία ισορροπία) ακριβώς στους 273,16 K. Το σημείο πήξης του νερού (το σημείο τήξης του πάγου) σε 1 atm βρίσκεται τότε πειραματικά ότι είναι 0,01 K κάτω από το τριπλό σημείο, έτσι το σημείο πήξης του νερού είναι 273,15 K. Η κλίμακα Kelvin δεν είναι κατάλληλη για καθημερινές μετρήσεις της θερμοκρασίας, έτσι συνήθως χρησιμοποιούμε την **κλίμακα Κελσίου**, η οποία ορίζεται μέσω της κλίμακας Kelvin ως εξής

$$\theta/°\mathrm{C} = T/\mathrm{K} - 273{,}15 \qquad \text{Ορισμός της κλίμακας Κελσίου} \qquad (\Theta.2)$$

Έτσι, το σημείο πήξης του νερού είναι 0°C και το σημείο βρασμού του (υπό πίεση 1 atm) έχει βρεθεί ότι είναι 100°C (ακριβέστερα 99,974°C). Σημειώστε ότι σε αυτό το βιβλίο το T δηλώνει πάντοτε τη θερμοδυναμική (απόλυτη) θερμοκρασία και ότι οι θερμοκρασίες στην κλίμακα Κελσίου θα συμβολίζονται με θ.

Πρακτική συμβουλή Παρόλο που ο όρος «ιδανικό αέριο» χρησιμοποιείται σχεδόν παντού αντί του όρου «τέλειο αέριο», υπάρχουν λόγοι για να προτιμούμε τον δεύτερο, όπως θα εξηγήσουμε στο Κεφάλαιο 5.

Οι ιδιότητες που ορίζουν την κατάσταση ενός συστήματος δεν είναι γενικά ανεξάρτητες η μια από την άλλη. Το πιο σημαντικό παράδειγμα μιας σχέσης μεταξύ τους παρέχεται από το εξιδανικευμένο ρευστό που είναι γνωστό ως **τέλειο αέριο** (επίσης και ως «ιδανικό αέριο»)

$$pV = nRT \qquad \text{Εξίσωση τέλειου αερίου} \qquad (\Theta.3)$$

Εδώ, R είναι η **σταθερά των αερίων**, μια παγκόσμια σταθερά (υπό την έννοια ότι είναι ανεξάρτητη από τη χημική ταυτότητα του αερίου) με τιμή 8,314 J K^{-1} mol^{-1}. Η εξίσωση Θ.3 είναι κεντρική στην ανάπτυξη της περιγραφής των αερίων στο Κεφάλαιο 1.

Θ.4 Ενέργεια

Κύρια σημεία **(α) Ενέργεια είναι η ικανότητα παραγωγής έργου. (β) Η ολική ενέργεια ενός σωματιδίου είναι το άθροισμα της κινητικής και της δυναμικής του ενέργειας. Η κινητική ενέργεια ενός σωματιδίου είναι η ενέργεια που διαθέτει λόγω της κίνησής του. Η δυναμική ενέργεια ενός σωματιδίου είναι η ενέργεια που διαθέτει λόγω της θέσης του. (γ) Η δυναμική ενέργεια Coulomb δύο φορτίων που απέχουν απόσταση r μεταβάλλεται ως $1/r$.**

Μεγάλο μέρος της χημείας ασχολείται με τη μεταφορά και τις μετατροπές της ενέργειας, έτσι πρέπει να ορίσουμε αυτή την οικεία ποσότητα με ακρίβεια: **ενέργεια** είναι η δυνατότητα παραγωγής έργου. Το έργο, με τη σειρά του, ορίζεται ως κίνηση ενάντια σε μια αντιτιθέμενη δύναμη. Η μονάδα μέτρησης της ενέργειας στο SI είναι το joule (J), με

$$1\ \mathrm{J} = 1\ \mathrm{kg\ m^2\ s^{-2}}$$

(βλέπε Ενότητα Θ.7).

Ένα σώμα μπορεί να διαθέτει δύο είδη ενέργειας, κινητική και δυναμική. Η **κινητική ενέργεια**, E_k, ενός σώματος είναι η ενέργεια που διαθέτει ένα σώμα λόγω της κίνησής του. Για ένα σώμα μάζας m που κινείται με ταχύτητα v είναι

$$E_\mathrm{k} = \tfrac{1}{2}mv^2 \qquad (\Theta.4)$$

Κινητική ενέργεια

Η **δυναμική ενέργεια**, E_p ή συνηθέστερα V, ενός σώματος είναι η ενέργεια που διαθέτει το σώμα λόγω της θέσης του. Δεν μπορεί να δοθεί κάποια γενική έκφραση για τη δυναμική ενέργεια διότι εξαρτάται από τον τύπο της δύναμης που ασκείται στο σώμα. Για ένα σωματίδιο μάζας m σε ύψος h από την επιφάνεια της Γης και κοντά σε αυτήν, η βαρυτική δυναμική ενέργεια είναι

$$V(h) = V(0) + mgh \qquad (\Theta.5)$$

Βαρυτική δυναμική ενέργεια

όπου g η **επιτάχυνση της βαρύτητας** ($g = 9{,}81\ \mathrm{m\ s^{-2}}$). Το μηδέν της δυναμικής ενέργειας είναι αυθαίρετο, και σε αυτή την περίπτωση, θέτουμε συνήθως $V(0) = 0$.

Ένα από τα πιο σημαντικά είδη δυναμικής ενέργειας στη χημεία είναι η **δυναμική ενέργεια Coulomb**, η δυναμική ενέργεια της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης μεταξύ δύο σημειακών ηλεκτρικών φορτίων. Για δύο σημειακά φορτία Q_1 και Q_2 σε απόσταση r στο κενό

$$V(r) = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\varepsilon_0 r} \qquad (\Theta.6)$$

Δυναμική ενέργεια Coulomb

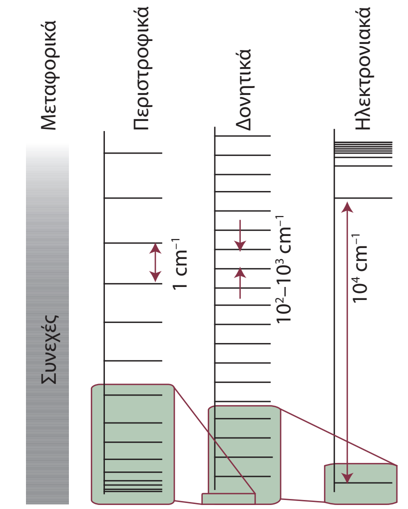
Κατά σύμβαση (όπως εδώ) θέτουμε τη δυναμική ενέργεια ίση με μηδέν όταν η απόσταση μεταξύ των δύο φορτίων είναι άπειρη. Τότε, δύο ετερώνυμα φορτία έχουν αρνητική δυναμική ενέργεια σε πεπερασμένη απόσταση, ενώ δύο ομώνυμα φορτία έχουν θετική δυναμική ενέργεια. Το φορτίο εκφράζεται σε coulomb (C), συχνά όμως και ως πολλαπλάσιο του θεμελιώδους φορτίου, e. Έτσι, το φορτίο ενός ηλεκτρονίου είναι $-e$ και αυτό του πρωτονίου είναι $+e$· το φορτίο ενός ιόντος είναι ze, όπου z ο **αριθμός φορτίου** (θετικός για κατιόντα, αρνητικός για ανιόντα). Η σταθερά ε_0 είναι η **επιτρεπτότητα του κενού**, μια θεμελιώδης σταθερά με τιμή $8{,}854 \times 10^{-12}\ \mathrm{C^2\ J^{-1}\ m^{-1}}$. Σε ένα μέσο διαφορετικό από το κενό, η δυναμική ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ δύο φορτίων ελαττώνεται, και η επιτρεπτότητα του κενού αντικαθίσταται από την **επιτρεπτότητα**, ε, του μέσου. Η επιτρεπτότητα εκφράζεται συνήθως ως πολλαπλάσιο της επιτρεπτότητας του κενού

$$\varepsilon = \varepsilon_\mathrm{r}\varepsilon_0 \qquad (\Theta.7)$$

όπου ε_r η αδιάστατη **σχετική επιτρεπτότητα** (παλαιότερα ονομαζόταν *διηλεκτρική σταθερά*).

Η **ολική ενέργεια** ενός σωματιδίου είναι το άθροισμα της κινητικής και της δυναμικής του ενέργειας

$$E = E_\mathrm{k} + E_\mathrm{p} \qquad (\Theta.8)$$



Σχ. Θ.4 Οι τυπικές αποστάσεις των ενεργειακών επιπέδων (εκφρασμένες ως κυματαριθμοί) για τέσσερις τύπους συστήματος.

Χρησιμοποιούμε συχνά την *αρχή διατήρησης της ενέργειας·* δηλαδή, η ενέργεια ούτε καταστρέφεται ούτε δημιουργείται. Παρόλο που η ενέργεια μπορεί να μεταφερθεί από μια θέση σε μια άλλη και να μετατραπεί από μια μορφή σε μια άλλη, η ολική ενέργεια παραμένει σταθερή.

Θ.5 Η σχέση μεταξύ των μοριακών και των μακροσκοπικών ιδιοτήτων

Κύρια σημεία **(α) Τα ενεργειακά επίπεδα σωματιδίων περιορισμένων στο χώρο είναι κβαντωμένα. (β) Η κατανομή Boltzmann είναι ένας τύπος υπολογισμού των σχετικών πληθυσμών καταστάσεων διαφόρων ενεργειών. (γ) Το θεώρημα ισοκατανομής παρέχει έναν τρόπο υπολογισμού της ενέργειας κάποιων συστημάτων.**

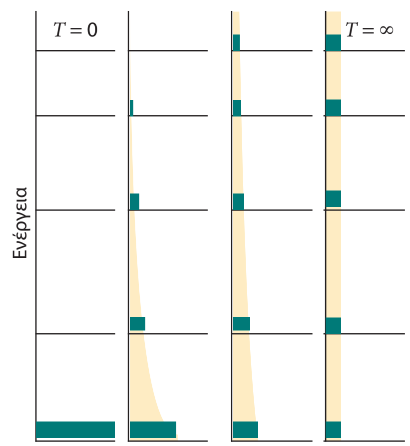
Η ενέργεια ενός μορίου, ατόμου ή υποατομικού σωματιδίου το οποίο είναι περιορισμένο σε μια περιοχή του χώρου είναι **κβαντωμένη**, ή αλλιώς περιορίζεται σε συγκεκριμένες διακριτές τιμές. Αυτές οι επιτρεπόμενες τιμές ενέργειας ονομάζονται **ενεργειακά επίπεδα**. Οι τιμές των επιτρεπόμενων ενεργειών εξαρτώνται από τα χαρακτηριστικά του σωματιδίου (π.χ. τη μάζα του) και την έκταση της περιοχής στην οποία είναι περιορισμένο. Η κβάντωση της ενέργειας είναι πολύ σημαντική —υπό την έννοια ότι οι αποστάσεις των ενεργειακών επιπέδων είναι μεγάλες— για σωματίδια μικρής μάζας περιορισμένα σε μικρές περιοχές του χώρου. Συνεπώς, η κβάντωση έχει μεγάλη σημασία για ηλεκτρόνια στα άτομα και στα μόρια, αλλά συνήθως δεν έχει σημασία για μακροσκοπικά σώματα. Για σωματίδια σε δοχεία μακροσκοπικών διαστάσεων η απόσταση των ενεργειακών επιπέδων είναι τόσο μικρή ώστε για πρακτικούς λόγους η κίνηση των σωματιδίων στο χώρο —η μεταφορική τους κίνηση— δεν είναι κβαντωμένη και μπορεί πρακτικά να θεωρείται συνεχής. Όπως θα δούμε στο Κεφάλαιο 7, η κβάντωση αποκτά ολοένα και μεγαλύτερη σημασία καθώς εστιάζουμε την προσοχή μας διαδοχικά από την περιστροφική στη δονητική και μετά στην ηλεκτρονιακή κίνηση. Η απόσταση των περιστροφικών ενεργειακών επιπέδων (σε ορισμένα μόρια, περίπου 10^{-23} J ή 0,01 zJ, που αντιστοιχεί σε περίπου 0,01 kJ mol^{-1}) είναι μικρότερη από εκείνη των δονητικών ενεργειακών επιπέδων (περίπου 10 kJ mol^{-1}), η οποία με τη σειρά της είναι μικρότερη εκείνης των ηλεκτρονιακών ενεργειακών επιπέδων (περίπου 10^{-18} J ή 1 aJ, που αντιστοιχεί σε περίπου 10^3 kJ mol^{-1}). Στο σχήμα Θ.4 απεικονίζονται αυτές οι τυπικές αποστάσεις μεταξύ ενεργειακών επιπέδων.

Σύντομο σχόλιο
Τα μη συνήθη αλλά χρήσιμα προθέματα z (zepto) και a (atto) εξηγούνται στην Ενότητα Θ.7 στη χρήση των μονάδων μέτρησης.

(α) Η κατανομή Boltzmann

Η συνεχής θερμική ανατάραξη που υφίστανται τα μόρια σε ένα δείγμα όταν $T > 0$ διασφαλίζει ότι κατανέμονται σε όλα τα διαθέσιμα ενεργειακά επίπεδα. Ένα συγκεκριμένο μόριο μπορεί να βρίσκεται σε μια κατάσταση που αντιστοιχεί σε χαμηλότερη ενέργεια σε μια στιγμή, και έπειτα να διεγερθεί σε μια κατάσταση υψηλότερης ενέργειας την επόμενη στιγμή. Παρόλο που δεν μπορούμε να παρακολουθούμε την κατάσταση ενός συγκεκριμένου μορίου, μπορούμε να μιλάμε για τον *μέσο* αριθμό μορίων σε κάθε κατάσταση. Αν και τα μεμονωμένα μόρια μπορεί να αλλάζουν καταστάσεις εξαιτίας των κρούσεων, ο μέσος αριθμός μορίων σε κάθε κατάσταση είναι σταθερός (εφόσον η θερμοκρασία παραμένει σταθερή).

Ο μέσος αριθμός μορίων σε μια κατάσταση ονομάζεται **πληθυσμός** της κατάστασης. Μόνο η χαμηλότερης ενέργειας κατάσταση είναι κατειλημμένη σε $T = 0$. Η αύξηση της θερμοκρασίας διεγείρει κάποια μόρια σε καταστάσεις υψηλότερης ενέργειας, και ολοένα και περισσότερες καταστάσεις γίνονται προσιτές καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται περαιτέρω (Σχ. Θ.5). Ο τύπος υπολογισμού των σχετικών πληθυσμών των καταστάσεων διαφόρων ενεργειών ονομάζεται **κατανομή Boltzmann** και εξήχθη από τον αυστριακό επιστήμονα Ludwig Boltzmann στα τέλη του δέκατου ένατου αιώνα. Αν και θα εξαγάγουμε και θα μελετήσουμε λεπτομερέστερα την κατανομή αυτή στο



Σχ. Θ.5 Η κατανομή Boltzmann των πληθυσμών ενός συστήματος με πέντε ενεργειακά επίπεδα καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται από το μηδέν έως το άπειρο.

Κεφάλαιο 15, σε αυτό το σημείο είναι σημαντικό να γνωρίζουμε ότι δίνει το λόγο των αριθμών των σωματιδίων σε καταστάσεις με ενέργειες E_i και E_j ως εξής

$$\frac{N_i}{N_j} = e^{-(E_i - E_j)/kT} \qquad \text{Κατανομή Boltzmann} \qquad (\Theta.9)$$

όπου k η **σταθερά του Boltzmann**, μια θεμελιώδης σταθερά της οποίας η τιμή είναι $k = 1{,}381 \times 10^{-23}$ J K^{-1}. Η σταθερά αυτή εμφανίζεται σε όλη τη φυσικοχημεία, συχνά σε μια κεκαλυμμένη (γραμμομοριακή) μορφή ως η σταθερά των αερίων

$$R = N_A k \qquad (\Theta.10)$$

όπου N_A η σταθερά του Avogadro. Θα δούμε στο Κεφάλαιο 15 ότι η κατανομή του Boltzmann παρέχει τον κρίσιμο σύνδεσμο για την έκφραση των μακροσκοπικών ιδιοτήτων της ύλης συναρτήσει της συμπεριφοράς των ατόμων που την αποτελούν.

Τα σημαντικά χαρακτηριστικά της κατανομής Boltzmann που πρέπει να έχουμε κατά νου είναι τα εξής:

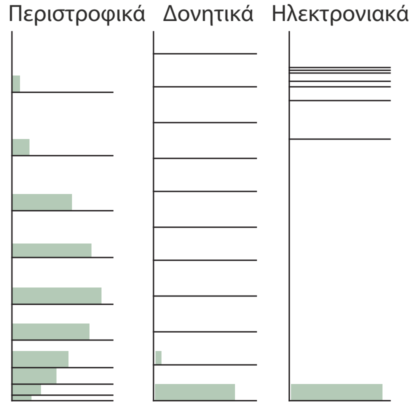
- Όσο υψηλότερη είναι η ενέργεια μιας κατάστασης, τόσο χαμηλότερος είναι ο πληθυσμός της.
- Όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία, τόσο πιο πιθανό είναι μια κατάσταση υψηλής ενέργειας να είναι εποικισμένη.
- Περισσότερα επίπεδα είναι σε σημαντικό βαθμό εποικισμένα αν οι αποστάσεις τους είναι μικρές εν συγκρίσει με το kT (όπως στις περιστροφικές και τις μεταφορικές καταστάσεις), από ό,τι αν οι αποστάσεις τους είναι μεγάλες (όπως στις δονητικές και τις ηλεκτρονιακές καταστάσεις).

Στο σχήμα Θ.6 συνοψίζεται η μορφή της κατανομής Boltzmann για μερικά τυπικά σύνολα ενεργειακών επιπέδων. Το ιδιόμορφο σχήμα του πληθυσμού των περιστροφικών επιπέδων πηγάζει από το γεγονός ότι η εξ. Θ.9 ισχύει για *μεμονωμένες καταστάσεις*, και για μοριακή περιστροφή ο αριθμός των περιστροφικών καταστάσεων που αντιστοιχούν σε δεδομένη ενέργεια αυξάνει με την ενέργεια. Χονδρικά, ο αριθμός των περιστροφικών επιπέδων αυξάνει με την ενέργεια. Επομένως, παρόλο που ο πληθυσμός κάθε *κατάστασης* μειώνεται με την ενέργεια, ο πληθυσμός των *επιπέδων* διέρχεται από ένα μέγιστο.

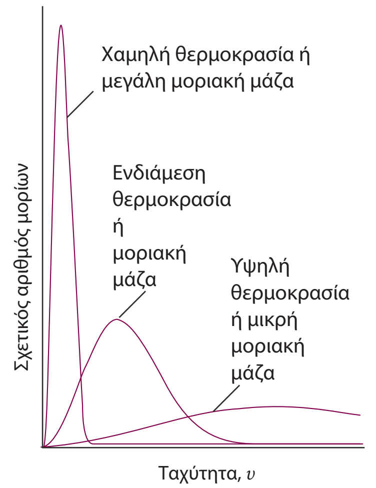
Ένα από τα απλούστερα παραδείγματα της σχέσης μεταξύ μικροσκοπικών και μακροσκοπικών ιδιοτήτων παρέχεται από την **κινητική μοριακή θεωρία**, ένα μοντέλο του τέλειου αερίου. Σε αυτό το μοντέλο, υποθέτουμε ότι τα μόρια, θεωρούμενα ως σωματίδια αμελητέων διαστάσεων, βρίσκονται σε αδιάκοπη, τυχαία κίνηση και δεν αλληλεπιδρούν εκτός από όταν συγκρούονται. Διαφορετικές ταχύτητες αντιστοιχούν σε διαφορετικές κινητικές ενέργειες, έτσι ο τύπος του Boltzmann μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη του ποσοστού των μορίων που έχουν συγκεκριμένη ταχύτητα σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Η έκφραση που δίνει το κλάσμα των μορίων με συγκεκριμένη ταχύτητα ονομάζεται **κατανομή Maxwell**, και έχει τα χαρακτηριστικά που συνοψίζονται στο Σχ. Θ.7. Η κατανομή Maxwell την οποία εξάγουμε και μελετάμε πληρέστερα στο Κεφάλαιο 20, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να δείξουμε ότι η μέση ταχύτητα, $\upsilon_{\text{μέση}}$, των μορίων εξαρτάται από τη θερμοκρασία και τη γραμμομοριακή τους μάζα ως

$$\upsilon_{\text{μέση}} \propto \left(\frac{T}{M}\right)^{1/2} \qquad (\Theta.11)$$

Δηλαδή, η μέση ταχύτητα αυξάνεται με την τετραγωνική ρίζα της θερμοκρασίας και μειώνεται με την τετραγωνική ρίζα της γραμμομοριακής μάζας. Έτσι, η μέση ταχύτητα είναι υψηλή για ελαφριά μόρια σε υψηλές θερμοκρασίες. Η κατανομή δίνει



Σχ. Θ.6 Η κατανομή Boltzmann των πληθυσμών των περιστροφικών, δονητικών και ηλεκτρονιακών ενεργειακών επιπέδων σε θερμοκρασία δωματίου.



Σχ. Θ.7 Η κατανομή των μοριακών ταχυτήτων με τη θερμοκρασία και τη γραμμομοριακή μάζα. Σημειώστε ότι η πιο πιθανή ταχύτητα (που αντιστοιχεί στην κορυφή της κατανομής) αυξάνεται με τη θερμοκρασία και με τη μείωση της γραμμομοριακής μάζας, και ταυτόχρονα η κατανομή γίνεται πλατύτερη.

διαΔραστηριότητα (α) Παραστήστε γραφικά διαφορετικές κατανομές διατηρώντας τη γραμμομοριακή μάζα σταθερή στα 100 g mol^{-1} και μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία του δείγματος μεταξύ 200 K και 2.000 K. (β) Χρησιμοποιήστε τη διαδραστική εφαρμογή από την ιστοσελίδα του βιβλίου για να υπολογίσετε αριθμητικά το κλάσμα των μορίων με ταχύτητες από 100 m s^{-1} έως 200 m s^{-1} στους 300 K και στους 1.000 K. (γ) Με βάση τις παρατηρήσεις σας, δώστε μια μοριακή ερμηνεία της θερμοκρασίας.

ακόμα περισσότερες πληροφορίες από τη μέση τιμή. Παραδείγματος χάριν, η ουρά προς τις μεγάλες ταχύτητες είναι πιο εκτεταμένη σε υψηλές θερμοκρασίες από ό,τι σε χαμηλές, κάτι που υποδεικνύει ότι σε υψηλές θερμοκρασίες περισσότερα μόρια στο δείγμα έχουν ταχύτητες πολύ μεγαλύτερες της μέσης.

(β) Ισοκατανομή

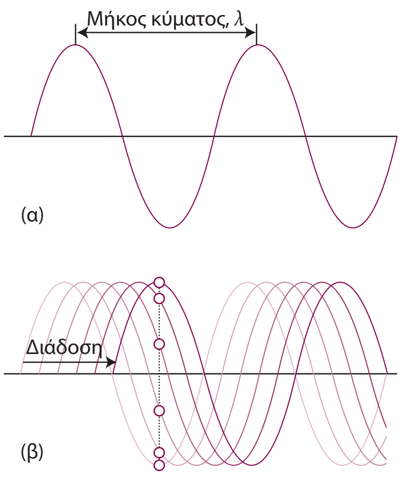
Η κατανομή Boltzmann μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της μέσης ενέργειας που συνδέεται με κάθε τρόπο κίνησης ενός μορίου (όπως θα δούμε λεπτομερώς στα Κεφάλαια 15 και 16). Ωστόσο, για ορισμένους τρόπους κίνησης (που στην πράξη σημαίνει μεταφορά οποιουδήποτε μορίου και περιστροφή όλων εκτός από τα ελαφρύτερα) υπάρχει ένας σύντομος δρόμος, που ονομάζεται **θεώρημα ισοκατανομής**. Σύμφωνα με το θεώρημα αυτό (που προκύπτει από την κατανομή Boltzmann):

> Σε ένα δείγμα σε θερμοκρασία T, όλες οι τετραγωνικές συνεισφορές στην ολική ενέργεια έχουν την ίδια μέση τιμή, $\frac{1}{2}kT$.

Θεώρημα ισοκατανομής

Με τη φράση «τετραγωνική συνεισφορά» εννοούμε απλά μια συνεισφορά που εξαρτάται από το τετράγωνο της θέσης ή της ταχύτητας (της ορμής). Παραδείγματος χάριν, επειδή η κινητική ενέργεια ενός σώματος μάζας m ελεύθερου να μεταφέρεται στις τρεις διαστάσεις είναι $E_k = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2$, υπάρχουν τρεις τετραγωνικοί όροι. Το θεώρημα συνεπάγεται ότι η μέση κινητική ενέργεια για κίνηση παράλληλα στον άξονα x είναι ίδια με τη μέση κινητική ενέργεια για κίνηση παράλληλα στον άξονα y και στον άξονα z. Δηλαδή, σε ένα κανονικό δείγμα (ένα σε θερμική ισορροπία), η ολική ενέργεια είναι εξίσου «κατανεμημένη» σε όλους τους δυνατούς τρόπους κίνησης. Κανένας τρόπος κίνησης δεν είναι πλουσιότερος ενεργειακά εις βάρος των υπολοίπων. Επειδή η μέση συνεισφορά κάθε τρόπου είναι $\frac{1}{2}kT$, η μέση κινητική ενέργεια ενός μορίου ελεύθερου να κινείται στις τρεις διαστάσεις είναι $\frac{3}{2}kT$, αφού υπάρχουν τρεις τετραγωνικές συνεισφορές στην κινητική ενέργεια.

Θα χρησιμοποιήσουμε συχνά το θεώρημα ισοκατανομής για να κάνουμε γρήγορες εκτιμήσεις των ιδιοτήτων των μορίων και για να κρίνουμε το αποτέλεσμα του ανταγωνισμού μεταξύ των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων που ευνοούν την ευταξία και της θερμικής κίνησης που ευνοεί την αταξία.



Σχ. Θ.8 (α) Το μήκος κύματος, λ, ενός κύματος είναι η απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών κορυφών. (β) Το κύμα παριστάνεται διαδιδόμενο προς τα δεξιά με ταχύτητα c. Σε μια δεδομένη θέση, η στιγμιαία απομάκρυνση του κύματος μεταβάλλεται κατά έναν πλήρη κύκλο (οι έξι τελείες που φαίνονται παριστάνουν μισό κύκλο) καθώς το κύμα περνά από το δεδομένο σημείο. Η συχνότητα, ν, είναι το πλήθος των κύκλων ανά δευτερόλεπτο σε δεδομένο σημείο. Το μήκος κύματος και η συχνότητα συνδέονται μέσω της σχέσης $\lambda\nu = c$.

Θ.6 Το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο

Κύριο σημείο **Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία χαρακτηρίζεται από τη διεύθυνση διάδοσης, το μήκος κύματος, τη συχνότητα, τον κυματαριθμό και την κατάσταση πόλωσής της.**

Το φως είναι μια μορφή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Στην κλασική φυσική, η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία γίνεται κατανοητή μέσω του **ηλεκτρομαγνητικού πεδίου**, μιας ταλαντωτικής ηλεκτρικής και μαγνητικής διαταραχής που διαδίδεται ως αρμονικό κύμα στο κενό. Το κύμα διαδίδεται με σταθερή ταχύτητα που ονομάζεται *ταχύτητα του φωτός*, c, η οποία είναι περίπου 3×10^8 m s^{-1}. Όπως υποδηλώνει το όνομά του, το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο έχει δύο συνιστώσες, ένα **ηλεκτρικό πεδίο** που δρα σε φορτισμένα σωματίδια (είτε κινούμενα είτε ακίνητα) και ένα **μαγνητικό πεδίο** που δρα μόνο σε κινούμενα φορτισμένα σωματίδια. Το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο, όπως κάθε περιοδικό κύμα, χαρακτηρίζεται από το **μήκος κύματος**, λ, την απόσταση δηλαδή μεταξύ δύο διαδοχικών κορυφών του κύματος, και τη **συχνότητα**, ν, το πλήθος των φορών σε ένα δεδομένο χρονικό διάστημα που η απομάκρυνσή του σε ένα συγκεκριμένο σημείο επιστρέφει στην αρχική της τιμή, διά του χρονικού αυτού διαστήματος, που συνήθως μετριέται σε δευτερόλεπτα (Σχ. Θ.8). Η συχνότητα μετριέται σε *hertz*, όπου 1 Hz = 1 s^{-1}. Το μήκος κύματος και η συχνότητα ενός ηλεκτρομαγνητικού κύματος συνδέονται μέσω της σχέσης

$$\lambda \nu = c \tag{Θ.12}$$

Επομένως, όσο μικρότερο είναι το μήκος κύματος, τόσο μεγαλύτερη είναι η συχνότητα. Τα χαρακτηριστικά ενός κύματος αναφέρονται επίσης δίνοντας τον **κυματαριθμό**, $\tilde{\nu}$, της ακτινοβολίας, όπου

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \tag{Θ.13}$$

Ο κυματαριθμός μπορεί να ερμηνευθεί ως το πλήθος των πλήρων μηκών κύματος σε ένα δεδομένο μήκος. Οι κυματαριθμοί συνήθως αναφέρονται σε αντίστροφα εκατοστά (cm^{-1}), έτσι ο κυματαριθμός 5 cm^{-1} συνεπάγεται ότι υπάρχουν 5 πλήρη μήκη κύματος σε 1 cm. Μια τυπική τιμή για κυματαριθμό του ορατού φωτός είναι περίπου 15.000 cm^{-1}, που αντιστοιχεί σε 15.000 πλήρη μήκη κύματος σε κάθε εκατοστό. Η ταξινόμηση του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου σύμφωνα με τη συχνότητα και το μήκος κύματός του συνοψίζεται στο Σχ. Θ.9.

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία είναι **επίπεδα πολωμένη** αν το ηλεκτρικό και το μαγνητικό πεδίο ταλαντώνονται το καθένα σε ένα μόνο επίπεδο (Σχ. Θ.10). Το επίπεδο πόλωσης μπορεί να είναι προσανατολισμένο σε οποιαδήποτε διεύθυνση γύρω από τη διεύθυνση διάδοσης με το ηλεκτρικό και το μαγνητικό πεδίο κάθετα στην τελευταία (και κάθετα μεταξύ τους). Ένας άλλος τρόπος πόλωσης είναι η **κυκλική πόλωση**, στην οποία το ηλεκτρικό και το μαγνητικό πεδίο περιστρέφονται γύρω από τη διεύθυνση διάδοσης είτε σε ωρολόγια είτε σε ανθωρολόγια φορά αλλά παραμένουν κάθετα στη διεύθυνση διάδοσης και κάθετα μεταξύ τους.

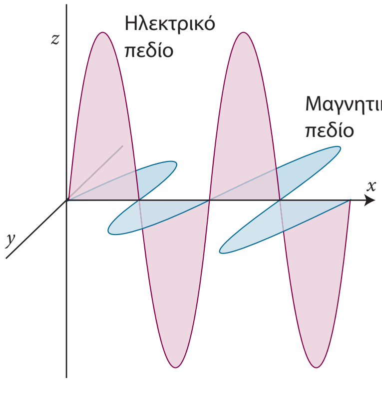
Σύμφωνα με την κλασική ηλεκτρομαγνητική θεωρία, η ένταση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας είναι ανάλογη του τετραγώνου του πλάτους του κύματος. Παραδείγματος χάριν, οι ανιχνευτές ακτινοβολίας που χρησιμοποιούνται στη φασματοσκοπία βασίζονται στην αλληλεπίδραση μεταξύ του ηλεκτρικού πεδίου της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και του στοιχείου ανίχνευσης, έτσι οι εντάσεις του φωτός είναι ανάλογες του τετραγώνου του πλάτους των κυμάτων.

Θ.7 Μονάδες μέτρησης

Κύρια σημεία **(α) Η μέτρηση μιας φυσικής ιδιότητας εκφράζεται ως το γινόμενο μιας αριθμητικής τιμής και μιας μονάδας μέτρησης. (β) Στο Διεθνές Σύστημα μονάδων (SI), οι μονάδες μέτρησης σχηματίζονται από επτά θεμελιώδεις μονάδες, και όλες οι άλλες φυσικές ποσότητες μπορούν να εκφραστούν ως συνδυασμοί αυτών των φυσικών ποσοτήτων και αναφέρονται με βάση τις παράγωγες μονάδες.**

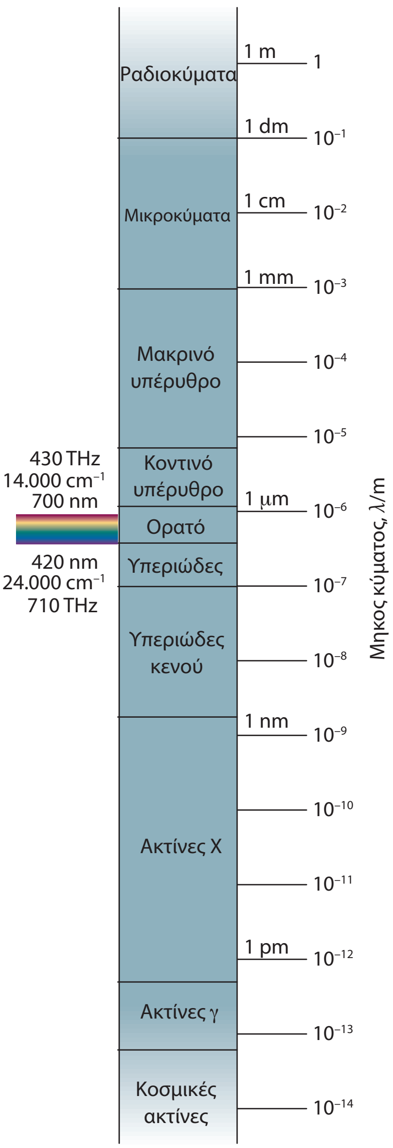
Η μέτρηση μιας φυσικής ιδιότητας εκφράζεται ως εξής

Φυσική ιδιότητα = αριθμητική τιμή × μονάδα μέτρησης



Σχ. Θ.10 Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία αποτελείται από ένα ηλεκτρικό και ένα μαγνητικό πεδίο κάθετα στη διεύθυνση διάδοσης (σε αυτή την περίπτωση η διεύθυνση x), και κάθετα το ένα στο άλλο. Η απεικόνιση αυτή δείχνει ένα επίπεδα πολωμένο κύμα, με το ηλεκτρικό και το μαγνητικό πεδίο να ταλαντώνονται στα επίπεδα xz και xy, αντίστοιχα.

Πρακτική συμβουλή Ίσως ακούσετε από κάποιους τη φράση «συχνότητα τόσων κυματαριθμών». Αυτή η φράση είναι διπλά λανθασμένη. Πρώτον, ο κυματαριθμός και η συχνότητα είναι δύο διαφορετικά φυσικά μεγέθη. Δεύτερον, ο κυματαριθμός είναι φυσικό μέγεθος και όχι μονάδα μέτρησης. Οι διαστάσεις του κυματαριθμού είναι 1/μήκος και συνήθως αναφέρεται σε αντίστροφα εκατοστά, cm^{-1}.



Σχ. Θ.9 Οι περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Τα όρια είναι κατά προσέγγιση.

Παραδείγματος χάριν, ένα μήκος (l) μπορεί να αναφέρεται ως $l = 5{,}1$ m, αν βρεθεί 5,1 φορές μεγαλύτερο από την καθορισμένη μονάδα μήκους, δηλαδή το 1 μέτρο (1 m). Χειριζόμαστε τις μονάδες μέτρησης ως αλγεβρικές ποσότητες, οι οποίες πολλαπλασιάζονται και διαιρούνται. Έτσι, το ίδιο μήκος μπορεί να αναφερθεί ως $l/\mathrm{m} = 5{,}1$. Τα σύμβολα των φυσικών μεγεθών είναι πάντοτε πλάγια (δηλαδή το V είναι το σύμβολο του όγκου, και όχι το V), περιλαμβανομένων και ελληνικών γραμμάτων (έτσι, το σύμβολο της διπολικής ροπής είναι το μ και όχι το μ).

Στο **Διεθνές Σύστημα** μονάδων (SI, από τη γαλλική έκφραση *Système International d'Unités*), οι μονάδες σχηματίζονται από επτά **θεμελιώδεις μονάδες** που παρατίθενται στον Πίνακα Θ.1. Όλα τα άλλα φυσικά μεγέθη μπορούν να εκφραστούν ως συνδυασμοί των αντίστοιχων θεμελιωδών φυσικών μεγεθών και μετρώνται με τις **παράγωγες μονάδες**. Έτσι, ο όγκος είναι (μήκος)^3 και μπορεί να αναφέρεται ως πολλαπλάσιο του ενός κυβικού μέτρου (1 m^3), και η πυκνότητα, που είναι το πηλίκο μάζα/όγκος μπορεί να αναφέρεται ως πολλαπλάσιο του ενός χιλιογράμμου ανά κυβικό μέτρο (1 kg m^{-3}).

Πλήθος παράγωγων μονάδων έχουν ειδικές ονομασίες και σύμβολα. Τα ονόματα των μονάδων που προέρχονται από ονόματα επιστημόνων γράφονται με μικρά γράμματα (π.χ. torr, joule, pascal και kelvin), αλλά τα σύμβολά τους με κεφαλαία (π.χ. Torr, J, Pa και K). Τα πιο σπουδαία για τους δικούς μας σκοπούς παρατίθενται στον Πίνακα Θ.2.

Σε όλες τις περιπτώσεις (και για θεμελιώδη και για παράγωγα μεγέθη), οι μονάδες μέτρησης μπορούν να τροποποιηθούν μέσω ενός προθέματος που δηλώνει έναν παράγοντα δύναμης του 10. Τα ελληνικά προθέματα γράφονται με όρθιους χαρακτήρες (όπως μm, όχι μm). Μεταξύ των πιο κοινών προθεμάτων είναι αυτά που παρατίθενται στον Πίνακα Θ.3. Παραδείγματα χρήσης αυτών των προθεμάτων είναι τα εξής

$$1\ \mathrm{nm} = 10^{-9}\ \mathrm{m} \qquad 1\ \mathrm{ps} = 10^{-12}\ \mathrm{s} \qquad 1\ \mathrm{\mu mol} = 10^{-6}\ \mathrm{mol}$$

Το χιλιόγραμμο (kg) εμφανίζει μια ανωμαλία: αν και πρόκειται για θεμελιώδη μονάδα, ερμηνεύεται ως 10^3 g, και τα προθέματα μπαίνουν στο γραμμάριο (όπως στο 1 mg = 10^{-3} g). Οι δυνάμεις των μονάδων ισχύουν και για το πρόθεμα και για τη μονάδα που τροποποιούν

$$1\ \mathrm{cm}^3 = 1\ (\mathrm{cm})^3 = 1\ (10^{-2}\ \mathrm{m})^3 = 10^{-6}\ \mathrm{m}^3$$

Σημειώστε ότι η γραφή 1 cm^3 δεν σημαίνει 1 c(m^3). Όταν εκτελούμε αριθμητικούς υπολογισμούς, είναι συνήθως ασφαλέστερο να γράφουμε την αριθμητική τιμή ενός μεγέθους ως δύναμη του 10.

Υπάρχουν αρκετές μονάδες που χρησιμοποιούνται ευρέως αλλά δεν αποτελούν μέρος του Διεθνούς Συστήματος. Σε αυτές περιλαμβάνεται το *λίτρο* (L), το οποίο ισούται με 10^3 cm^3 ακριβώς (ή με 1 dm^3) και η *ατμόσφαιρα* (atm), που ισούται με 101,325 kPa ακριβώς. Άλλες μονάδες εξαρτώνται από την τιμή θεμελιωδών σταθερών, και έτσι είναι δυνατόν να μεταβληθούν όταν οι τιμές των θεμελιωδών σταθερών

Πίνακας Θ.1 Οι θεμελιώδεις μονάδες του SI

Φυσικό μέγεθος	Σύμβολο	Θεμελιώδης μονάδα
Μήκος	l	μέτρο, m
Μάζα	m	χιλιόγραμμο, kg
Χρόνος	t	δευτερόλεπτο, s
Ηλεκτρικό ρεύμα	I	αμπέρ, A
Θερμοδυναμική θερμοκρασία	T	κέλβιν, K
Ποσότητα ουσίας	n	mole, mol
Ένταση φωτός	I_v	καντέλα, cd

Πίνακας Θ.2 Κάποιες παράγωγες μονάδες

Φυσική ποσότητα	Παράγωγη μονάδα*	Όνομα παράγωγης μονάδας
Δύναμη	1 kg m s^{-2}	newton, N
Πίεση	1 kg m^{-1} s^{-2} 1 N m^{-2}	pascal, Pa
Ενέργεια	1 kg m^2 s^{-2} 1 N m 1 Pa m^3	joule, J
Ισχύς	1 kg m^2 s^{-3} 1 J s^{-1}	watt, W

* Ισοδύναμοι ορισμοί βάσει των παράγωγων μονάδων δίνονται ακολουθώντας τον ορισμό με βάση τις θεμελιώδεις μονάδες.

Πίνακας Θ.3 Συνήθη προθέματα στο SI

Πρόθεμα	y	z	a	f	p	n	μ	m	c	d
Όνομα	yocto	zepto	atto	femto	pico	nano	micro	milli	centi	deci
Παράγοντας	10^{-24}	10^{-21}	10^{-18}	10^{-15}	10^{-12}	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
Πρόθεμα	**da**	**h**	**k**	**M**	**G**	**T**	**P**	**E**	**Z**	**Y**
Όνομα	deca	hecto	kilo	mega	giga	tera	peta	exa	zeta	yotta
Παράγοντας	10	10^2	10^3	10^6	10^9	10^{12}	10^{15}	10^{18}	10^{21}	10^{24}

τροποποιούνται λόγω ακριβέστερων μετρήσεων. Έτσι, το μέγεθος της μονάδας ενέργειας *ηλεκτρονιοβόλτ* (eV), της ενέργειας δηλαδή που αποκτά ένα ηλεκτρόνιο όταν επιταχυνθεί από διαφορά δυναμικού ακριβώς 1 V, εξαρτάται από την τιμή του φορτίου του ηλεκτρονίου, για την οποία ο παράγοντας μετατροπής (το έτος 2008) ήταν 1 eV = $1{,}60217653 \times 10^{-19}$ J. Στον Πίνακα Θ.4 δίνονται οι παράγοντες μετατροπής για κάποιες χρήσιμες μονάδες μέτρησης.

Πίνακας Θ.4 Κάποιες συνήθεις μονάδες μέτρησης

Φυσική ποσότητα	Όνομα μονάδας	Σύμβολο μονάδας	Τιμή*
Χρόνος	λεπτό ώρα ημέρα έτος	min h d a	60 s 3600 s 86400 s 31.556.952 s
Μήκος	ångström	Å	10^{-10} m
Όγκος	λίτρο	L, l	1 dm^3
Μάζα	τόνος	t	10^3 kg
Πίεση	bar ατμόσφαιρα	bar atm	10^5 Pa 101,325 kPa
Ενέργεια	ηλεκτρονιοβόλτ	eV	$1{,}60217653 \times 10^{-19}$ J 96,48531 kJ mol^{-1}

* Όλες οι τιμές της τελευταίας στήλης είναι ακριβείς, εκτός από εκείνη που αντιστοιχεί στο 1 eV, η οποία εξαρτάται από τη μετρούμενη τιμή του *e*, και επίσης εκτός από το έτος, που δεν είναι σταθερό και εξαρτάται από ένα σύνολο αστρονομικών υποθέσεων.

Ασκήσεις

Θ.1 Άτομα

Θ1.1(α) Περιγράψτε συνοπτικά το πυρηνικό μοντέλο του ατόμου.

Θ1.1(β) Δώστε τον ορισμό του ατομικού, του νουκλεονικού και του μαζικού αριθμού.

Θ1.2(α) Γράψτε την τυπική ηλεκτρονιακή διάταξη της θεμελιώδους κατάστασης ενός ατόμου ενός στοιχείου (α) της Ομάδας 2, (β) της Ομάδας 7, (γ) της Ομάδας 15 του περιοδικού πίνακα.

Θ1.2(β) Γράψτε την τυπική ηλεκτρονιακή διάταξη της θεμελιώδους κατάστασης ενός ατόμου ενός στοιχείου (α) της Ομάδας 3, (β) της Ομάδας 5, (γ) της Ομάδας 13 του περιοδικού πίνακα.

Θ1.3(α) Βρείτε τους αριθμούς οξείδωσης των στοιχείων στις ενώσεις (α) $MgCl_2$, (β) FeO, (γ) Hg_2Cl_2.

Θ1.3(β) Βρείτε τους αριθμούς οξείδωσης των στοιχείων στις ενώσεις (α) CaH_2, (β) CaC_2, (γ) LiN_3.

Θ1.4(α) Πού βρίσκονται τα μέταλλα και πού τα αμέταλλα στον περιοδικό πίνακα;

Θ1.4(β) Που βρίσκονται τα μεταβατικά μέταλλα στον περιοδικό πίνακα και πού τα λανθανοειδή και τα ακτινοειδή;

Θ.2 Μόρια

Θ2.1(α) Συνοψίστε τη σημασία του απλού και του τριπλού δεσμού.

Θ2.1(β) Βρείτε ένα μόριο με (α) ένα (β) δύο (γ) τρία μονήρη ζεύγη στο κεντρικό άτομο.

Θ2.2(α) Σχεδιάστε τη δομή Lewis (με τελείες) των (α) SO_3^{2-}, (β) XeF_4, (γ) P_4.

Θ2.2(β) Σχεδιάστε τη δομή Lewis (με τελείες) των (α) O_3, (β) ClF_3^+, (γ) N_3^-.

Θ2.3(α) Να αναφέρετε συνοπτικά τις κύριες έννοιες της θεωρίας VSEPR για το σχήμα των μορίων.

Θ2.3(β) Βρείτε τέσσερις υπερπολικές ενώσεις.

Θ2.4(α) Χρησιμοποιήστε τη θεωρία VSEPR για να προβλέψετε τη δομή των (α) PCl_3, (β) PCl_5, (γ) XeF_2, (δ) XeF_4.

Θ2.4(β) Χρησιμοποιήστε τη θεωρία VSEPR για να προβλέψετε τη δομή των (α) H_2O_2, (β) FSO_3^-, (γ) KrF_2, (δ) PCl_4^+.

Θ2.5(α) Βρείτε την πολικότητα (αποδίδοντας μερικά φορτία $\delta+$ και $\delta-$) των δεσμών (α) C–Cl, (β) P–H, (γ) N–O.

Θ2.5(β) Βρείτε την πολικότητα (αποδίδοντας μερικά φορτία $\delta+$ και $\delta-$) των δεσμών (α) C–H, (β) P–S, (γ) N–Cl.

Θ2.6(α) Ποια από τα ακόλουθα μόρια αναμένετε να είναι πολικά και ποια μη πολικά; (α) CO_2, (β) SO_2, (γ) N_2O, (δ) SF_4.

Θ2.6(β) Ποια από τα ακόλουθα μόρια αναμένετε να είναι πολικά και ποια μη πολικά; (α) O_3, (β) XeF_2, (γ) NO_2, (δ) C_6H_{14}.

Θ2.7(α) Διατάξτε τα μόρια της Άσκησης Θ2.6α κατά αύξουσα διπολική ροπή.

Θ2.7(β) Διατάξτε τα μόρια της Άσκησης Θ2.6β κατά αύξουσα διπολική ροπή.

Θ.3 Μακροσκοπική ύλη

Θ3.1(α) Συγκρίνετε τις ιδιότητες της στερεής, της υγρής και της αέριας κατάστασης της ύλης.

Θ3.1(β) Συγκρίνετε τις ιδιότητες της συμπυκνωμένης και της αέριας κατάστασης της ύλης.

Θ3.2(α) Χαρακτηρίστε τις ακόλουθες ιδιότητες ως εκτατικές ή εντατικές: (α) μάζα, (β) πυκνότητα μάζας, (γ) θερμοκρασία, (δ) αριθμητική πυκνότητα.

Θ3.2(β) Χαρακτηρίστε τις ακόλουθες ιδιότητες ως εκτατικές ή εντατικές: (α) πίεση, (β) ειδική θερμοχωρητικότητα, (γ) βάρος, (δ) γραμμομοριακότητα κατά βάρος.

Θ3.3(α) Υπολογίστε (α) την ποσότητα του C_2H_5OH (σε mol) και (β) τον αριθμό των μορίων που υπάρχουν σε 25,0 g αιθανόλης.

Θ3.3(β) Υπολογίστε (α) την ποσότητα του $C_6H_{12}O_6$ (σε mol) και (β) τον αριθμό των μορίων που υπάρχουν σε 5,0 g γλυκόζης.

Θ3.4(α) Εκφράστε την πίεση 1,45 atm σε (α) pascal, (β) bar.

Θ3.4(β) Εκφράστε την πίεση 222 atm σε (α) pascal, (β) bar.

Θ3.5(α) Μετατρέψτε τη θερμοκρασία του αίματος, 37,0°C, στην κλίμακα Kelvin.

Θ3.5(β) Μετατρέψτε το σημείο βρασμού του οξυγόνου, 90,18 K, στην κλίμακα Κελσίου.

Θ3.6(α) Η εξίσωση Θ.2 είναι μια σχέση μεταξύ της κλίμακας Kelvin και της κλίμακας Κελσίου. Εξαγάγετε την αντίστοιχη εξίσωση που συνδέει τις κλίμακες Fahrenheit και Κελσίου και χρησιμοποιήστε τη για να εκφράσετε το σημείο βρασμού της αιθανόλης (78,5°C) σε βαθμούς Fahrenheit.

Θ3.6(β) Η κλίμακα Rankine αποτελεί εκδοχή της κλίμακας θερμοδυναμικής θερμοκρασίας στην οποία κάθε βαθμός (°R) είναι ίδιου μεγέθους με έναν βαθμό Fahrenheit. Εξαγάγετε μια έκφραση που συνδέει τις κλίμακες Rankine και Kelvin και εκφράστε το σημείο πήξης του νερού σε βαθμούς Rankine.

Θ3.7(α) Η πίεση ενός δείγματος αέριου υδρογόνου βρέθηκε ίση με 110 kPa όταν η θερμοκρασία ήταν 20,0°C. Ποια είναι η αναμενόμενη πίεση του δείγματος όταν η θερμοκρασία είναι 7,0°C;

Θ3.7(β) Ένα δείγμα νέου 325 mg καταλαμβάνει 2,00 dm^3 στους 20,0°C. Χρησιμοποιήστε το νόμο των τέλειων αερίων για να υπολογίσετε την πίεση του αερίου.

Θ.4 Ενέργεια

Θ4.1(α) Δώστε τον ορισμό της ενέργειας και του έργου.

Θ4.1(β) Διακρίνετε μεταξύ κινητικής και δυναμικής ενέργειας.

Θ4.2(α) Έστω μια περιοχή της ατμόσφαιρας όγκου 25 dm^3 που στους 20°C περιέχει περίπου 1,0 mol μορίων. Θεωρήστε τη μέση γραμμομοριακή μάζα των μορίων ίση με 29 g mol^{-1} και τη μέση τους ταχύτητα περίπου 400 m s^{-1}. Εκτιμήστε την ενέργεια που είναι αποθηκευμένη ως μοριακή κινητική ενέργεια σε αυτόν τον όγκο αέρα.

Θ4.2(β) Υπολογίστε την ελάχιστη ενέργεια που πρέπει να ξοδέψει ένα πουλί μάζας 25 g για να ανυψωθεί κατά 50 m.

Θ4.3(α) Η δυναμική ενέργεια ενός φορτίου Q_1 παρουσία ενός άλλου φορτίου Q_2 μπορεί να εκφραστεί συναρτήσει του *δυναμικού Coulomb*, ϕ:

$$V = Q_1\phi \qquad \phi = \frac{Q_2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

Οι μονάδες μέτρησης του δυναμικού είναι J C^{-1} έτσι, όταν το ϕ πολλαπλασιαστεί με ένα φορτίο μετρημένο σε C, το αποτέλεσμα που προκύπτει είναι σε J. Ο συνδυασμός joule ανά coulomb εμφανίζεται ευρέως και ονομάζεται volt (V), με 1 V = 1 J C^{-1}. Υπολογίστε το δυναμικό Coulomb που οφείλεται στους πυρήνες σε ένα σημείο του μορίου LiH σε απόσταση 200 pm από τον πυρήνα Li και 150 pm από τον πυρήνα H.

Θ4.3(β) Παραστήστε γραφικά το δυναμικό Coulomb λόγω των πυρήνων σε ένα σημείο πάνω σε μια ευθεία που διέρχεται από το ευθύγραμμο τμήμα που ενώνει τους πυρήνες στο ζεύγος ιόντων Na^+Cl^- (η διαπυρηνική απόσταση είναι 283 pm) καθώς το σημείο πλησιάζει από το άπειρο και καταλήγει στο μέσο του ευθύγραμμου τμήματος.

Θ.5 Η σχέση μεταξύ των μοριακών και των μακροσκοπικών ιδιοτήτων

Θ5.1(α) Ποια η σημασία της κβάντωσης της ενέργειας;

Θ5.1(β) Κάτω από ποιες συνθήκες είναι η επίδραση της κβάντωσης πολύ σημαντική για μικροσκοπικά συστήματα;

Θ5.2(α) Η μονάδα μέτρησης 1 ηλεκτρονιοβόλτ (1 eV) ορίζεται ως η ενέργεια που αποκτά ένα ηλεκτρόνιο όταν επιταχύνεται από μια διαφορά δυναμικού 1 V. Υποθέστε ότι δύο καταστάσεις διαφέρουν ενεργειακά κατά 1,0 eV. Ποιος είναι ο λόγος των πληθυσμών τους (α) στους 300 K, (β) στους 3.000 K;

Θ5.2(β) Αν υποθέσουμε ότι δύο καταστάσεις διαφέρουν ενεργειακά κατά 1,0 eV, τι μπορούμε να πούμε για τους πληθυσμούς τους όταν $T = 0$ και όταν η θερμοκρασία είναι άπειρη;

Θ5.3(α) Ποιες είναι οι παραδοχές της κινητικής μοριακής θεωρίας;

Θ5.3(β) Ποια τα κύρια χαρακτηριστικά της κατανομής Maxwell των ταχυτήτων;

Θ5.4(α) Προτείνετε έναν λόγο για τον οποίο τα περισσότερα μόρια είναι σταθερά για μεγάλες χρονικές περιόδους σε θερμοκρασία δωματίου.

Θ5.4(β) Προτείνετε έναν λόγο για τον οποίο οι ταχύτητες των χημικών αντιδράσεων τυπικά αυξάνουν με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Θ5.5(α) Υπολογίστε το λόγο των μέσων ταχυτήτων των μορίων του N_2 στον αέρα σε 40°C και 0°C.

Θ5.5(β) Υπολογίστε το λόγο των μέσων ταχυτήτων των μορίων του CO_2 στον αέρα στους 30°C και 20°C.

Θ5.6(α) Χρησιμοποιήστε το θεώρημα ισοκατανομής για να υπολογίσετε τη συνεισφορά της μεταφορικής κίνησης στην ολική ενέργεια 5,0 g αργού στους 25°C.

Θ5.6(β) Χρησιμοποιήστε το θεώρημα ισοκατανομής για να υπολογίσετε τη συνεισφορά της μεταφορικής κίνησης στην ολική ενέργεια 10,0 g ηλίου στους 30°C.

Θ5.7(α) Χρησιμοποιήστε το θεώρημα ισοκατανομής για να υπολογίσετε τη συνεισφορά στην ολική ενέργεια ενός δείγματος 10,0 g (α) διοξειδίου του άνθρακα, (β) μεθανίου στους 20°C· λάβετε υπόψη τη μεταφορά και την περιστροφή αλλά όχι τη δόνηση.

Θ5.7(β) Χρησιμοποιήστε το θεώρημα ισοκατανομής για να υπολογίσετε τη συνεισφορά στην ολική εσωτερική ενέργεια 10,0 g μολύβδου στους 20°C, λαμβάνοντας υπόψη τις δονήσεις των ατόμων.

Θ.6 Το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο

Θ6.1(α) Εκφράστε το μήκος κύματος 230 nm ως συχνότητα.

Θ6.1(β) Εκφράστε το μήκος κύματος 720 nm ως συχνότητα.

Θ6.2(α) Εκφράστε τη συχνότητα 560 THz ως κυματαριθμό.

Θ6.2(β) Εκφράστε τη συχνότητα 160 MHz ως κυματαριθμό.

Θ6.3(α) Ένας ραδιοσταθμός εκπέμπει σε συχνότητα 91,7 MHz. (α) Ποιο το μήκος κύματος και (β) ποιος ο κυματαριθμός της ακτινοβολίας;

Θ6.3(β) Σε μια φασματοσκοπική τεχνική χρησιμοποιείται ακτινοβολία μικροκυμάτων μήκους κύματος 3,0 cm. (α) Ποιος ο κυματαριθμός και (β) ποια η συχνότητα της ακτινοβολίας;

Θ.7 Μονάδες μέτρησης

Θ7.1(α) Εκφράστε τον όγκο 1,45 cm^3 σε κυβικά μέτρα.

Θ7.1(β) Εκφράστε τον όγκο 1,45 dm^3 σε κυβικά εκατοστά.

Θ7.2(α) Εκφράστε την πυκνότητα μάζας 11,2 g cm^{-3} σε χιλιόγραμμα ανά κυβικό μέτρο.

Θ7.2(β) Εκφράστε την πυκνότητα μάζας 1,12 g dm^{-3} σε χιλιόγραμμα ανά κυβικό μέτρο.

Θ7.3(α) Εκφράστε το πηλίκο pascal/joule σε θεμελιώδεις μονάδες.

Θ7.3(β) Εκφράστε το πηλίκο (joule)^2/(newton)^3 σε θεμελιώδεις μονάδες.

Θ7.4(α) Η έκφραση kT/hc εμφανίζεται μερικές φορές στη φυσικοχημεία. Υπολογίστε την τιμή της σε αντίστροφα εκατοστά (cm^{-1}) στους 298 K.

Θ7.4(β) Η έκφραση kT/e εμφανίζεται μερικές φορές στη φυσικοχημεία. Υπολογίστε την τιμή της σε millielectronvolt (meV) στους 298 K.

Θ7.5(α) Δεδομένου ότι R = 8,3144 J K^{-1} mol^{-1}, εκφράστε το R σε κυβικά δεκατόμετρα επί ατμόσφαιρες ανά kelvin και ανά mole.

Θ7.5(β) Δεδομένου ότι R = 8,3144 J K^{-1} mol^{-1}, εκφράστε το R σε pascal επί κυβικά εκατοστά ανά kelvin και ανά μόριο.

Θ7.6(α) Μετατρέψτε το 1 dm^3 atm σε joule.

Θ7.6(β) Μετατρέψτε το 1 J σε λίτρα επί ατμόσφαιρες.

Θ7.7(α) Προσδιορίστε τις μονάδες μέτρησης του $e^2/\varepsilon_0 r^2$ στο SI. Εκφράστε τις (α) σε θεμελιώδεις μονάδες, (β) σε μονάδες που περιέχουν το newton.

Θ7.7(β) Προσδιορίστε τις μονάδες μέτρησης του $\mu_B^2/\mu_0 r^3$ στο SI, όπου μ_B η μαγνητόνη του Bohr ($\mu_B = e\hbar/2m_e$) και μ_0 η διαπερατότητα του κενού (βλέπε μπροστινό εσώφυλλο). Εκφράστε τις (α) σε θεμελιώδεις μονάδες, (β) σε μονάδες που περιέχουν το joule.