



KIMIKA OROKORRA

IRUINEA 1978



Banco de Vizcaya
BABESTUTAKO ARGITARAPENA

EDICION PATROCINADA POR EL
Banco de Vizcaya

K I M I K A O R O K O R R A

LEHEN PARTEA

1. Kurtsuko Apunteak

KIMIKA OROKORRA

Lejoako Zientzi Fakultatean 1977-78. ikasturtean Kimikari izateko lehen kurtsuan, lau asignatura euskaraz emateko posibilitatea ikusi genuen. Lau asignaturok Matematika, Fisika, Biologia eta Kimika dira. Hala ere azken orduko oztopoek galèrazi ziguten projektua.

Gaztelanieraz eman arren eskolak, ikasle multzo bat mintegiak egitera hasi ziren, eta mintegi horietan euskaraz tratatzen ziren erdaraz aurretik aurkezturiko gaiak.

Mintegiak egitea ez dela nahikoa jakin ba dakigu; soilik lehen pauso gisan ikusten dugu, eta bigarren pausoa egitera doazenei lagungarri izango zaielakoan apunte hau argitaratzen dira, apunte guztiek dituzten akats guztiekin eta gehiagorekin, baina, zer esanik ere ez dago, hemen dagoen guztia hobeagarri da, eta hurrengoan hobe egingo da.

Apunte hau lehen kurtsuan eman behar den Kimikaren zati bat da, mamitsuena; Programa ofiziala betetzeko kimika ez-organiko deskriptiboa eta kimika organikoa faltatzen dira. Denbora dagoenerako uzten da.

Apunte hauen irakurle guztiei egingo lituzketen oharrak eskertuko nizkieke, bigarren pausoa herren gera ez dadin.

Jacinto Iturbe

AURKIBIDEA

1. GAIA	hor.
Kimikaren aspektu experimentalak. Kimika Zientzia 5	
bezala. Metodo zientifikoa. Kimikan. Kimikaren alor- rra. Aldakuntza kimikoa. Materia eta energia. Ato- moak eta molekulak.	
2. GAIA	hor.
Materiaren kontserbazioa. Konbinaketa kimikoen le- 19	
geak. Avogadro-ren hipotesia. Molea. Masa molekula- rraren determinazioa. Estoikiometria. Konposatuen nomenklatura.	
3. GAIA	hor.
Materiaren egitura. Partikula elementalak. Nukleoak. 41	
Erradioaktibitatea. Isotopo erradioaktiboak.	
4. GAIA	hor.
Atomoaren kanpo egitura. Espektruak. Eredu atomi- 73	
koak. Ez-segurtasun printzipioa. Orbitale atomikoen kontzeptua.	
5. GAIA	hor.
Maila energetiko desberdinetan banaketa. Elemen- 103	
tuen propietateen aldaketak. Sistema periodikoa.	
6. GAIA	hor.
Lotura kobalentea. Lewis-en teoria. Molekular 111	
orbitaleak. Erresonantzia. Orbitaleen hibridaketa. Konposatu kobalenteen propietate generalak.	
7. GAIA	hor.
Lotura ionikoa. Sare energia. Kristale ionikoen 146	
energia eta koordinatze numeroa. Konposatu ioni- koen propietate generalak. Lotura metalikoa.	

8. GAIA	hor.
Indar intermolekularrak. Hidrogeno zubia. Van der Waals-en indarrak.	160
9. GAIA	hor.
Gasen legeak. Gas ideialen ekuazio orokorra. Masa molekularrak determinatzeko aplikazioa. Gasen teoria kinetiko-molekularra. Gas errealak.	165
10. GAIA	hor.
Sistema likidoen propietateak. Bapore presioa. Baporatzea. Irakitzea. Sistema solidoak. Egoera aldaketak. Faseen araua.	176
11. GAIA	hor.
Sistema dispartsuak. Disoluzioak. Solubilitatea. Disoluzioen kontzentrazioaren expresabideak. Propietate kolibatiboak. Raoult-en legeak. Dispartsioko koloidalak.	188
12. GAIA	hor.
Erreakzio kimikoen energia. Termodinamikaren lehen printzipioa. Erreakzio beroa. Erreakzio beroen kalkulaketa. Entalpia. Hess-en legea. Formazio beroa. Erreakzioen espontaneitatea.	217
13. GAIA	hor.
Kinetika kimikoa. Erreakzio abiadura. Erreakzio abiaduran parte hartzen duten faktoreak. Masa aktzioaren legea eta erreakzio ordena.	228
14. GAIA	hor.
Oreka kimikoa. Sistema homogeneotako ekilibrio kontantea. Le Chatelier-en legea. Sistema heterogeneoak.	246
15. GAIA	hor.
Konduktibitate elektrolitikoa. Elektrolitoen disoluzioen teoria. Azido-base sistemak. Oreka ionikoak.	260

Uraren produktu ionikoa

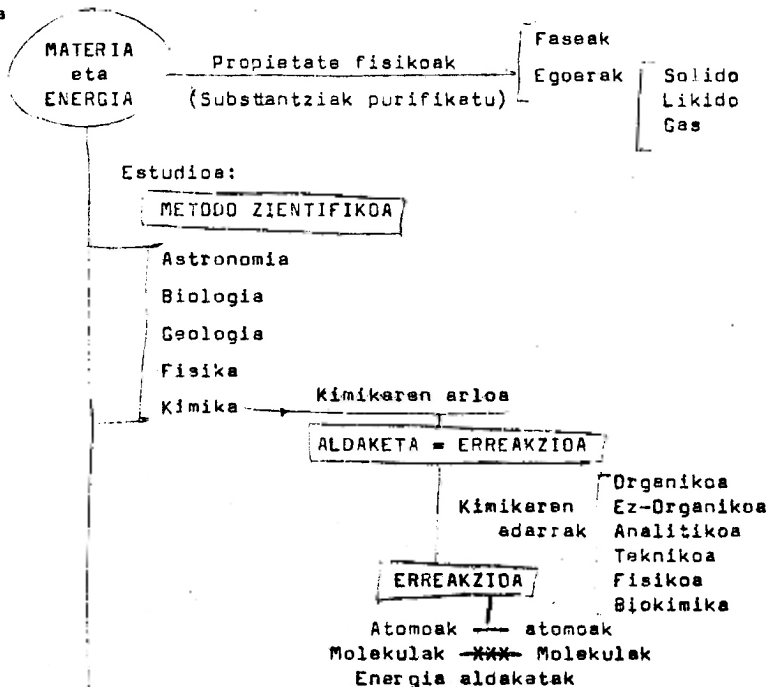
16. GAIA hor.
 Neutralizaketa. Indikatzaileak. Hidrolisia. Ioi
 279
 amankomunaren efektua. Disoluzio indargetzailea.
 Elektrolito sendoetako oreka. Solubilitate produk-
 tua. Análisi kualitatiboaren oinarriak.
17. GAIA hor.
 Oxidatze-erreduzitze fenomenoak. Ekuazioen berdintzea. 303
 Red-Ox orekak. Korronte produzitzeko pilak. Elektro-
 do potentzialak.

1. GAIA

Kimikaren aspektu experimentalak. Kimika Zientzia gisa. Metodo zientifikoa Kimikan. Kimikaren alorra. Aldakuntza kimikoa. Materia eta energia. Atomoak eta molekulak.

1. GAIA

Eskema

Materiaren klasifikapenaARIKETAK

Neurketak { Magnitude fundamentalak
Temperatura

Unitateak

Numero exponentzialak

Zifra significatiboak

BIBLIOGRAFIA:

Bebor Ibarz, 1. kap 1-3; 2. kap
Brescia, 1. kap
Slabaugh, 1. kap
Rosenberg, 1. kap, A eta B apendizeak.

MATERIA

Natur Zientzien objektua Materia da. Materiaren definizio zehatza ematea oso zaila da, eta hori gainditzeko, zera esan genezake:

Materia mundu fisikoa osatzen duen guztia da, eta gure zentzuak edo gure neurgailuak eta aparailuak inpresiona dezaketen guztia da.

Beste era eskotera defini daiteke ere, adibidez, Inertziaren propietatea duen zerbait materia da. Propietate hau, Newton-en legearen arauera, masa-ren propietateen azaltzen da.

Inertzia: gorputz batek higitzeko jartzen duen eragozpena.

Newton-en legea: $F = m \cdot a$

Inder bet egin behar da, higidura bat lortzeko; proportzionaltasun konstantea, higitu nahi den gorputzaren karakteristika da, eta masa daitzen da.

Baina ez da bakarrik materia gure zentzuak inpresionatzen duena, energiak ere inpresionatzen ditu: argia, beroa... senti daitezkeen zerbaitzu dira.

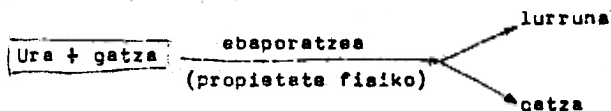
Horregatik energia ere Natur Zientzien objektua da.

MATERIAREN PROPIETATE FISIKOAK

Materiak gure zentzuak jo ditzaketen propietateak ditu; propietate horien arauera, betidanik materia estudiatua eta klasifikatua izan da.

Propietate horik propietate fisikoak izan ohi dira: masa, kolore, egoera fisiko (solido, likido, gas), usain,... Propietateok erabiliz, materialen dauden substantziak banandu eta bereiztu egin dira. Hain zuzen, propietate fisikoetan oinarritzen gara bereizketak egiteko.

Adibidez:



Ikusten denez, ebaporatzaek balio izan digu bereizketa bat egiteko. Era berdinean, propietate magnetikoak, Kristalizatzea, Disolbatzea, Prezipitatzea, Distilatzea...

Materiaren propietate fisikoak materiaren substantziak bereizteko erabiltzen ohi dira.

FASEAK ETA EGDERAK

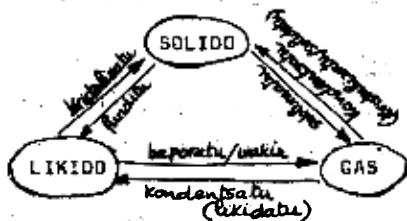
Materia Naturan era askotara ikusten dugu. Klasifikabide bat oso zaharra, materiaren egoera fisikoan oinarritzen dena da. Horrela, materia hiru multzotan klasifikatzen da:

solido

likido

gas

Beste laugarren egoera bat ere deskribatua izan da, plasma, baina inguru erruntatik urrun dagoenez, ez gara arduratuko. Heuren arteko erlazioak



Baina egoera desberdin bakoitzean, fase bat baino gehiago ikus ditzakegu: nahiz eta egoera berdinetan egon, desberdin ikusten ditugu, propietate fisikoak desberdinak baitituzte. Adibidez, egoera bat eta zenbait fasez osaturiko kasuak

Solidoak: kuartzo, feldepatu, mika: minerale bakar bat osotzen dute

likidoak: olio, ura (Nahaste hau, dentsitatez; bi fasetan bereizten da)

gasak: karboniko anhidridoak, airea (Nahaste hau ere dentsitatez bi fasetan bereizten da)

Ondorioa

Materiaren klasifikatzeak, propietate fisikoen arauera bi gauza dakartza:

- Materia substantzietan purifikatzea
- Faseak eta egoerak desberdintzea.

MATERIAREN ESTUDIOA. METODO ZIENTIFIKOA

Materia propietate fisikoen arauera klasifika daitekeela ikusi dugu. Baina klasifikapen hori ez da nahiko, materia estudiatu egin behar da, eta estudiatzeko metodoa, metodo zientifikoa da.

Metodo zientifikoaren urratsak hauk dira:

- Gertakizunak biltzea
- Gertakizunak generalizatzea
 - Generalizapen honek legeak ematen ditu, Naturaren legeak. Lege hauk matematikoki azal daitezke.
- Gertakizunak azaltzeko, hipotesiak eta teoriak eraikitzea, eredu teorikoa eginez
- Eredu teorikoa bitartez lorturiko ondorioak eta Naturan gertaturiko fenomenoak konparatuz, ereduaren balio-tasuna kritikatzeko.
- Gertakizun berriak aurresatea.

Azken puntua da, behar bada, garrantzitsuena.

Baina lehen puntutik hasten bagara, oztopoak ikusiko ditugu: materian gertatzen den fenomeno pila, nola ordenatu?

Ordenazioak Natur Zientzien bereizketa sortu du:

Natur Zientziak	Astronomia
	Biologia
	Fisika
	Geologia
	Kimika

Zientzia bakoitzak bere arlo propioa dauka:

Astronomiak : Unibertsoa gorputzak estudiantzen ditu.

Biologiak : Organismo biziak estudiantzen ditu.

Geologiak : Lurra, eta bere egitura eta historia estudiantzen ditu.

Fisikak : Energia, eta bere inguruan dagoen guztia estudiantzen du.

Kimikak : Materiaren egitura, propietateak eta aldakuntzak estudiantzen ditu.

Dena dela, eta nahiz eta izen desberdinak ukan, elkarrekin zerikusi handia dute Zientziak, denek Natura, materia, estudiantzen baitute, metodo berdina, zientifikoa, erabiliz.

KIMIKAREN ARLOA

Materiaren egitura, propietateak eta, batez ere, materiaren aldakuntzak estudiantzen dituen zientziaren arloa Kimika da. Arlo hau ere nahiko zabalak izanik, zenbait adarretan bereiztu izan da. Horrela zenbait Kimika ere ba daude:

Kimika Organikoa : Konposatu organikoak estudiantzen dituen.

Kimika Ez-Organikoa : Konposatu ez-organikoak estudiantzen dituen.

Kimika Analitikoa : Materiaren analisisiaz arduratzen dena.

Kimika teknikoa : Aplikapen praktikoan sortzen diren problemak ikusten dituen.

Biokimika : Konposatu biziaren agertzen diren erreakzioak estudiantzen dituen.

Kimika Fisikoa : Materiaren egitura, aldaketetako energia, beste adar guztietan agertzen ez diren fenomenoak estudiantzen dituen.

Kurtsu honetan ez gara arlo horietaz arduratuko, kurtsua orokorra baita. Beraz, ez dugu "Hau Kimika bat da, edo bestea da" esango, baizik eta denak berri ematen saiatuko gara.

ERREAKZIO KIMIKOA

Hau da Kimikaren punturik garrantzitsuenak. Kimikaren beste adarrak honen inguruan dabilta. Era batetara edo bestetara, Kimikaren helburua erreakzioa da.

Zer da erreakzio kimikoa ?

Ez da galdera erraza. Hala ere, azaltzen saiatuko naiz.

Ba daude Naturan zenbait fenomeno, zeinen ondorioz, parte hartzen duten substantziak aldatzen diren. Adibidez

- Erreakzio
- Funtzio klorofilikoa
- Digestioa
-

Fenomeno hauetan zera gertatzen da:

Substantziak ~~-----~~ Substantziak

baina lortzen direnak desberdinak izanik, eta energia aldaketa bat egonik.

Beste fenomeno batzutan, aitzitik, substantziak formaz (egoeraz) alda daitezke, baina ez dute erreakziorik pairatzen. Adibidez,

- Ebaporaketa
- Kristalizazioa
-

Beraz, Naturan gertatzen diren aldaketak ikusirik, bi eratakoak daudela esan dezakegu:

aldaketa kimikoa : Aldaketa honen ondoren parte hartzen zuten substantziak izakeraz aldatu egin dira.

aldaketa fisikoa : Aldaketa honen ondoren parte hartzen zuten substantziak izakeraz ez dira aldatu, nahiz eta forma edo eta itxura aldatu.

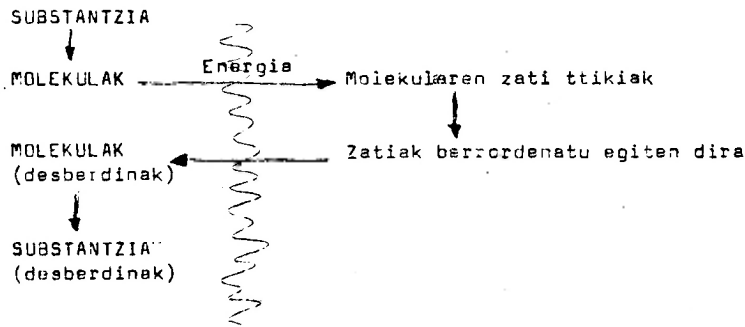
MOLEKULAK ETA ATOMOAK

Erreakzio kimikoetan substantziak aldatu egiten dira. Substantziak aldatu direla jakiteko, analizatu egin behar ditugu.

Substantziak propietate batzu dituzte, propietate fisikoak, eta propietate horien arauera bereiz daitezke.

Substantzia zatikatzen badugu, substantzia horren parterik txikiena, substantzia horren propietateekin, MOLEKULA deitzen da. Beste era batetara esanda, Substantziak molekulaz osaturik daude.

Baina substantziak ez dira, berez, ximpleak, heurak, bere partez, beste zenbait partikulez konposaturik egon daitezke, eta gehienetan egoten dira. Molekulak, energia bat aplikatuz, beren partikuletan banatzen dira, eta hau, libreki, beste molekulatan bil daitezke, beste substantzia bat osotuz:



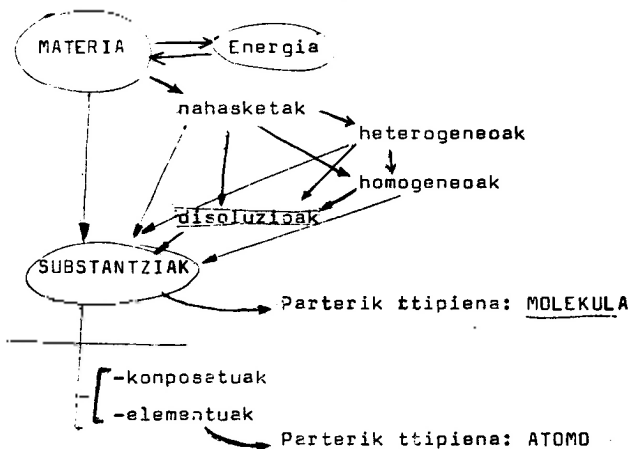
Eskema honen eskuinako parte hau
da Kimikaren estudio lekua

Egia esan, transformakuntza hau ulartzeko ~~zera~~ suposatzen da:

- molekulak atomoz konposaturik daudela
- molekulak, erreakzio kimikoetan, apurtu egiten direla eta, energia aldaketa bat egonik, beste molekula batzu formatzeko zatiak berrordenatu egiten direla.

Honela, kimikoki lortu daitezkeen zatirik txikiak atomoak deitzen dira.

MATERIAREN KLASIFIKAPENA



Guk Kimikan substantziak estudiatuko ditugu. Lehen eta behin, bereizten eta identifikatzen ikasiko da, gero zer konposaketa duten eta zertzu propietate. Ahalegina egingo dugu egitura determinatzen eta, bertatik, beste zenbait propietate ateratzen. Halaber, beste alde batetatik, eredu teorikoak egiten saiatuko gara, eta eredu hoiien bitartez, materiaren propietateak azaltzen ibiliko gara.

Ikusiko dugunez, ereduak gauza batzutarako onak izango dira, eta beste gauza batzutarako ez.

Hurrengo gaien, teoria atomiko-molekularra ematen hasiko gara, Kimika modernoaren hasia, eta gaur eguneko klasifikazioaren eta nomenklaturaren oinarria.

Gero, materiaren barne egituratik hasiz, propietate makroskopikoetara helduko gara: nukleo, elektroiz, elementu, loturak... gasak likidoak, solidoak...

Materia estudiatuta, substantzien arteko erreaktibitatea estudiatuko da: termodinamika, kinetika, ekilibrioak, konduktibitatea, neutralizatzea, oxidatze-erreduzitzea...

Bukatzeko, atal deskriptibo bat dago, sistema periodikoaren elementuen deskripzioa eta Kimika Organikoaren oinarriak.

Hauxe duzue hasiapena, aurrera !

I. Gaia

ARIKETAK

Neurketak, Magnitude fundamentalak
Temperatura

Unitateak

Numero exponentzialak

Zifra signifikaibosk

NEURKETAK

Kimikan lehen momentutik neurketak egin behar dira, bai begiz, bai aparailu baten bidez. Gero neurturiko datuak interpretatu egin behar dira.

Neurtzen diren magnitudeak denok ezagutzen dituzue: pisua, bolu-
mena, tenperatura, luzera, denbora... Honela lortzen diren nu-
meroekin magnitude deribatuak lortzen dira: dentsitatea, abia-
dura...

UNITATEAK

Neurketak egiterakoan, unitateetan zenbait sistema desberdin
daude. Desberdintasun nabariena sistema amerikano eta metrikoa-
ren artean dago. Dena dela, gaur egun sistema bakarra inposatzen
ari da: S.I. delakoa, non metroa, kiloa eta segundoa unitate
fundamentalak diren. Beste guztiak horien arauera idazten dira.
Hala ere, ba daude zenbait magnitude deribatuak unitate berezi-
ekin, hala nola kaloria (cal), kilokaloria (Kcal), Angstrom ($\text{\AA}$),
eta abar.

Guk S. I. erabiltzen saiatuko gara, zhalik eta gehien, baina as-
kotan ezin ahal izango dugu beste magnitudeak erabili gabe utzi.
Ordurako ekibalentziak jekin beharko ditugu. Dena dela, ateratzen
direnean, beraien balikidetasuna esango dugu

NUMERO EXPONENTZIALAK

S.I. unitate sistema erabiltzen badugu, numero bitxi batzu ate-
rako zaizkigu. Beraiekin ariketak egitea beharrezko izango da.
Adibidez, atomo baten tamaina $\text{\AA}$ ingurukoa da, eta S.I. uni-
tateak erabiliz, 10^{-10} m. Horregatik, hemendik aurrera numero
exponentzial asko aterako zaizkigu.

Normalki, num roak koma batekin idazten dira, koma lehen zifra
signifikatiboaren ondoren:

atomo baten diametroa $1,8 \cdot 10^{-10}$ m-takoa da

Avogadroren numeroa $6,023 \cdot 10^{23}$ da

....

Numero exponentzialekin gehiketak eta kenketak kontuz egin behar dira:

$$8 \cdot 10^{-2} \text{ m} + 1,2 \cdot 10^{-1} \text{ m} =$$

$$8 \cdot 10^{-2} \text{ m} + 12 \cdot 10^{-2} \text{ m} = 20 \cdot 10^{-2} \text{ m} =$$

$$2,0 \cdot 10^{-1} \text{ m}$$

Beraz, gehiketak egiteko, batugaiak exponente berdina ukan behar dute.

Biderketak eta zatiketak oso errazak dira:

$$\frac{8 \cdot 10^{-2} \text{ m}}{1,2 \cdot 10^{-1} \text{ m}} = \frac{8}{1,2} \cdot 10^{-1} = 6,5 \cdot 10^{-1} \text{ (unitate gabe)}$$

$$(8 \cdot 10^{-2} \text{ m}) \cdot (1,2 \cdot 10^{-1} \text{ m}) = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$$

unitateak ere biderkatzen dira

Dena dela hau guztiau denok dakizue, eta goazen aurrera.

ZIFRA SIGNIFIKATIBOAK

Neurketak egiterakoan, beti errore bat egiten dugu, neurtu nahi dugun kantitatea kontinuo bada (temperatura, luzera...) (diskontinuo bada, ez: 10 pertsona, 125 liburu...)

Neurketa ez-zehatza idazterakoa, zera egiten da:

- Azken zifra signifkatiboa ez da zenatza.

Luzera 31,21 cm dela esaten dugunean, zera ulertu behar da: zer horrek duen egiazko luzera 31,21 luzeraren inguruan dagoela. Hiri hanela ere idatz daitezke:

$$31,21 \pm 0,01 \text{ cm} \quad (4 \text{ zifra signifkatibo})$$

Ezin daitezke honelakoak idatz:

$$31,21 \pm 1 \text{ cm}$$

baizik eta $31 \pm 1 \text{ cm}$.

Ez-segurtasuna azken zifra signifikatiboan dago

31,21 cm ikusten dugunean, $31,21 \pm 0,01$ cm ulertu behar da
 14,85°C " " $14,85 \pm 0,01$ °C " " "
 1,3800 Kg " " $1,3800 \pm 0,0001$ Kg " " "

Baina kontuz:

$$12,5 \text{ gr} = 12,5 \pm 0,1 \text{ gr}$$

$$\text{Kilotan: } 0,0125 \pm 0,0001 \text{ Kg}$$

$$\text{eta miligramotan } 12500 \pm 100 \text{ mg}$$

Azkeneko zeroak ez dira zifra signifikatiboak, redondeatzean agertzen direnak baizik.

Ariketak egiterakoan, zifrak kontutan eduki behar dira.

Adibidez:

$$\begin{array}{r} 3,31 \pm 0,01 \\ + \quad 3,8132 \pm 0,0001 \\ \hline 7,1232 \pm 0,01 \end{array}$$

ez dira kontutan hartzen

Zehaztasunaren alde, zenbait kasutan erredondeatze bat egin behar da:

$$\begin{array}{r} 3,31 \pm 0,01 \\ + \quad 3,3192 \pm 0,0001 \\ \hline 6,63 \pm 0,01 \end{array}$$

Zatikatzerakoan eta biderkatzerakoan ez dira zifra preziso gehiagorik irabazten eta erresultatuak zifra signifikatibo guttien duen numeroaren adina edukiko du. Adibidez:

12,0 ml kloroformok 17,981 gr-tako masa dute. Zein da dentsitateak:

$$d = \frac{17,981 \text{ gr}}{12,0 \text{ ml}} = 1,498 \text{ gr/ml}$$

Baina erantzunak 3 zifra signifikatiboak beharko ditu ukan, 12,0 kantitateak 3 baititu eta masak 5. Beraz, onhar daitekeen erresultatua hau da:

$$d = 1,50 \text{ gr/ml} \quad (3 \text{ zifra signifikatibok})$$

Beste adibide bat: Lurretik eguzkitarako distantzia
 149597893 Km-takoa da. Zein da distantzia hori, milatan?
 (Mila bat = 1,60 Km)

Erantzuna $D = 9,35 \cdot 10^7$ mila (3 zifra signif)

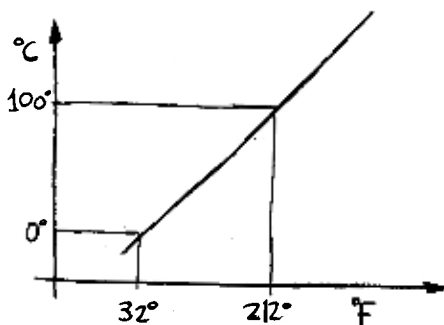
Kontuz ariketak egiterakoan !

GRAFIKOAK

Unitateen arteko balioaldetasunak egiteko, oso erabilgarriak dira grafikoak. Adibidez, tenperatura unitateak, guttienez hiru moetaokak erabilizzen dira: $^{\circ}\text{C}$, $^{\circ}\text{K}$, $^{\circ}\text{F}$. Askotan pasatu beharko dugu batetatik bestetara, hala nola $^{\circ}\text{C}$ -tik $^{\circ}\text{F}$ -tara. Zer egin ? Eskala bien puntu notabeak hauk dira:

0°C	100°C
32°F	212°F

Datu hauekin, paper milimetratu batetan linea batez balioaldetasuna ikusiko da:



2. GAIA

Materiaren kontserbazioa. Konbinaketa kimikoen legeak. Avogadro-ren hipotesia. Molea. Masa molekularraren determinazioa. .
Estoikiometria. Konposatuen nomenklatura.

2. GAIA

Materia zientifikoki estudiatzen

behaketak

legeak Lavoisier

Proust

Dalton

Richter ekibalentea

Gay-Lussac

TEORIA ATOMIKOA

Teoria atomikoak legeak azaltzen ditu, Gay-Lussac-
ena salbu

Avogadroren hipotesia

TEORIA ATOMIKO-MOLEKULARRA

Gaur eguneko teorien arauera, hiru bhar,

isotopoak

energia-masa

konposatu ez-estoikiometrikoak

Kimika kuantitatiboa

BIBLIOGRAFIA Brescia, 2. eta 4. kap

Mahan 1. kap

Babor 3. kap

MATERIA ZIENTIFIKOKI ESTUDIATZEN

Historian, materiaren estudioa egiten lehen hasi zirenak Grekoak izan ziren. Beraien denboratakoak dira materiaren naturari buruzko ardurak. Aristotele-ren lau elementuek (airea, ura, lurra eta sua) denbora luzetan iraun zuten, Demokrito-ren eritzi atomistikoaren kontra. Honen arauera, materia atomoz osotuta zegoen atomo guztiak berdinak izanik, eta materia desberdinen arteko propietateak atomoen abiadura desberdinen kausaz ziratekeek. Demokrito teoria atomiko-kinetikoaren eragile izan zen, baina bere itzala oso txikia izan zen beste grekeen aurrean. Hala ere, grekoek ez zuten inolako metodologia zientifikorik erabili, biazik eta elukubrazio filosofikoetan oinarritzen ziren.

Metodo zientifikoa materia estudiatzeko, XV. mendean aplikatu izan zen lehendabizi, Galileo eta Leonardo da Vinci bere eragileak izanik. Gizon biok, esperimentuak eginik, legeak ateratzen saiatzen ziren.

Materiaren aldakuntzak ez ziren XVII. menderarte estudiatuko. Ordurarte, enpirikoki erabiltzen ziren zenbait arau eta errezeta, eta, beraik aplikatuz, lortzen zen nahi zena. Deskubrimenduak, gehienetan, kasualitatez egiten ziren.

XVII. mendeko zientifikoek --Boyle, Newton, adibidez--, gehienak fisikoak, materiaren natura atomikoa jakintzat ematen zuten, nahiz eta, orduan, hain argi ez egon.

XVIII. mendean, eta, batez ere, bere bukaeran, fenomeno kimikoak sistematikoki estudiatzen hasten dira; erresultatu esperimentalek garrantzi handia dute, eta ez dira edonola egiten esperimentuak. Behaketak laborategian egiten dira, probokatuak dira, zehaztasuna irabazteko, fidagarritasuna ukaiteko.

Behaketen ondorioz, legeak ateratzen dira; Kimikarentzat garrantzizkoak diren denak epe labur batetan ateratzen dira.

Hona hemen lege experimentalak:

KONBINAKETA KIMIKOAREN LEGE EXPERIMENTALAK

I.- Lavoisier-en legea edo masaren iraunkortasunaren legea

"Sistema batetan dagoen masa aldaezina da, nahiz eta bertan ezelako transformakuntzak egon".

Lege honetara heltzeko, Lavoisier-ek experimentu asko egin zituen, beti balantzaren laguntzaz. Honela bi helburu bertan zituen:

- . fidagarritasuna, gauza objektibo batetan oinharritzen baitzen
- . Errepikagarritasuna, fenomenoek, berriz egiterakoan, erresultatu berdinak ematen dituzte.

Azken baldintza beharrezko da lege bat definitzerakoan, lege bat ezin daiteke batzutan bete gabe geratu eta.

II.- Proust-en legea edo proportzio definituen legea

"Konposatu fixu bat formatzeko bi edo gehiago elementu konbinatzen direnean, beti pisu erlazio determinatu batetan elkartzen dira, eta ez du axolarik nola elkartzen diren".

Hobe ulertzeko, adibide bat:

kobre(II) oxido, beltza den kobreakaren oxidoa, halegia. konposatu hau lortzeko, bide asko dago:

- . kobrea berotuz, oxidotan transformatzen da.
- . kobrea azido nitrikotan disolbatuz eta kobre(II) nitratoa kristalizatuz eta kaltzinatuz.

Bi bideetatik lorturiko kobre(II) oxidoak konposizio berdina

du: kobre : 79,9%

 oxigeno : 20,1%

Ondorioa hau da: kobrea eta oxigenoa, elkarrekin konbina-

tzen direnean kobre oxido beltza emateko, beti 79,9% kobre eta 20,1% oxigeno konbinatuko dira, eta konbinabideak ez du axolarik.

....

Lege hau experimentalki lortu zen, 1801.ean, eta orduko denboratako neurgailuekin ez zen posible neurketak oso zehatz egitea. Adibidez, kobrea eta sufrea konbinatzen direnean kobre(I) sulfuroa emateko, lortzen diren konposatuaren formula $Cu_{1,7}S - Cu_2S$ tartean dago, konposatu ez-estoikiometrikoak emanik. Hala ere, legea kasu hauetan legea bete ez arren, teoria atomikoak salbuespen hauk azaltzen ditu, gero ikusiko dugunez.

....

III.- Dalton-en legea edo proportzio multipleen legea

"Elementu baten zenbait kantitate beste elementu baten kantitate fixu batekin konbinatzen denean zenbait konposatu desberdin emateko, lehen elementuaren kantitateen arteko erlazioa numero oso eta ximple bat da".

Adibidez:

Oxigenoa nitrogenoarekin konbinatzen da eta experimentalki zera ikusten dugu:

16 gr Oxigeno	+	28 gr Nitrogeno	→	44 gr ox nitroso N_2O
32 gr Oxigeno	+	28 gr Nitrogeno	→	60 gr ox. nitriko NO
48 gr Oxigeno	+	28 gr Nitrogeno	→	76 gr anh nitroso N_2O
64 gr Oxigeno	+	28 gr Nitrogeno	→	92 gr diox nitr NO_2
80 gr Oxigeno	+	28 gr Nitrogeno	→	108 gr anh nitrik N_2O_5

28 gr nitrogenorekin, /16 gr oxigeno/ 32 gr / 48 gr /
/64 gr / 80 gr / konbinatzen dira,

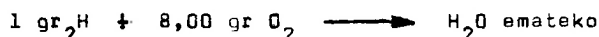
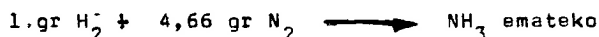
eta oxigeno kantitateen arteko erlazioa '1 : 2 : 3 : 4 : 5 da.

IV.- Richter-en legea edo proportzio baliokideen(ekibaleenteen) legea

"Bi elementu desberdin hirugarren baten pisu berdinarekin konbinatzen dira; bi elementuen arteko pisu erlazioa hirugarrenarekiko, berek konbinatzen direnean lortzen den erlazioaren berdina da, edo, behintzat proportzio ximple bat dago".

Adibidez,

Nitrogenoa eta oxigenoa hidrogenoarekin konbinatzen dira, amoniako eta ura emateko, errespektiboki. Hidrogeno kantitatea 1 gr bada, nitrogeno kantitatea 4,66 gr da, eta oxigeno kantitatea 8,00 gr.



nitrogenoaren eta oxigenoaren arteko erlazioa, hidrogenoarenarekiko hau da:

$$\frac{\text{N}}{\text{O}} = \frac{4,66 \text{ gr}}{8,00 \text{ gr}} = \underline{0,583}$$

Nitrogenoa eta oxigenoa elkarrekin konbinatzen direnean, bost konposatu ematen dituzte. Heuren arteko erlazioak hauk dira:

$$16 \text{ gr O}_2 + 28 \text{ gr N}_2 : \frac{\text{N}}{\text{O}} = 1,750 = \frac{3}{1} \cdot 0,583$$

$$32 \text{ gr O}_2 + 28 \text{ gr N}_2 : \frac{\text{N}}{\text{O}} = 0,875 = \frac{3}{2} \cdot 0,583$$

$$48 \text{ gr O}_2 + 28 \text{ gr N}_2 : \frac{\text{N}}{\text{O}} = 0,583 = \frac{3}{3} \cdot 0,583$$

$$64 \text{ gr O}_2 + 28 \text{ gr N}_2 : \frac{\text{N}}{\text{O}} = 0,437 = \frac{3}{4} \cdot 0,583$$

$$80 \text{ gr O}_2 + 28 \text{ gr N}_2 : \frac{\text{N}}{\text{O}} = 0,350 = \frac{3}{5} \cdot 0,583$$

Beraz, Oxigenoa eta Nitrogenoa elkarrekin erreakzionatzerakoan, numero ximpleen arteko erlazioa gordetzen dute, hidrogenoarekiko.

Lege hau ikusita, kimikariek zera egin zuten: nola elementu guztiak elkarrekin konbinatzen direnez, eta gehienak oxigenoarekin, oxigenoa hartu zen erreferentziazat eta definitu zen EKIBALENTEA, honela: Substantzia baten ekibaletea oxigenozko 8,000 gr-rekin erreakzionatzen duen substantzia pisua da.

Kontutan eduki substantziak oxigenoarekiko erreakzio bat baino gehiago eman ditzaketela, eta, beraz, ekibalete bat baino gehiago ukan.

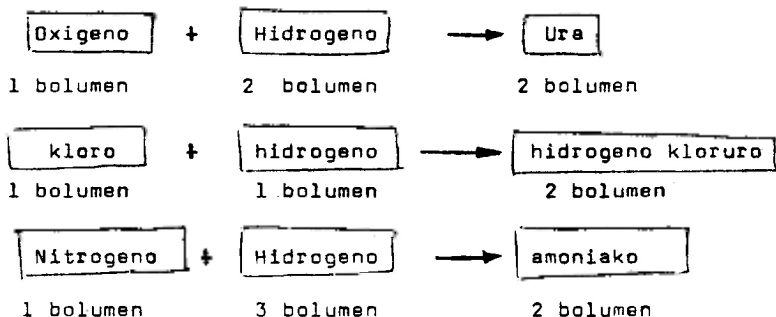
V.- Gay-Lussac-en legea edo konbinatze bolumena

Teoria atomikoa baino lehenago atara ziren lege experimentaletatik, hauxe da ponderal ez dena, hots, pisuarekin tratatzen ez duena, bolumenarekin baizik.

Lege honen arauera,

" Gasen arteko edozein erreakzio kimikotan, parte hartzen duten substantzien bolumenak erlazio ximpletan daude".

Adibidez:



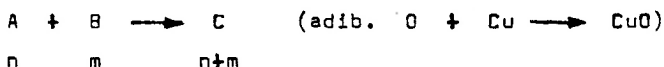
Materiari buruzko azaldutako lege ponderalen arauera Dalton-ek teoria atomikoa postulatu zuen, lege guztiak azal zitzakeen eredu bat proposatuz.

Bere toriaren baldintzak hauk dira:

- Elementuak atomoz osotuta daude, zeintzu partikula bereziak eta destruhiezinak baitira.
- Elementu baten atomoek masa berdina dute, eta halaber beste edozein kualitatea.
- Elementu desberdinen atomoek masa eta propietate desberdinak dituzte.
- Konposatuak atomoen batuketaz lortzen dira, eta elementuen arteko erlazio numerikoa ximplea da. Konposatuen "atomoak", beren aldetik, masan eta beste propietatetan elkarren berdinak dira.

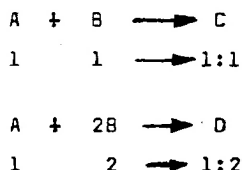
Dalton-en teoria atomikoa lege ponderalak azaltzen dituela argi dago:

- Lavoisier-ena: atomoak destruhiezinak direnez, masa iraunkorra da.
- Proust-ena:

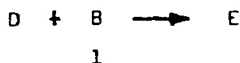
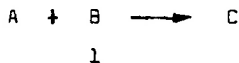


C formatzerakoan, bere "atomoak" ($n+m$) atomoak egongo dira, beti proportzio berdinean, eta, beraz, A eta B beti n eta m -ren proportzioan erreakzionatuko dute.

- Dalton-ena:



Atomo batak atomo batekin edo birekin erreakziona dezake eta B elementurako, erlazioa 1:2 izango da, C eta D emate-



$\frac{A}{D}$ erlazioa B-rekiko numero bat da.

A-k eta D-k elkarrekin erreakzionatzen dutenean, numero horri multiplo erraz baten erlazioan daude.

Arrazoiak: B-ren atomoen kantitate bat dugu;erreakzionatzean A-ren atomoen kantitate bat erabiliko da, eta Proust-en araua, erlazio sinple batetan.

Gauza berdina D-rekin.

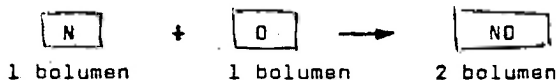
Beraz, bi erlazio sinpleen erlazioa beste erlazio sinple bat da.

Dalton-en teoria eta Gay-Lussac-en legea.

Dalton-en teoria atomikoa oso ona zen erlazio ponderalak aztertzeko, zeren Dalton-en eritziz, erreakzio kimikoa bi atomoen gehi-keta baizik ez baitzen. Adibidez,



Baina experimentalki, zera ikusten zen:



Eta Dalton-en teoriaren arauera hori ez zen posible, zeren konposatuak adiziozkoak baziren, parte hartzen zuten elementu baten adina bolumen bete beharko zuketien. Arrazoi honegatik Dalton-ek Gay-Lussac-en experimentuak gaitsetsi zituen.

Avogadroren hipotesia

Baina experimentuak ezin dira gaitsetsai, gehiagoko gabe, behintzat, eta Dalton-en teoria kontutan harturik eta Gay-Lussac-en experimentuak kontutan harturik ere, Avogadro, hipotesi baten bidez, biak elkarrekin zituen: Avogadroren hipotesia zera da:

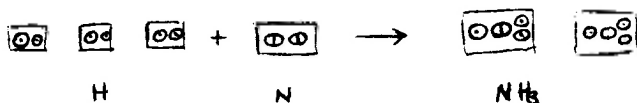
"Gasen azken partikulak ez dira atomoak, molekulak baizik (2 edo gehiago atomo elkartuta) eta gas guztien bolumen berdinek, baldintza berdinetan neurtuak, molekula kopuru berdina dute".

Beraz, Dalton-en teoriari Avogadroren hipotesia gehitzen badiogu, teoria atomiko-molekularra dugu.

Honela azaltzen zuen Avogadroren oxido nitrikoen kasua:



Eta amoniakoaren kasua, berdin:



OHARRAK:

I.- Elementu baten atomo guztiek ez dute masa berdina, batzuk pisu gehiago dute besteak baino; isotopoak dira. Baina propietate kimikoak berdinak dituzte.

II.- Materiaren iraunkortasunaren legeari Einstein-en aportazioa gehitu behar zaio. Energia alda untza dagoen prozesuan, masa aldakuntza ere ba dago, erlazio honen arauera.

$$E = mc^2$$

Guk erabiltzen ditugun energiekin, masa aldakuntzak ezin daitezke apreziatu.

III.- Konposatu ez-estoikiometrikoak

Kristalizatze prozesuan, bide desberdinetatik bagoaz, solido desberdinak lortzen ditugu, eta sare kristalinoan zulo eta hutsuneak nabari daitezke. Horrela, atomoen arteko erlazioak numero osoak izan beharrean, hazarean doaz, nahiz eta elementuen atomoak elkar loturik egon.

TEORIA ATOMIKO-MOLEKULARRAREN ONDORIOAK

Teoria atomikoaren arauera postulaturiko atomoak, errealtatean nolakoak diren ikusteko, atomoen propietate fisikoak ikusi behar dira. Lehen estudiatu zen propietate fisikoa pisu atomikoa izan zen.

Pisu atomikoa determinatzeko, Canizzaro-k 1858.ean zera suposatu zuen:

Molekula bakoitzak atomo kopuru oso bat eduki behar duela, eta hidrogenoaren pisu molekularra 2 dela, arbitrarioki.

Nola neur pisu atomikoak ?

Har dezagun NO delakoa. Konposatu honen dentsitatea 15 da, hidrogenoarena 2 bada. Beraz, NO-ren pisu molekularra 30 da.

Gero, NO delako konposatuan dagoen oxigeno kantitate neurtzen da. Deskonposatzen denean, zera ikusten da:

1 gr NO $\longrightarrow$ 0,533 gr oxigeno lortzen dira

Beraz, 1 gr $\longrightarrow$ 0,533 gr oxigeno

30 gr $\longrightarrow$ x gr oxigeno

Oxigeno pisua, 16 gr.

Kasu honetan 16 ateratzen da, zeren 1 atomo oxigeno dago molekulan. Beste konposatu batzurekin gauza berdina eginik:

Konposatua	Pisu molekularra (Hidrogeno = 2)	Substantziazko 1 gramotan dagoen oxigenoa
Ura (H_2O)	18	16
nitriko oxido (NO)	30	16
nitroso oxido (N_2O)	44	16
nitrogeno dioxido (NO_2)	46	32
sufre dioxido (SO_2)	64	32
karbono dioxido (CO_2)	44	32
ozono O_3	48	48

Koadroa ikusita, oxigenoaren pisu atomikotzat 16 hartu zen

Pisu atomikoak determinatzeko beste bide batzu

Dulong eta Petit-en lege experimentalak

Bero espezifikoa . pisu atomikoa = 6

(Cal/gr grado) (gr/at.gramo) (Cal/ grad at.gr)

Erlazio hau, nahiz eta ximplea izan, lagungarria izan zen, besterik ez zegoenean. Pentsa dezagun gasak baizik ez zitezkeela neur Canizzaro-ren metodoz, eta solidoak determinatzeko ez zegoen Dulong eta Petit-en legea baizik.

Adibidez, Demagun konposatu bat, kloro eta kobrez konposatua. Ikusi izan da, analisiaren bidez, 0,3286 gr kloro 0,5888 gr'ko-brerekin konbinatzen direla. Kloroaren pisu atomikoa (gasa baita) 35,46 da. Zein da kobreakaren pisu atomikoa?

. Konposatua CuCl bada,

0,3286 gr Cl	→	0,5888 gr Cu	
35,46 Cl	→	x	x = <u>63,54</u>
		(1 pisu atomiko)	

. Konposatua CuCl_2 bada,

0,3286 gr Cl	→	0,5888 gr Cu	
35,46 : 2 Cl	→	x	x = <u>127,8</u>
		(1 pisu atomiko)	

. Konposatua Cu_2Cl bada,

0,3286 gr Cl	→	0,5888 gr Cu	
35,46 : 2 Cl	→	2 . x	x = <u>31,77</u>
		(2 aldiz pisu atom.)	

Konposatuaren konposizio zehatza ez dakigunez, kobreakaren hiru pisuetatik, zein aukera? Dulong eta Petit-en legea:

kobreakaren bero espezifikoa : 0,093 cal/grado.gramo

6 = 0,093 . Pisu atomikoa

Pisu atomikoa = 64

Beraz, konposatu hori ikusita, kobreakaren pisu atomikoa 63,54 dela atera dugu

Gaur egun pⁱsu atomikoak determinatzeko hiru bide aude:

- . konbinatzen diren pⁱsuak zehazki determinatu.
- . Gasen dentsitateen determinazio zehatza.
- . Masen espektroskopia

Metodook pⁱsu molekularrak ere determinatzeko erabiltzen dira.

Unitatea, Canizzaro-rentzat, $H_2 = 2$ zen. Gero oxigenoa erabili zen. Gaur egun, karbonoaren eskala erabiltzen da. Eskala honetan karbonoaren isotopo ugariak 12 balora du.

Adibidez,

Experimentalki, 1,292 gr zilar 0,9570 gr bromorekin erreakzionatzen dutela ikusten da, zilar(I) bromuroa formatzeko. Zilarraren pⁱsu atomikoa 107,87 bada, zein da bromoarena ?

Ag8r : molekula formatzeko, atgmo-atomo erreakzionatzen dute

$$\begin{array}{rcl} 1,292 \text{ gr} & \text{-----} & 0,957 \text{ gr} \\ 107,87 \text{ pisu} & \longrightarrow & x \text{ pisu at.} \\ \text{atomoko} & & \end{array}$$

$$x = 79,91 \text{ pisu atomoko}$$

MOLEA

Ba dakigu masa atomikoak ^{12}C -rekiko kalkulatzeko, baina ez absolutoki. Gaur egun atomoaren pisua gramotan kalkulatu izan da, baina oso oso txikia da eta ez da erabilgarria. Ideia bat edukitzeko hauxe kontutan har:

- Avogadroren numeroa definitzen da ^{12}C -ko 12 gramotan dauden atomoen numeroa bezala.
- Substantzia baten mole bat Avogadroren numeroaren adina partikula duen substantzia kopurua da.

Beraz, molearen kontzeptua numero bati dagokio.

Avogadroren numeroa $6,023 \cdot 10^{23}$ da. Hots, substantzia baten moleak $6,023 \cdot 10^{23}$ partikula ditu.

Honelako gauzak ere entzun daitezke, korrektuak izanik:

elektroi mole bat

Na^+ ioi mole bat

hidrogeno atomo mole bat

hidrogeno molekula mole bat.

Elementu baten mole batek pisatzen duena, gramotan, elementu horren pisu-atomiko gramo deitzen da.

Substantzia baten mole batek pisatzen duena, gramotan, substantzia horren pisu-molekular gramo deitzen da.

Substantzia baten ekibalente batek pisatzen duena, gramotan, substantzia horren pisu-ekibatente gramo deitzen da.

Konkretuki ikusteko;

Kobrearen pisu atomikoa, ($\text{H}_2=2$ erlazioarekiko, edo $^{12}\text{C}=12$ erlazioarekiko), 63,54 da.

$6,023 \cdot 10^{23}$ kobre atomo biltzen ditugu eta pisatu. Beraien pisua atomo gramo bat izango da eta 63,54 gramo da

Gauza berdina molekulekin.

Adibidez, zeintzu dira Na_2SO_4 , H_2 , Ne, eta NH_4^+ substantzien pisu molekular gramo?

$\text{Na} = 23$; $\text{S} = 32$; $\text{O} = 16$; $\text{H} = 1$; $\text{Ne} = 20$; $\text{N} = 14$.

$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 142$; $\text{H}_2 = 2$; $\text{Ne} = 20$.

NH_4^+ ez da molekula bat, katioi bat baizik. Katioi horren mole batek 18 gr pisatuko ditu.

ERREAKZIO KIMIKOAK

Naturan agertzen diren aldakuntzak dira. Errepresentatzeko sinbologia bat erabiltzen da. Adibidez,

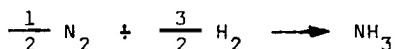
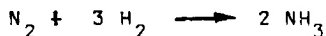


haserako subst.

lortzen diren subst.

kofizienteek parte hartzen duten atomoen edo molekulen kopurua adierazten dute, nahiz eta batzutan soilik atomoen kopuruen arteko erlazioa izan.

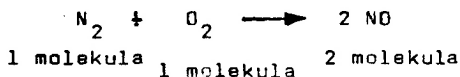
Adibidez,



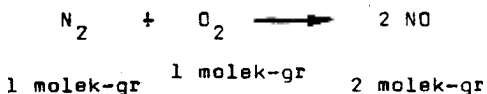
Besterik esaten ez den artean, numero oso eta bajeuak erabiliko dira.

Erreakzioek kalkulu estoikiometrikoak egiteko balio dute, hots, haserako produktuen kopurua jakinik, lortzen diren produktuen kopurua jakin daiteke.

Hona hemen nola, adibide baten bidez.



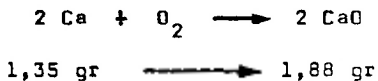
Avogadroren numeroz biderkatzen badugu,



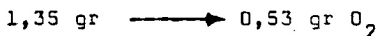
Beraz, nitrogeno mole batek 2 mole NO ematen ditu, erreakzioaren arauera. Nitrogeno beste edozein kantitatek ematen duen NO kantitatea hiruharen araua aplikatuz lortzen da.

Adibideak:

1,35 gr Ca oxidatuz, 1,88 gr CaO-tan bihurtu zen. Oxigenoaren pisu atomikoa 16 bada, zein da kaltzioarena?

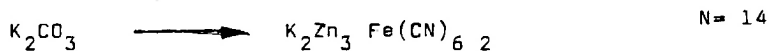


hartzen duen oxigenoa : $1,88 - 1,35 = 0,53 \text{ gr}$



$$x = \frac{1,35 \cdot 32}{0,53 \cdot 2} = 40$$

K_2CO_3 substantziaren muestra batek zenbait erreakzio pasatu ondoren, $K_2Zn_3Fe(CN)_6$ 2 ematen du, karbono kopurua kontserbatuz. Muestra horrek 27,6 gr ditu. Zenbat gramo produktu lortuko dira? $K = 39$; $C = 12$; $O = 16$; $Zn = 65,3$; $Fe = 55,4$



12 molekula behar dira 1 emateko

$$138 \cdot 12 \text{ gr} \text{ ----- } 693 \text{ gr}$$

$$27,6 \text{ gr} \text{ ----- } x$$

$$x = \underline{11,0 \text{ gr}}$$

Gasak

Edozein gasaren mole batek beti bolumen berdina betetzen du baldintza berdinetan. Baldintza normaletan, ($T^\circ = 0^\circ C$; $p = 1 \text{ at}$) bolumen hori 22,4 l. da, substantzia mole batentzat.

Adibideak

Zer bolumen betetzen du 10 gr O_2 , $25^\circ C$ -tan eta 2 at-tan?

1. pausoa: oxigeno molen kopurua:

$$\frac{10}{32} \text{ mole}$$

2. pausoa: moleek baldintza normaletan zein bolumen betetzen duten

$$\begin{array}{lcl} 1 \text{ mole} & \longrightarrow & 22,4 \text{ l} \\ 10/32 \text{ mole} & \longrightarrow & x \end{array} \quad x = \frac{22,4 \cdot 10}{32}$$

3. pausoa: Bolumen hori problemaren baldintzetan jarri.

$$\frac{p \cdot V}{T} = \frac{p' \cdot V'}{T'}$$

normalak problemarenak

$$1 \cdot \frac{22,4 \cdot 10}{32} = \frac{2 \cdot V'}{298}$$

Prozesu guztia alderantziz ere egin daiteke:

10 l oxigeno dugu, 27°C-tan eta 5 at-tan. Oxigeno honek zenbat burdina oxidatuko du? $Fe = 55,8$

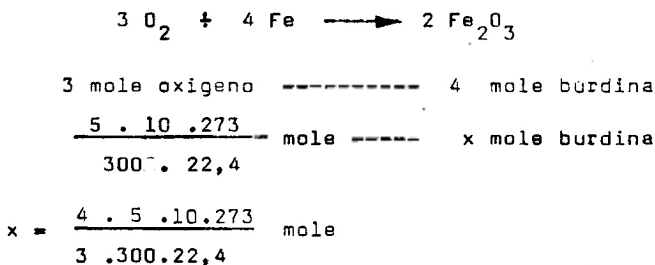
$$1. \text{ pausoa: } \frac{p \cdot V}{T} = \frac{p' \cdot V'}{T'}$$

$$\frac{1 \cdot V}{273} = \frac{5 \cdot 10}{300} \quad V \text{ (bal dintza normaletan)}$$

2. pausoa:

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ mole oxigeno} & \text{-----} & 22,4 \text{ l.} \\ x \text{ "} & & \frac{5 \cdot 10 \cdot 273}{300} \text{ l.} \\ & & \\ x = & \frac{5 \cdot 10 \cdot 273}{300 \cdot 22,4} & \end{array}$$

3. pausoa: erreakzioa:



eta burdina moleak gramotara pasatuz:

$$x = \frac{4 \cdot 5 \cdot 10 \cdot 273}{3 \cdot 300 \cdot 22,4} \cdot 55,8 \text{ gr}$$

Problemak egiterakoan, beti:

- Erreakzioak idatzi
- Interesatzen zaizkigun datuak obserba (gasak badira, bolumena erabil; solidoak edo likidoak badira, moleak erabil; problema mixtuak badira, gasak moletara pasatu, 22,4 l./mole erlazioa erabiliz).
- Erresultatua problemak exigitzen duen arauera jarri.

PORTZENTAIK

Substantzien protzentaia: ematen denean beti pisutan doaz. Horrela piritak batek 46,5 % burdina eta 53,5 % sufre duela ikusten dugunean, horrek zera esan nahi du:

piritazko 100 gr-tik,, 46,5 gr burdina direla

53,5 gr sufre direla

Portzentaiak jakinik, molekular formula jakiteko, bidea hau da:

1.-portzentaia %-tik batekotara pasatzen da:

$$46,5 \% \text{ ---- } 0,465 \text{ Fe}$$

$$53,5 \% \text{ ---- } 0,535 \text{ S}$$

2.- Bakoitza bere pisu atomikoaz zatikatu:

$$\frac{0,465}{55,8} = 0,00833 \text{ mole Fe}$$

$$\frac{0,535}{32} = 0,0166 \text{ mole S}$$

3.- Molekular formula jakiteko moleen arteko erlazioa ateratzen da:

$$\frac{0,0083}{0,0166} \quad \text{Fe} \quad = \quad \frac{1}{2} \quad \text{S}$$

Beraz, formula molekularra, S_2Fe da

2. gaiarekin daazen problemak

- 1.- 0,400 mole H_2S -tan,
 - a) Zenbat atomo-gramo hidrogeno dago ? Zenbat sufre ?
 - b) Zenbat gramo dago ?
 - c) Zenbat gramo sufre eta zenbat gramo hidrogeno ?
 - d) Zenbat molekula dago ?
 - e) Zenbat atomo hidrogeno eta zenbat sufre ?
- 2.- Hegazkinentzako aleazio muestra batek (Al, Cu, Mg) 8,72 gr pisatzen ditu. Lehendabizi, alkaliz tratatu zen, aluminioa kentzeko; gero, HCl oso diluituz, magnesioa disolbatzeko, eta kobrezko hondar bat geratu zen. Alkaliarekin irakin ondorengo hondarrak 2,10 gr pisatzen zituen, eta azido ondorengo hondarrak 0,69 gr. Zein da aleazioaren konposizioa?
- 3.- Konposatu organikoa batek O, N, C eta H ditu. 1,279 gr-tako muestra bat erre zen eta 1,60 gr CO_2 eta 0,77 gr H_2O lortu ziren. 1,625 gr-tako beste muestra batek 0,216 gr zituen. Zein da konposatu horren formula enpirikoa?
- 4.- Adhesibo batek ondoko datu eman zituen: 28,5 gr-tako muestra batek, azetonan disolbatzean, 1,6 gr aluminio hauts eman zituen. Disoluzioa iragaziz, eta azetona eta disolbatzailea ebaporatuz, 3,2 gr nitrozelulosa plastifikatzaile zituen eta hauetarik 0,8 gr plastifikatzaile bentzenotan solubleak ziren. Zein da adhesibo horren konposaketa?
- 5.- 500 gr-tako zink ez-puru baten muestra bat 129 ml HCl-rekin erreakzionatzen du, zeinaren pisu espezifikoa $1,18 \text{ gr/cm}^3$ baita, eta portzentaia, 35% baita. Zein da zinkaren portzentaia muestra horretan ?

- 6.- Zenbat gramo KClO_3 behar dira 18 litro O_2 uretan batzeko, 22°C -tan eta 760 mm-tan? Uraren bapore presioa, 22°C -tan, 19,8 mm.
- 7.- 100 gr-tako zink muestra bat, 95% purutasunekoa, azido klorhidrikoz tratatzen da. Zein da lortzen den hidrogeno bolumena a) baldintza normaletan, b) 30°C -tan eta 768 mm-tan?
- 8.- 100 gr aluminio azido sulfuriko soberakin batez erreakziona erazten deneko hidrogenoak kobre(II) oxidoa erreduzitzeko erabiltzen da. Determina oxido erreduzituaren kantitatea.
- 9.- Potasio permanganatozko (KMnO_4) 50 gr azido klorhidriko soberakin batekin erreakzionatzerakoan kloro gasa ematen du. Determina kloro horren bolumena, 20°C -tan eta 746 mm-tan.
- 10.- 10 litro CO_2 (18°C -tan eta 752 mm-tan neurtuak) behar ditugu obtenei kaliza harri batetatik, zeinaren purutasuna 85,3% baita. Zenbat kaliza harri behar izango dugu?
- 11.- 10 gr sufre azido sulfuriko trinkotuten berotzen dira. Lorturiko gasa sosarekin erreakziona erazten da, sodio sulfito lortzeko. Determina sodio sulfito kantitatea.
- 12.- Karea azido azetikoz neutralizatuta, kaltzio azetatotan bihurtzen da, eta azken hau kaltzinatuz, kaltzio karbonatotan eta azetonatan. Baldin azken bi kasuetan etekina 93% bada, kalkula 250 kg azido azetikotik (purutasuna 97,2%) lor daitekeen azetona.
- 13.- 100 gr potasio nitratoa potasio nitritora erreduzitzen da. Determina askatzen den oxigeno bolumena baldintza normaletan.
- 14.- 16 cm^3 hidrokarburu gas eta 84 cm^3 oxigeno nahaste bat explosiona erazi egiten da. Gero, hondakin gaseoso bat geratzen da, 60 cm^3 -takoa. Hondakin hau, potasarekin tratatuz, 12 cm^3

tara erreduzitzen dira, hauk oxigeno direlari⁸. Zein da hidrokarburuaren formula ?

- 15.- Karbono monoxido eta azetilenon nahaste bati 100 cm^3 oxigeno gehitzen zaizkio. Nahasketa erre erazten da, eta, haserako presio eta temperatura baldintzetara itzuliz, 105 cm^3 -tako bolumen bat geratzen da, zein potasazko disoluzio batetatik pasatu ondoren, 35 cm^3 -tara pasatzen baita. Determina nahastearen bolumena eta konposizioa.
- 16.- Konbustio hodi batetan, C, H, eta O duen konposatu baten $0,580\text{ gr}$ erretzen dira, eta $1,274\text{ gr CO}_2$ eta $0,696\text{ gr H}_2\text{O}$ lortzen dira. Beste alde batetatik, konposatuko $0,705\text{ gr}$ bolatilizatzean, Victor Meyer aparailu batetan, 295 cm^3 aire deslekatutzen dira, 28°C -tan eta 767 mm -tan neurtuak. Temperatura horretan uraren bapore presioa $28,3\text{ mm}$ da. Determina konposatu horren formula molekularra.
- 17.- Diprotiko den azido organikoa baten $1,306\text{ gr}$ oxidatzerakoan, $1,714\text{ gr CO}_2$ eta $0,526\text{ gr}$ ur lortzen dira. Beste alde batetatik, zilar gatzaren $5,217\text{ gr}$ -k kaltzinazioz, $3,236\text{ gr}$ zilar uzten dituzte. Zein da azido horren formula ?
- 18.- Urearen formula inbestigatzen ari gara. Substantziaren $1,515\text{ gr}$ oxidatzerakoan, $1,110\text{ gr CO}_2$ eta $0,909\text{ gr}$ ur formatzen dira. Nitrogenoa askatzerakoan, $0,2536\text{ gr}$ ureak $102,6\text{ cm}^3\text{ N}_2$ ematen dituzte, uretan neurtuak eta 17°C -tan eta 758 mm -tan. Pisu molekularra determinatzerakoan, $0,167\text{ gr}$ ureak Victor Meyer aparailu batetan 68 cm^3 deslekatutzen dituzte, temperatura eta presio baldintza berdinetan neurtuz. Determina urearen formula molekularra. Uraren bapore presioa 17°C -tan, $14,5\text{ mm}$ -takoa da.
- 19.- Azido nitriko trinkotuak iodoa azido iodikotara oxidatzen du, bera nitrogeno dioxidotara oxidatzen delarik. Balentzia numero delako metodoa erabiliz, ekuazioa berdindu eta idatzi.

20.- Bromuro batetatik bromoaren formazioaren ekuazioa idatz eta berdin, oxidatzeilea potasio dikromatoa delarik.

BIBLIOGRAFIA

IBARZ

ROSENBERG

3. GAIA

Materiaren egitura. Partikula elementalak. Nukleoa. Erradioaktibitatea. Isotopo erradioaktiboak.

Materiaren egitura elektrikoa	[experimentuak Partikula elementalak
Materiaren egiturari buruzko teoriak	[Thompeon Rutherford (Atomoaren teoriaz konpara)
Nukleoaren estudioa	[Isotopoak Tamaina, forma, konstituzioa Lotura nuklearraren energia Masa galpena Erradioaktibitatea: [Desintegrapen nuklearra Bizitza erdia. Estabilitatea. Erreakzio nuklearrak: [fusio fisio Elementu berriak
Aplikapenak	

BIBLIOGRAFIA

Uson, kap. 1-7

Hacia la Física y química, 2(5.1)

Slabaugh-Parsons kap. 2-22

Mahan, kap 10-17

Brescia, kap 6-18

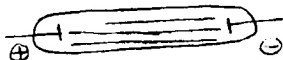
MATERIAREN EGITURA

Aurreko gaien lege experimental batzu azaltzeko teoria bat ikusi dugu, Dalton-en teoria atomikoa. Ikusi dugu ere nola teoria horrek lege experimentalak azaltzen zituen, eta nola ordurarte ikusita-ko propietate ponderalak eta bolumetrikokoak azaltzen dituen.

Baina ordurarteko experimentuak azaldu arren, materiaren propietate batzu estudiatzen hasi ziren, eta Faraday-k, adibidez, 1833. ean, elektrolisia estudiatu zuen. Galdera berehala datorrigu: atomoak apurtu ezinak badira, nondik ateratzen dira kargaak?

Faraday-k berak ez zuen fenomenoaren azken punta aurkitu, nahiz eta atomoen arteko lotura elektrikoa zela suposatu. Bakarrik urte batzu beranduago naturaren izaera elektrikoa experimentalki ikusi zen.

1879. ean, Crookes-ek deskarga hodiak estudiatu zituen. Hodi batetan, gas bat sartuta, hutsa eginik, ($p < 0,01$ atm) eta tximista salta eraziz, voltaia altuetan, gasa elektrizitate-konduktore bihurtzen da. Presioa $p < 10^{-4}$ at denean, luminositatea areagotu ondoren, itzaltzen doa. Egiten zen azalpena: Izpi batzu sortzen dira polo negatiboan (katodoan) eta polo positiboan (anodora) edo ormetara doaz, txoketan argia egotziz.



THOMSON-EN EXPERIMENTUAK

1897. ean, Thomson-ek zenbait experimentu egin ondoren, zera ikusi zuen:

- Izpi katodikoak, elektrometro baten elektrodora eraman eraziz, elektrodora negatiboki kargatzen da. Beraz, izpi katodikoak negatiboak dira:
- Negatiboak badira, karga negatiboen propietateak dituzten ala ez ikusi zuen (hots, ea izpiak edo partikulak ziren ikusteko).
- Eredu elektrikotan eta magnetikotan, erakarriak edo aldentuak

dira, karga negatibodun partikula bat bezala.

Eta Thomson-ek ideia bat bota zuen:

"Katodotik partikula negatiboak ateratzen dira".

Partikulen natura estudiatzeko, zenbait experimentu egin zituen, eta zera ikusi zen:

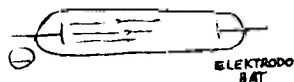
Partikulen propietateak beti berdinak dira, eta ez dute gasaren dependentziarik edukitzen.

Gehiago oraindik, Thomsonek partikulon (Karga/masa) erlazioa kalkulatu zuen, propietate magnetikoak eta elektrikoak kontutan edukirik. Ikus nola:

Elektrodo positiboa katodotik datozen partikulez bonbardeatuz, elektrodoa berotu egingo da. Temperatura neurtuz, eta elektrodoaren bero kapazitatea jakinik, energia kalkula dezakegu: W .

Energia hori, W , partikulen energia kinetikoaren berdin izango da

$$W = N \cdot \frac{m \cdot v^2}{2} \quad (N: \text{partikula kopurua})$$



Elektrodoan batu den karga Q , hau izango da:

$$Q = e \cdot N$$

(e = partikula bakoitzaren karga)

$$\frac{Q}{W} = \frac{2}{v^2} \left(\frac{e}{m} \right)$$

v abiadura jakin behar da. Horretarako, eremu magnetiko bat jarri zuen; karga negatiboak (v abiadurarekin doazenak), eremu magnetiko batetan trajektoria zirkular bat egiten dute, hau betetzen delarik:

$$v = \frac{e \cdot r \cdot H}{m}$$

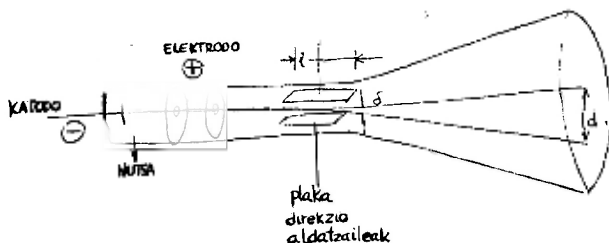
r : zirkuluaren radioa

H : eremu magnetikoaren intentsitatea

eta beraz,

$$\frac{e}{m} = \frac{2 \cdot W}{r^2 H^2 Q}$$

Erlazio hau egiaztatzeko Thomson-ek beste bide bat segitu zuen:



Partikula negatiboak eremu elektriko eta magnetikoen zehar pasa erazten dira.

Eremu batek eta besteak izpien direkzioa okertzen dute, baina bata zentzu batetan eta besteak bestetan. Eremuak, bata finku bada (Demagun elektrikoarena), eta bestea aldatkorra (demagun magnetikoa H), eta bigarren hau alda dezakegu biak elkar konpentsatzeko. Orduan bataren eraginak bestearena konpentsatuko du:

$$\begin{array}{ccc} H \cdot e \cdot v & = & e \cdot E \\ \text{indar} & & \text{indar} \\ \text{magnetikoa} & & \text{elektrikoa} \end{array} \longrightarrow v = \frac{E}{H}$$

Partikulen abiadura, E - eta H -ren neurketetatik atera dezakegu.

Hurrengo pausoa, eremu elektrikoak hutsetan egiten duen eragina neurtzea da. Beraren desbidatzea, δ , plakan neur dezakegu.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Indar elektrikoa} = e \cdot E \\ \text{Newton-en legearen arauera, indarra} = m \cdot a \end{array} \right\} a = \frac{e \cdot E}{m}$$

δ espazioa azelerazio batez berritu da:

$$\delta = \frac{1}{2} a t^2$$

$$t = \frac{l}{v} \quad (\text{plakan luzera}) \\ \quad \quad \quad (\text{part. abiadura})$$

$$\delta = (1/2) \cdot a \cdot (l/v)^2 = (1/2) (e/m) \cdot E \cdot (l/v)^2$$

$$(e/m) = \frac{2 \cdot \delta}{l^2} \cdot \frac{E}{H^2}$$

Bi bideak elkar konparatuz, erlazio berdina ateratzen da:

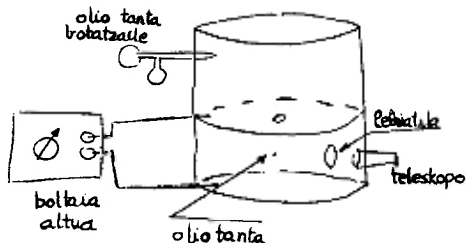
$$\underline{e/m = 1,76 \cdot 10^8 \text{ coul/gramo}}$$

Nola erlazio hau beti konstante mantentzen den, gasaren naturaren independente, Thomson-ek zera proposatu zuen:

Partikula katodikoak atomoaren zati elektrikoak dira, eta ez atomo elektrizatuak (hots, elektroiak dira).

Millikan-en experimentua

(e/m) erlazioaren konstantzia egiaztatu ondoren, e - eta m -ren baloreak determinatu ziren, Millikan-ek proposaturiko experimentu batez.



Tantak, esferikoak, plaka bi artean erortzen dira. Erortze abiadurak bi faktore ditu:

- grabitazio indarra ↓
- biskositatea ↑

Biskositatearen kausaz, tantak ez du azeleratzen beti, baizik eta abiadura konstante bat lortzen du:

$$v = \frac{m \cdot g}{6 \pi \eta r} = \frac{\text{grabitazio indarra}}{\text{biskositate erresistentzia}}$$

m , r : tantaren masa eta radioa (esferikoa)

η : airearen biskositatea

olioaren dentsitatea jakinik, ($d = \frac{m}{\frac{4}{3} \pi r^3}$), m eta r jakin

ditzakegu, d eta v neurtuz.

Baldin tanta horrek karga bat balu, eta indar elektriko baten eraginpean balego, tantañan indar bat egongo litzateke, grabitate indarraren kontrakoa, eta, beraz, abiadura gora hau litzateke:

$$v' = \frac{q \cdot E - m g}{6 \pi \eta r}$$

nola v' eta E neurgarriak direnez, inkognita edo ez-ezagun bakarra q da.

Millikan-ek zera aurkitu zuen:

q beti $4,8 \cdot 10^{-10}$ e. s. u. numeroaren multiploa zela, eta, beraz, karga unitatea horixe izan behar dela.

$$\begin{aligned} e &= -1,602 \cdot 10^{-19} \text{ coul} \\ m &= 9,106 \cdot 10^{-31} \text{ Kgr} \end{aligned}$$

THOMSON-EN ATOMOA

Atomoaren natura elektrikoa ikusita, atomoaren egitura diskutitu behar da. Karga elektriko negatiboak badaude, positiboak ere egon beharko dira, eta lehen problema hasten da: nola daude kokatuta karga positiboak eta negatiboak atomo berean?

Atomoaren bolumena oso erraza da jakitea, gutti gora behera. Mole batek zenbait cm^3 -tako bolumena betetzen ditu. Atomo batek betetzen duena bolumen hori Avogadroren numeroz zatikatuz jakin-go dugu:

$$\text{atomo baten bolumena} = \frac{\text{substantzia baten mole baten bolumena}}{\text{Avogadroren numeroa}}$$

$$V = \frac{1 \text{ cm}^3}{10^{24}} = 10^{-24} \text{ cm}^3$$

Beraz, eta atomoa esferikoa dela suposatzen badugu, radioaren ordena hau izango da:

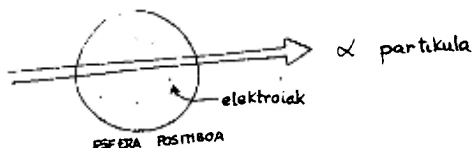
$$r = (V)^{1/3} = 10^{-8} \text{ cm}$$

Tamaina honetako partikula batetan, karga positiboak eta negatiboak nola daude kokatuta?

Thomson-en atomoaren eredua: Atomoa esferikoa da, positiboki kargatua, eta esfera horrek elektroiak ditu, uniformeki distribuituak. Beraz, atomoa plum-cake antzeko bat da, ahiak karga positiboa du, eta mahaspasak elektroiak dira.

Thomson-en atomoa egiaztatzen: Rutherford-en experimentua

Zer gertatzen da atomo bat partikula batez bonbardeatzen denean ?
Baldin partikula bonbardatzailea α bada,hots, ${}^4_2\text{He}^{2+}$ bada,
Thomson-en arauera hau gertatuko litzateke:



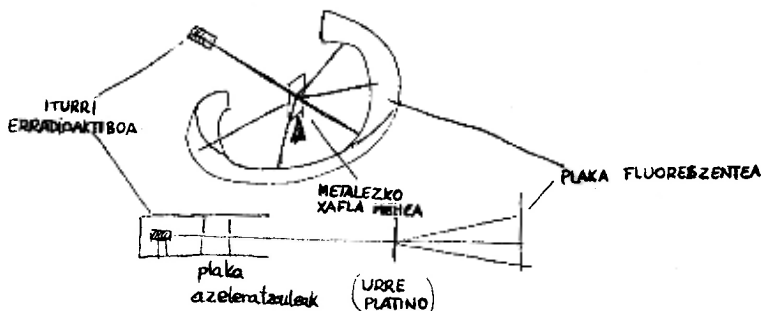
α partikula bat, azeleratu ondoren, atomoaren zehar pasatuko litzateke, ezer ez balego bezala, zeren elektroien masa oso txikia da α partikulei zerbait oztopatzeko.

$$(\text{atomoaren masa} = \frac{\text{Pisu atom}}{10^{24}} \approx \frac{100 \text{ gr}}{10^{24}} \approx 10^{-22} \text{ gr} = 10^{-25} \text{ kgr})$$

eta elektroienarena, 10^{-31} kgr, eta beraz, 10^6 aldiz txikiagoa)

Konparaketa eginez, baloi batek tren bati, abiadura handiz, egin dakioken eragina berdina da.

Experimentalki, Rutherford-ek, 1909.ean zera muntatu zuen:



Experimentua egin ondoren, zera ikusten da: α partikula gehienak ez direla desbideratzen (Thomson-ek aurreesan zuenez), baina numero txiki bat, eta beti berdintsua, desbideratzen zen, eta angulu oso handitan, batzu atzera eginik. Hau nola interpretatu ? Thomson-en ereduak ez du fenomenoaz azaltzen.

RUTHERFORD-EN EREDUA

Experimentu honetan finkaturik, atomoaren egituraren proposapen hau egin zen:

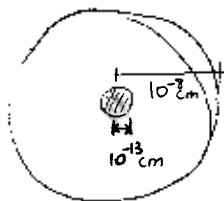
- Atomoa ia hutsa da.

(honela α partikula gehienek pausoa azaltzen da)

- Atomoaren elektrizitatea ez dago uniformeki distribuitua, baizik eta elektrizitate positiboa puntu batetan zentratuta egon behar du, eta desbideratzeak puntu horren ingurutik pasatzean gertatzen dira. Zentru horri nukleo deritzo.
- Atomoa neutroa denez, elektroiak nukleoaren karga adina daude.

Eredu honen arauera, txokeen distribuzio bat egin daiteke, eta matematikoki zera ikusten da: Eredu honen arauera ateratzen diren txokeen kopurua eta experimentalki ikusten direnak (plaka fluoreszentean) konkordanteak direla.

Eta ez hori bakarrik. Eredu honek nukleoaren tamainaren ideia bat ematen digu: $\sim 10^{-13}$ cm-tako tamaina du, esferikoa balitz.

NUKLEOA

Esan dugunez, nukleoa positiboki kargatuta dago. Beste alde batetik, elementurik arinena hidrogenoa dela ba dakigu, eta deskargatuta bat, hidrogenoz betetzen badugu, eta anodotik katodora doazen partikulak estudiatzen baditugu (nahiz eta jakin anodotik edo katodotik ez dela ezer ateratzen), zera ikusiko dugu:

- Partikulak positiboki kargatuta daude.
- Beren masa elektroiarena baino 1840 bider handiago da (gutti gorabehera).
- Beren karga elektroiaren adinakoa da, baina positiboa.

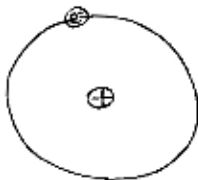
Hau ikusita, karga positiboaren unitatetzat hartu zen protoia

$$\text{karga} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ coul}$$

$$\text{masa} = 1,661 \cdot 10^{-27} \text{ Kgr}$$

Beraz, hidrogenoaren nukleoan protoi bat dago.

Hidrogeno atomoa hau da



Baina hidrogenoaren ordean, helioa jartzen badugu, huts-hodian, izpi positiboaren masa ez da soilik korresponditzen zaizkion protoien masa, handiago baizik. Beste era batetara esanik, helioak 2 elektroi ditu, eta beraz, 2 protoi eduki beharko du. Bere masa protoiarena bider bi izan beharko luke. (elektroiarena arbuia-tuz); baina experimentalki 4 aldiz handiago dela ikusten da. Hau azaltzeko, nukleoan beste partikula bat dagoela postulatu zen.

Partikula hau neutroa litzateke, masaduna eta kargagabea.

1932.ean aurkitu zen experimentalki, propietateak hauk izanik:

$$\text{karga} : 0$$

$$\text{masa} : 1,662 \cdot 10^{-27} \text{ kgr}$$

masa protoiarena baino pixka bat handiago da.

Nukleoan dauden partikulak nukleoiak dira

NUKLEOIAK $\left[\begin{array}{l} \text{protoiak} \\ \text{neutroiak} \end{array} \right.$

Lorturiko datuekin taula bat egin dezakegu:

	masa (Kgr)	karga (coul)	karga erl	masa erl
elektroi	$9,106 \cdot 10^{-31}$	$- 1,602 \cdot 10^{-19}$	- 1	0,0005486 $\approx$
protoi	$1,661 \cdot 10^{-27}$	$+ 1,602 \cdot 10^{-19}$	1	1,00758 $\approx$
neutroi	$1,662 \cdot 10^{-27}$	0	0	1,00893 $\approx$

Karga erlatiboa zera da: unitate gisan elektroiaren karga hartzen badugu eta ez coulomba, partikula horren karga.

Masa erlatiboa zera da:

Unitate gisan kilogramoa hartu beharrean, ^{12}C -ren hamabirena hartzen badugu, partikula horren masa. Unitate honi masa unitate atomiko deritzo (m. u. a.).

$$1 \text{ m. u. a.} = 1,66053 \cdot 10^{-27} \text{ kgr.}$$

Elektroiak, protoiak eta neutroiak partikula elementalak dira, materiaren propietateak azaltzeko nahiko baitira.

Neutroien presentziak isotopoen existentzia azaltzen du. Atome batek beti elektroi, protoi, neutroi kopuru berdina du. Baina elektroi kopurua = protoi kopurua izan arren beti (kopuru horrek atomoaren numero atomikoa definitzen du), neutroien kopururua aldatzen da, edo izan daiteke, elementu baten atomo batetatik beste atomo batetara. Eta elementu baten atomoek beti protoi eta elektroi kopuruak berdinak ukan, neutroien kopurua desberdina ukan dezakete. Adibidez,

Helio atomoak beti $\left[\begin{array}{l} 2 \text{ elektroi} \\ 2 \text{ protoi} \end{array} \right]$ ditu

eta batzutan 1 neutroi

eta bestetan 2 neutroi

Beraz, masa honela idatziko da:



Elementu bat definitzeko, elektroien edo protoien numeroa behar da, materiaren propietate kimikoak elektroietan baitaude. Masa determinatzeko, protoien eta neutroien kopurua determinatu behar da.

Nola determinatzen da experimentalki masa atomikoa?

MASA ESPEKTROGRAFOA

Gas baten pisu molekularra determinatzeko, dentsitate neurketak egiten genituen (Victor Meyer-en aparailua aipatu dugu probleme-tan). Gas hori elementu batena bazen, gas horren pisu molekularra kalkula genezakeen, eta pisu atomikoa ere. Solidoak zirenean, Dulong eta Petit-en legea aplikatuz, edo eta erreakzioak ikusiz (lege ponderalak eta estoikiometrikoak, hainbat), nahiko ongi kalkula genezakeen pisu molekular edo atomiko bat. Baina metodorik hoherena, eta dudarik gabe, zehatzena, masa espektroskopia da

Masa espektrografoa atomo baten edo molekula baten masa deter-minatzeko aparailua da.

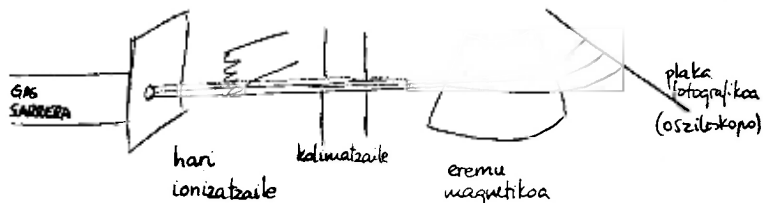
Masa espektrografoaren oinarria.

Eremu magnetiko batetan, partikulak masaren eta kargaren bidez desbideratzen dira.

Prozesua erraza da:

Partikulak (atomoak eta molekulak) ionizatu egiten dira (hots, karga bat jartzen zaie), gero, azeleratuz, eremu magnetiko baten zehar pasa erazi eta plaka fotografiko batetan hartzen da inpre-sioa.

Aparailua



Prozesua:

1. Gasa sartzen da.
2. Gasa ionizatu egiten da:
3. Azeleratu egiten da, eremu elektriko batetan.
4. zulo kolimatzaileen zehar abiatzen da, direksioa zuzentzeko.
5. Eremu magnetikoan trajektoria zirkularrak egiten dute, radioa hau delarik:

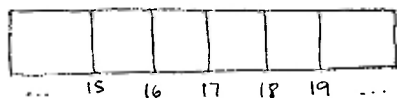
$$\frac{1}{r^2} = \frac{H^2}{2V} \cdot \frac{e}{m}$$

H: eremu magnetikoa

V: potentziale azelerat.

e/m : partikula bakoitzaren karga/masa erl.

6. Plaka fotografikoen, izpiak markak uzten dituzte, eta markak kontatuz non dauden izpi gehiago jakin genezake. Plaka fotografikoa kalibraturik dago:



Adibidez, oxigenoaren kasurako, inpresioak 16; 17 eta 18an egongo dira. Intentsitateak neurtuz zera ikusten da:

$^{16}_8\text{O}$: 99,757 %

$^{17}_8\text{O}$: 0,039 %

$^{18}_8\text{O}$: 0,204 %

Gauza berdina isotopo duten elementuekin egin genezake (Ne, F...) Nola interpretatu hau ?

Oxigenoa, oxigeno da, zeren 8 elektrotoi eta 8 protoi baititu.

Baina oxigeno atomo batek $\left[\begin{array}{c} 8 \text{ neutroi} \\ 9 \text{ neutroi} \\ 10 \text{ neutroi} \end{array} \right]$ ukan ditzake, masa desber-

dinetako isotopoak emanik.

Elementu baten pisu atomikoa

Elementu bat karakterizatzeko, bi numero behar dira:

- elektroien edo protoien numeroa (numero atomikoa)
- masa atomikoa (elektroien, protoien eta neutroien masa)

Demagun merkurioa, zeinaren numeroa 80 baita

neutroi kopurua	Isotopoak	masa (mau)	abundantzia naturan	izena
116	$^{196}_{80}\text{Hg}$	195,9658	0,15 %	Merkurio 196
118	$^{198}_{80}\text{Hg}$	197,9668	10,02 %	Merkurio 198
119	$^{199}_{80}\text{Hg}$	198,9683	16,84 %	Merkurio 199
120	$^{200}_{80}\text{Hg}$	199,9683	21,13 %	Merkurio 200
121	$^{201}_{80}\text{Hg}$	200,9703	13,22 %	Merkurio 201
122	$^{202}_{80}\text{Hg}$	201,9706	29,80 %	Merkurio 202
124	$^{204}_{80}\text{Hg}$	203,9737	6,85 %	Merkurio 204

Merkurioa karakterizatzeko behar diren numeroak hauk dira:

$$Z = 80 \quad (\text{numero atomikoa})$$

$$A = 200,59 \quad (\text{masa atomikoa, naturan daudenen batezbestea})$$

Lotura nuklearraren energia: masa galpena

Jarri ditugu merkurioaren isotopoak. Har dezagun edozein:

$$^{202}_{80}\text{Hg} \quad \text{protoiak} = 80; \quad \text{neutroiak} = 122$$

Masa, experimentalki, 201,9706 m.a.u. da, eta teorikoki:

$$80 \cdot 1,00758 + 122 \cdot 1,00893 = 203,69588$$

Bien arteko diferentzia 1,7253 m.a.u. da.

Zer gertatzen da diferentzia horrekin ?

Nukleoan protoiak eta neutroiak daude (nukleoiak) eta elkartuta mantentzeko energia bat behar da, hain zuzen, galdu den masaren energia lotura hori mantentzeko erabiltzen da.

Energiaren eta masaren arteko erlazioa, Einstein-en formularen arauera, hau da:

$$E = m \cdot c^2$$

$$E \text{ (Joule)}, \text{ masa (Kgr)} \text{ } c \text{ (m/sg)}$$

$$1 \text{ m.u.a.} = 1,66053 \cdot 10^{-27} \text{ Kgr}$$

$$c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m/sg}$$

Kasu honetan, energia hau izango da:

$$E = 1,7253 \cdot 1,66053 \cdot 10^{-27} \cdot (2,998 \cdot 10^8)^2 =$$

$$E = 2,5749 \cdot 10^{-10} \text{ Joule}$$

Beraz, $^{202}_{80}\text{Hg}$ -ren nukleo baten formazioa honela idatz daiteke:

$$80 \text{ protoi} + 122 \text{ neutroi} = ^{202}_{80}\text{Hg} + 1,7253 \text{ m.u.a.}$$

Galdu den masa hori nukleoa formatzeko behar izan da: lotura energia.

Nukleoa formatzeko beti behar izango da energia bat. Zenbat eta nukleoi gehiago egon, energia gehiago beharko da. Hala ere, nukleoaren arteko konparazioa egiteko, ondoko kantidadea definitzen da:

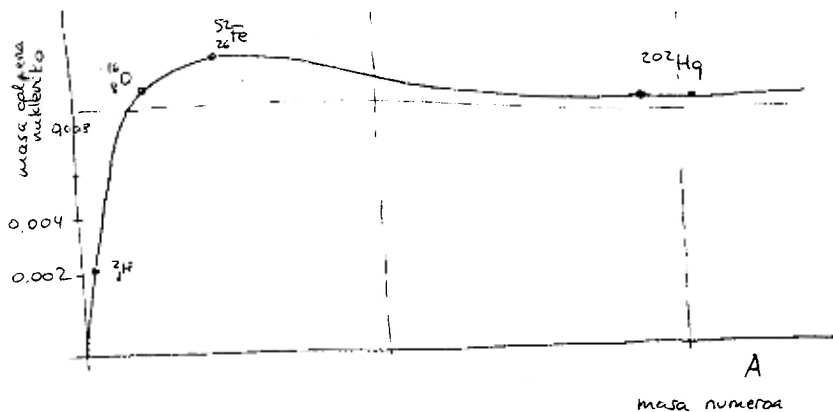
$$\text{Lotura energia nukleotiko} = \frac{\text{masa galpena}}{\text{nukleoi kopurua}}$$

Magnitude honek masa galpena emango digu, nukleotiko, eta beraz konparatzeko ona izango da.

Lehengo adibidera bueltatuz, $^{202}_{80}\text{Hg}$ delakoak hau edukiko du:

$$\frac{1,7253}{202} = 0,00854 \text{ m.u.a./nukleotiko}$$

Naturan agertzen diren elementu guztiekin gauza berdina egiten badugu, eta masa numeroaren arauera errepresentatu, zera ikusiko dugu:



Ondorioak

Lehen elementuetan energia/nukleoko erlazioa oso txikia da, baina ia berehala balore konstante batetara heltzen da. (0,008) Maximoa elementu egonkoienean egongo da, burdina inguruan.

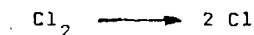
Ikusten denez, nukleoetan masaren transformakuntzaren estudioa egitea beharrezkoa da, masa galpena garrantzitsua baita.

Geldera

Zergatik ez dira masa galpenak kontutan hartzen erreakzio kimikoetan?

Erreakzio kimikoetan tratatzen diren energiak oso txikiak dira, nukleoetan gertatzen diren erreakzioetan tratatzen diren energiekin konparatuz.

Adibidez:



Erreakzio hau egiteko, 56,08 Kcal/mole behar dira.

Energia hau masatan transformatuz:

$$56,08 \text{ Keal/mole} \cdot 4120 \text{ Jul/Kcal}$$

$$6,023 \cdot 10^{23} \text{ molekula/mole} \cdot 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ Jul/eV} \cdot 931 \cdot 10^6 \text{ eV/mau}$$

$$2,56 \cdot 10^{-9} \text{ m. a. u.}$$

Beraz, erreakzio kimiko batetan gertatzen den masa galpena oso oso txikia da, eta ez da kontsideratu behar. Erreakzio nuklearretan masa galpena kontsideratu behar da beti.

Unitateen arteko konbertsio taula.

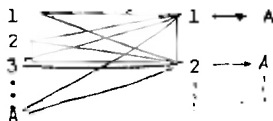
1 m. u. a. = 1,66053 . 10 ²⁷	Kgr
1 eV = 1,6022 . 10 ⁻¹⁹	J.
1 Kcal = 4,184 . 10 ³	J.
1 u. a. = 931,481 . 10 ⁶	eV
(masa)	(energia)

Irudia ikusita, 20. elementutik aurrera, energia/nukleoi erlazioak konstante dirau:

$$\frac{E_b}{A} = \text{cte.} \quad E_b = \text{cte} \cdot A$$

Beraz, lotura energia nukleoi kopuruaren arauarakoa da, gutti goi-behera.

Lotura indarra alkantze laburrekoa da, zeren, luzekoa balitz, Indarra masa numeroa ber bi ekspresioaren proportzionala litzateke:



$$\text{Indarra} = \text{cte} \cdot A (A-1)$$

Indar atraktiboak ez dute lagaren dependentziarik.

Baina protoien artean errepulsiokoak gertatzen dira, eta lehen jarritako erlazioa honela idatz daiteke:

$$E_b = 14,1 A - 13 A^{2/3} - \frac{0,6 Z^2}{A^{1/3}} \quad (\text{eV})$$

A : nukleioen kopurua

Z : protoien kopurua (numero atomikoa)

DESINTEGRAPEN NUKLEARRA

Materiaren propietate batzu ikusi ditugu eta sistematizatu ditugu:

- masa
- elektrizitatea

Orain materiaren egiturari beste begiradakada bat emango diogu, beste propietate bat ikusiz: erradioaktibitatea

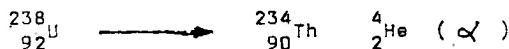
Erradioaktibitatea materiaren propietate bat da, pisua eta bolumena bezala.

Propietate honen arauera, naturan agertzen diren zenbait elementuren nukleo desintegratu egiten dira. Beste batzu ez dira desintegratzen, beraz, erradioaktibitatea nukleo guztiek ez duten propietate bat da, eta materia klasifikatzeko erabil daiteke:

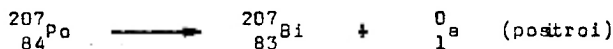
materia: $\begin{cases} \text{erradioaktiboa} \\ \text{ez-erradioaktiboa} \end{cases}$

Historia:

Propietate hau 1896.ean Becquerel-ek deskubritu zuen, uranio atomoetan:



1893.ean, Curistarrek Polonio elementua estudiatzen hiru desintegrazio mota zituela deskubritu zuten:



Hauetaz aparte, radio-228-a desintegratu egiten da, elektroi bat egotziz:



Azken lau erreakzioak dauden 4 desintegrazio moetak dira:

- 1.- beta partikulak egozte
- 2.- Elektroi bat harrapatzea
- 3.- Positroi bat egozte
- 4.- alfa partikula bat egozte

Denak, desintegrazio guztiak, nukleoaren desintegrazioak dira, eta harrapatze prozesuan ere nukleoak parte hartzen du, nukleoa baita harrapatzailea.

Erradioaktibitatea propietate nuklearra da.

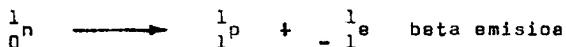
Desintegrazio moetak banan banan ikus ditzagun

- 1.- Beta partikula baten emisioa

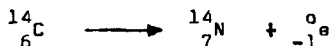
Beta partikulak ez dira elektroiak baizik.

Nukleoan ez badaude elektroiak, nondik ateratzen dira ?

Suposatzen da: ezen neutroi bat desintegratu egiten dela.



Emisio honek energia botatzen du:



${}^{14}_6C$ -ak elektroi bat botatzen du; nukleotik, eta beraz, protoi gehiago du ---- nitrogeno lortzen da.

Zenbat energia egozten da?

Erreaktiboak: ${}^{14}_6C \longrightarrow 14,003242 \text{ m. u. a.}$

Produktuak: ${}^{14}_7N \longrightarrow \underline{14,003074 \text{ m. u. a.}}$

galdu den masa $0,000168 \text{ m. u. a.}$

energia = $0,000168 \text{ m. u. a.} \cdot 931 \text{ MeV/m. u. a.} =$

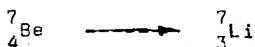
$E = 0,156 \text{ MeV/atomo}$

Elektroiak $0,156 \text{ MeV}$ -tako energia du.

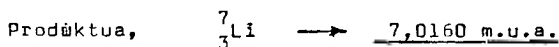
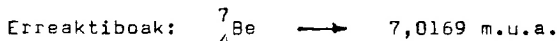
Desplazamenduko lehen legea: beta desintegrazio batetan, jatorrizko elementuaren numero atomikoa unitate batetan gehitzen da.

2.- Elektroi baten harrapaketa.

Atomoetan elektroiak nukleoaren inguruan daude, eta posible da, zenbait kasutan, elektroiatariko bat nukleora jaistea eta protoi batekin konbinatzea, neutroi bat emanez. Adibidez,



Berilioaren elektroi batek nukleoeko protoi batekin erreakzionatzen du, litio atomo at emanik; hemen ere masa galpen bat gertatu da.



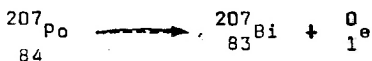
masa galpena: 0,0009 m.u.a.

edo energiaren expresaturik, 0,84 MeV/atomoko

Desplazamenduko bigarren legea: Elektroi bat harrapatzerakoan, numero atomikoa unitate batez guttitzen da.

3.- Positroien emisioa.

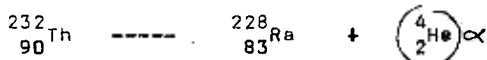
Positroiak partikula positiboak dira, elektroiaren masa eta kargakoak, baina azken hau positiboa. Ez dira egonkoiak.



Desplazamendu hirugarren legea: Hemen ere, numero atomikoa unitate batez guttitzen da, masa berdintsu geratzen delarik.

4.- alfa partikulen emisioa

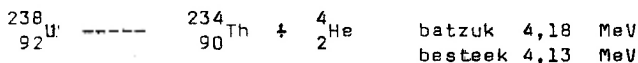
Masa 200 denean, elementuak oso arruntki α partikulak egotziz deskonposatzen dira. Adibidez,



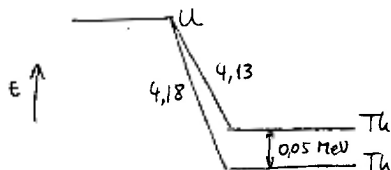
Desplazamendu laugarren legea: Ikusten denez, α partikula bat egotzean, numero atomikoa 2 unitatetan guttitzen da, eta masa atomikoa 4 unitatetan.

γ izpiak

Atomo bat desintegratzerakoan, zenbait partikula -k beste batzuk baino energia gehiago dute.



Partikula bat beste batetara pasatzerakoan, energia egotzen da:



Energia hau erradiazio forman egotzen da.

Erradiaziook γ izpiak dira

Erradiazio baten karakteristika frekuentziak ematen du

Frekuentzia determinatzeko hau egiten da:

$$E = h \cdot \nu \longrightarrow \nu = \frac{E}{h}$$

E : energia
 ν : frekuentzia
 h : Planck konst.

Beste batzutan, frekuentzia erabili beharrean, uhin-luzera interesatzen zaigu:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \longrightarrow \lambda = \frac{h \cdot c}{E}$$

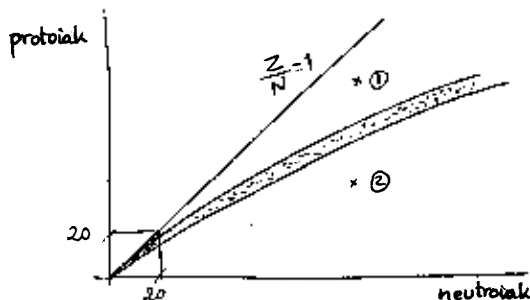
$$\frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s} \cdot 2,998 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{0,05 \cdot 10^6 \text{ eV} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J/eV}} = 2,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}$$

$$\lambda = 0,25 \text{ \AA}$$

Erradiazio honek uhin-luzera oso txikia du, eta, beraz, energia handikoa da. Normalki γ edo γ -izpiak edo X izpiak eragutzen dira.

Nola edo zergatik deskonposatu ?

Naturan agertzen diren elementuak ikusiz, ia gehienak neutroien kopurua protoiena baino handiago da. Errepresentazio bat egiten badugu, protoien kopurua vs. neutroien kopurua, zera ikusiko da:



20-raino $Z = N$, gehienetan.

Gero, banda estableago dago. Elementu egonkoiak banda horretan daude.

Banda horretatik kanpo geratzen diren elementuak edo atomoak erradioaktiboak izango dira, eta erradioaktibitatea emango dute banda horretara iritsi arte.

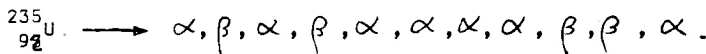
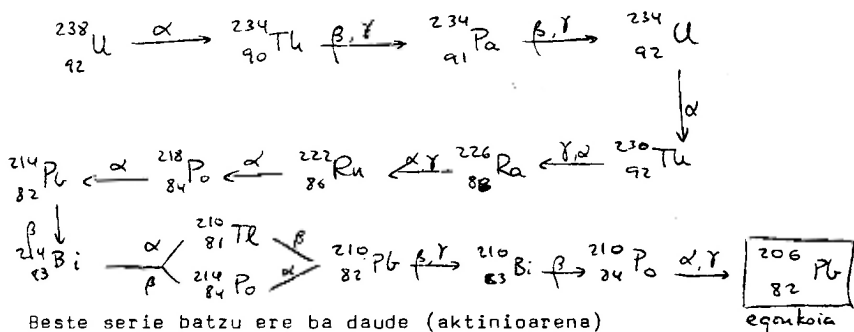
- ① -ean badago, $\left\{ \begin{array}{l} \text{protoiak gutxitu eta neutroiak gehiagotu; atomoak, elektroiak harrapatuko ditu.} \end{array} \right.$
- ② -an badago, $\left\{ \begin{array}{l} \text{protoiak gehiagotu eta neutroiak gutxitu; atomoak elektroiak askatuko ditu.} \end{array} \right.$

Masa handiegi badu atomo batek, α partikulak egozten ditu, eta abar.

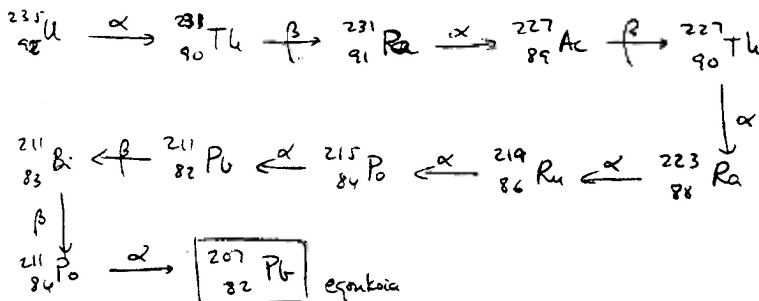
ERRADIOAKTIBITATE SERIEAK

Elementu bat desintegratzen denean, posible du beste elementu berrri bat ematea, eta hau ere erradioaktibo izatea. Hau ere deskonposatuko litzateke, eta beste elementu erradioaktibo bat eman. Horrela serie bat formatuz, azkenean elementu egonkoi batetara helduko da.

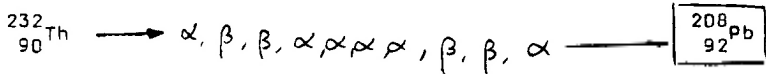
Adibidez,



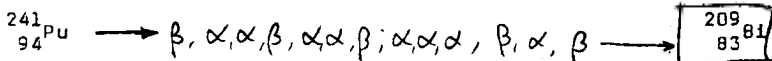
Identifika isotopo bakoitza



Torioarena:



Neptunioarena:



Konturatzen bazarete, lau serie naturalak karakteristika bat dute: serie bakoitzean agertzen diren isotopoen masa ordenamendu honetan dagoela:

- Uranoaren seriean:: masaguztiak $4n+2$ eran idatz daitezke.
- Aktinioaren seriean, $4n+3$ numeroaren eran idatz daitezke
- Torioaren seriean, $4n$ numeroaren eran
- Neptunioaren seriean, $4n+1$ numeroaren eran.

ESTABILITATEA ETA BIZITZA ERDIA

Fenomenoak, erradikaktibitatea halegia, gertatu gertatu egiten da, baina ez dugu esan gertatzeko behar duen denboraz ezer. Halaber elementu arinen erradioaktibitateaz oso gutti, ez ote dute erradioaktibitatearik ukango ?

Galdere hauei erantzuteko, fenomenoaren abiadura neurtu egin behar harko da, erradioaktibitatearen kinetika, halegia.

Estudio kinetikoek prozesu baten abiadura neurtzea nahi dute. Prozesu baten abiadura era askotara neur daiteke: espazio/denbora... Guri erradioaktibitate fenomenoan, hau ikusten dugu:

- Substantzia bat erradiaktibo da
- Denborarekin deskonposatu egiten da.

Normala da kinetika estudiatzerakoan, honek pentsatzea:

$$\text{abiadura} = \frac{\text{deskonposatzen den substantzia}}{\text{deskonposatzeko behar duen denbora}}$$

$$\frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{\text{deskonposatzen diren atomoen kopurua}}{\text{denbora tartea}}$$

Abiadura handiago izango da, zenbat eta nukleo gehiago egon, eta honela idatz dezakegu:

$$- \frac{\Delta n}{\Delta t} = k n$$

Kinetika honek " gehiago dago, gehiago banatzen da, guttiago dago guttiago banatzen da" ideia jarraikitzen dio.

Abiadurarekin bezala, diferentziala kalkulatzeko dugu:

$$- \frac{dn}{dt} = k n \quad - \frac{dn}{n} = k dt$$

signoak aldatuz eta integratuz,

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = - \int_{t=0}^t k dt$$

k : konstante bat da, abiadura konstantea edo desintegrazio konstantea.

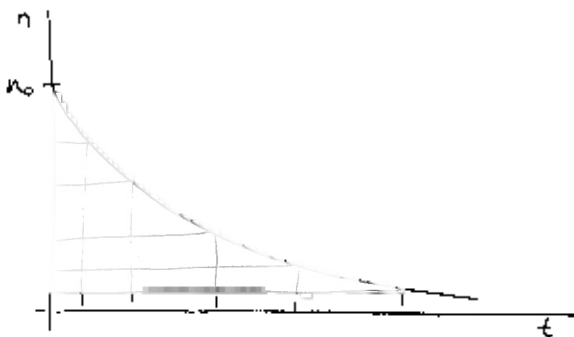
t = 0 : haserako momentua $n = n_0$: haseran dauden atomoak

t = t : azken momentua $n = n$: azkenean dauden atomoak

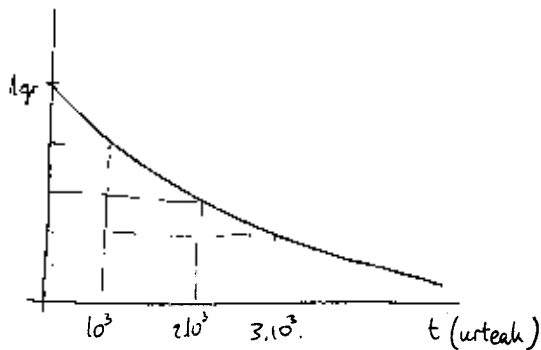
$$\ln n \bigg|_{n_0}^n = -kt \quad \ln n - \ln n_0 = -kt$$

$$\ln \frac{n}{n_0} = -kt \quad \frac{n}{n_0} = e^{-kt} \quad \boxed{n = n_0 e^{-kt}}$$

Edozein momentutan, elementu erradioaktibo baten kantitatea kalkulatu dezakegu, haserako kantitatea eta denbora jakinez. Goiko expresioa grafikoki honela eratzen da:



Konkretuki, ^{14}C -ren kaeuan, eta 1 gramorekin hasten bagara,



Kalkulatu

Zenbat denbora behar izango da edozein substantzia erradioaktiboren masa erdira jaisteko?

haseran, n_0

bukaeran, $n_0/2$

Aurreko ekuazioan baloreak substituituz,
eta t -ren ordez, $t_{1/2}$ jarritz:

$$\frac{n_0}{2} = n_0 \cdot e^{-kt_{1/2}}$$

$$\frac{1}{2} = e^{-kt_{1/2}}$$

$$\ln(1/2) = -kt_{1/2}$$

$$\ln 2 = kt_{1/2}$$

BIZITZA
ERDIA

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$$

(1)

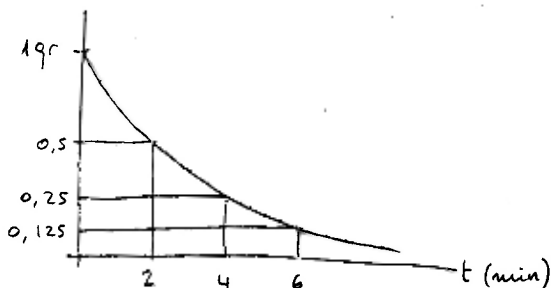
Substantzia erradioaktibo baten masak erdira jaisteko behar duen denbora (1) erlazioak ematen du, eta haserako kantitateaz ez du dependentziarik. Denbora hori kalkulatzeko, beharrezko da k jakitea, eta alderantziz, k jakiteko, beharrezko da $t_{1/2}$ jakitea.

k konstanteak ez du dependitzen

- [ez temperaturaz
- [ez zein konposatu kimikotan dagoen substantzia erradioak.
- [ez disoluziotan dagoen.

Atomo baten propietatea da.

Adibidez, $^{15}_8\text{O}$ delakoa oxigenoaren isotopo erradioaktiboa da, eta positroi bat egotziz deskonposatzen da. Bere bizitza erdia 2,0 minutu da. Momentu batetan 1 gr badugu, zera gertatuko da:



Bizitza erdia jakinez, desintegrazio konstantea jakin genezake, eta honekin edozein substantzia erradioaktiboren kantitatea.

Adibidez, $^{90}_{38}\text{Sr}$ delakoak erdi bizitzat 27,7 urte ditu. 5 urte barru, zenbat estrontzio geratuko da 1 gramotako muestra batetatik?

1.- Desintegratio konstantea:

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k} \quad k = \frac{0,693}{27,7} = 0,025 \text{ urte}^{-1}$$

2.- substantzia kantitatea:

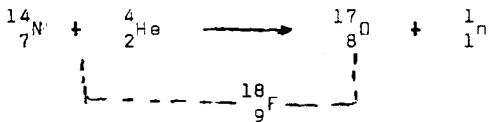
$$n = n_0 e^{-kt} = 19r. e^{-5 \text{ urte} \cdot 0,025 \text{ urte}^{-1}}$$

$n = 0,882 \text{ gr}$

ERREAKZIO NUKLEARRAK

Nukleo batzu egonkoi ez direla ikusi da, eta ondorio gisan, zenbait partikula egzten dituztela (alfa eta beta, bereziki). Pentatu izan zen partikulok nukleo batetatik ateratzen zirenez, zergatik ez itzuli berriro nukleoetara, baina ez jatorrizko nukleoetara, baizik eta beste nukleo egonkoietara.

1919.ean, Rutherford-ek, elementu erradioaktibo batetatik ateratzen diren alfa partikulekin, nitrogenoa bonbardeatu zuen, oxigeno lortuz. Elementuen transmutazioa lortu zen.



Erreakzio hau oso zaila da egiteko zeren

- alfa partikula batek karga positiboa du, eta nukleoak ere bai, beraz, potentziale bat gaineitu behar da.
- Nukleoak ttikia da eta punteria ona eduki behar da. Gero, lortu diren apurrak identifikatu egin behar dira.

Lehen zailtasuna Ziklotroi izeneko azeleratzaile bat erabiliz gainditu zen. Bigarrena protoiak identifikatuz.

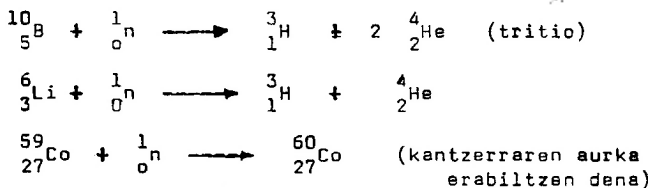
Ordutik hona erreakzio nuklearrak (nukleoa aldatzen dutenak) asko erabili izan dira, eta ez bakarrik alfa partikulekin,

baizik eta erradioaktibitate naturalean ateratzen diren partikula guztiekin, azeleratuz gero, noski (nukleoaren oztopoak gainditu egin behar dira eta).

Erradioaktibitate artifiziela

Elementuak bonbardeatuz lortzen diren elementu berriak erradioaktiboak izan daitezke, eta horrela lortutako erradioaktibitateari artifiziela deritzo.

Adibidez,



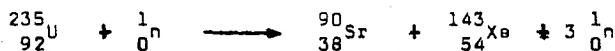
Momentu honetan, erreakzio nuklearrak bi taldetan klasifikatzen dira:

[fisio
[fusio

FISIO NUKLEARRAK

Erreakzio hauetan, masa handiko nukleoa apurtu egiten da, energia askatuz.

Ezagunena uranioaren kasua da, zein 50 era desberdinetan deskomposa daitekeen. Hauetariko bat, adibidez,



Gero lorturiko neutroiak beste uranio atomo batzu desintegra ditzakete, katea erreakzio bat emanik. Desintegrazio produktua, askotan, oso zailak dira identifikatzeko, oso erradioaktiboak baitira.

Honelako prozesuetan energia asko liberatzen da, 200 MeV erreakzioko.

Katea erreakzioa

Naturalki agertzen diren neutroiak beste uranio atomo bat ez

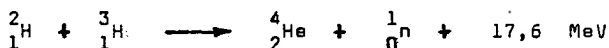
badute aurkitzen, galdu egiten dira, ez egonkoiak baitira. Nahi bada beste atomo bat aurkitzea, uranio masa minimo bat jarri behar da, masa minimo horri masa kritiko deritzo, eta bertan gertatzen den erreakzioa erreakzio nuklearra da. Kontrolatzeko --eta ateratzen den energia kontrolatzeko ere--, neutroi-absorbatzaile bat beharko da, grafitoa, ur deuteratua edo kadmioa, esate baterako.

H^u nelako erreakzioetan gaitzen den masa uranioaren 0,1% da, gutti gorabehera, eta energiatan (barotan) edo γ izpitan transformatzen da; azken hauk, oso sarkorrak direlarik, arriskugarriak dira.

FUSIO NUKLEARRA

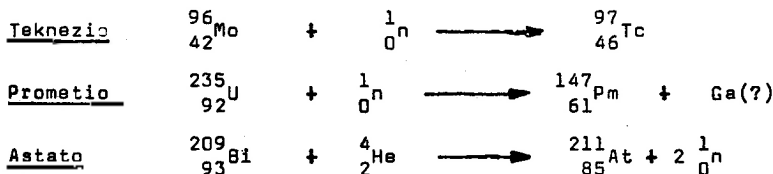
Elementu arinek duten energia nukleoiko oso txikia da, eta nukleoi gehiago balute estabilizatu egingo lirateke, energia egotziz.

Beraz, bi elementu arinak elkarrekin jarritz, posible da beste elementu astunago ematea, nukleoak fusionatuz. Adibidez,

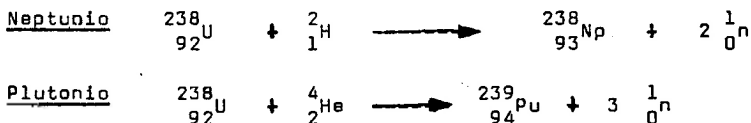


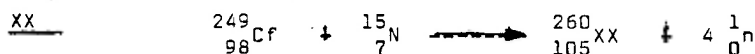
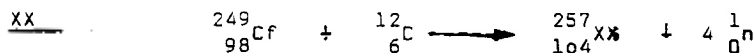
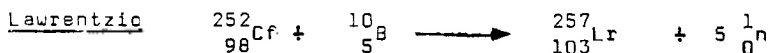
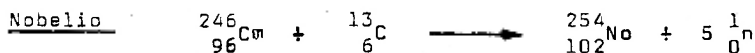
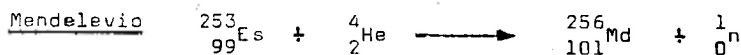
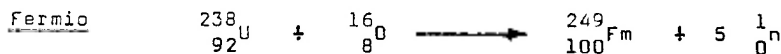
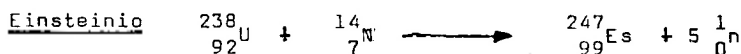
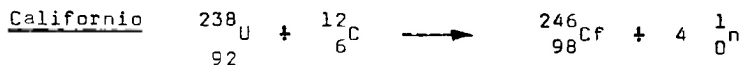
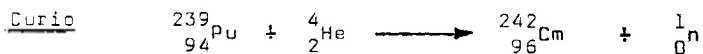
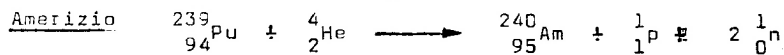
Fenomeno hau gertatzeko, energia handia behar da, nukleoak elkarren ondoak jarri behar baitira, beraien arteko indar alderantzaiak gaindituz. Gero, askatzen den energia oso handia da, eta masa kritikoren limiterik ez dago.

ELEMENTU BERRIAK



Frantzio Aktinioaren seriean dagoen elementu bat, oso erradioaktiboa.





Azken bi elementuok aurkituta izan arren ez dute IUPAC onhartu-tako izenik ez sinbolorik. Hala ere, leku askotan Rurtxatovio eta Hahnio izenez ikusten dira sarritan.

APLIKAPENAK

Analisia: elementu erradioaktiboak oso bizkor detekta daitezke, askatzen duten energia oso altua baita. Beraz, nahiz eta kontzen-trazio ttikitari egon, elementuok detektatzen dira. Horretarako, noski, erradioaktibitate egin behar dira. Analisi bat egiteko zera egiten da:

1- Konposatu batetan elementu bat dugun ala ez jakin behar dugu. Elementu horrek isotopo erradioaktibo duen ala ez ikusi behar da. Badauka, nola fabrikatu daitekeen ere. (Adibidez, aleazio batetan

kobrea dagoen ala ez jakin nahi dugu. Kobreak isotopo erradioaktiboak ditu, zeintzuk neutroi bat asimilatuz fabrika daitezkeen).
 2.- Elementu askok neutroiak gehituz erradioaktibo bihurtzen dira, baina bakoitzak bere bizitza erdia karakteristikoa du. Desintegrazioak --abiadurak--estudiatuz, elementu horren presentzia jakin genezake. (kobreakaren kasuan, erradioaktibitatea ikusiz, 10^{-10} gramo~~ak~~ako kantitateak neur daitezke).

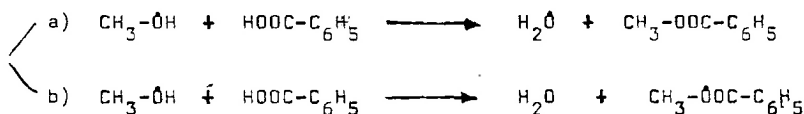
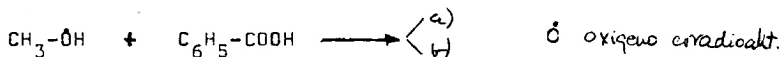
kinetika.

Problema batetan erreakzio hau ikusi dugu:



lehen atalean dagoen sufrea erradioaktiboa balitz, bigarren ataleko sufre bat erradioaktiboa izango da. Konposatu honen erradioaktibitatea estudiatuz, erreakzio abiadura segi dezakegu.

Erreakzioak nola gertatzen diren ere jakin genezake. Adibidez, esterifikatze prozesuan, nola formatzen den ura jakiteko, metanol erradioaktibatu bat erabiltzen da:



Oxigeno erradioaktiboa non dagoen ikusita, a) edo b) erreakzioa gertatzen den ikus genezake. Bigarrena gertatzen da.

beste kasu askotan

- Sistema fisikoetan: energia lortzeko
- Sistema biologikoetan: elementu markaturiko batez, prozesu bat jarrai dezakegu (^{14}C markatua...)
- Medikuntzan, elementu markatuen asimilazioa segi daiteke...

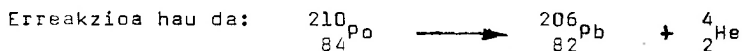
3. Gaia. Problema

3. gaiako problema bi eratakoak izan daitezke:

- a) bizitza erdia tratatzen duten problema
- b) Energia kalkulak

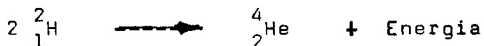
Bakoitzeko pare batekin nahiko da.

1.- $^{210}_{84}\text{Po}$ elementuak 138 egunetako bizitza erdia du. Baldin 0,2000 gr-tako muestra bat badugu, zenbat geratuko da 21 egun barru ?



2.- Zenbat denbora beharko da $^{227}_{89}\text{Ac}$ -ko muestra baten 12/13-ak deskonposatzeko, bizitza erdia 21,7 urte bada ?

3.- Ondoko erreakzioa posible balitz,

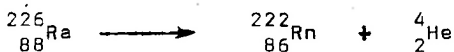


Zenbat deuterio beharko litzateke 50000 Kw-tio eguneko lortzeko ?
Etekinna 100 % suposatuko da.

Deuterioaren masa: 2,01474

Helioarena : 4,0026

4.- Desintegrazio nuklear honetan



Kalkulatu energia inkrementua MeV-tan, Joule-tan eta Kcal-tan;
1 atomo, 1 mole eta 1 gr radio desintegratzen denean.

$^{226}_{88}\text{Ra}$: 225,9771

$^{222}_{86}\text{Rn}$: 221,9703

^4_2He : 4,0026

4. GAIA

Atomoaren kanpo egitura. Espektruak. Eredu atomikoak. Numero kuantikoak. Ez-segurtasun printzipioa. Orbitale atomikoen kontzeptua.

Elektroiak, non daude ?

Rutherford-en ereduaren kritika

Informabide gehiago: Espektru bisibleak
 Planck-en hipotesia
 Efektu fotoelektrikoa

Bohr-en atoma

Bohr-en atomoa egiaztatzen
hidrogenoaren espektruak
X izpiak

Postulatu berriak

$$\left\{ \begin{matrix} 1 \\ m \\ s \end{matrix} \right\} \text{ numero kuantikoak / mekanika kuantiko-} \\ \text{zaharra}$$

Mekanika kuantikoa

Uhin-partikula
Ez-segurtasun printzipioa

Uhin funtzioa

Orbitalea: 1. errepresentazioa: $|\psi|^2$
2. errepresentazioa: $4\pi r^2 |\psi|^2 dr$

Mekanika kuantikoaren arauerako atomoak Bohr-en atomoa eta
beste guztia betetzen du.

Materiaren estudioaren harian beste urrats bat emateko puntura heldu gara. Orain arte modelo hauk ikusi ditugu:

- Dalton-en eredua
(lege estoikiometrikoak azaltzeko)
- Thomson-en eredua
(deskarga hodietako propietateak eta naturaren iza-
kera elektrikoa azaltzeko)
- Rutherford-en eredua
(propietate nuklearrak azaltzeko, tamainu kontutan
batez ere)

Baina azken eredu honek ez zuen ezer esaten elektroiei buruz. Soilik atomoa ia hutsa zela eta elektroiak nukleoaren inguruan zeudela. Horrela eredu honek ez du atomoaren estabilitatea azal-
tzen:

- Elektroia nukleotik urrun egon arren, erakarria izango da, aurrak kargak baitituzte. Eta ikusten denez, nukleoa egon-
koa da.

- Elektroiak biraka baleude, denborarekin, energia egotziz, nukleora eroriko lirakeke, edozein karga elektrikok, higitzera-
koan, energia egozten baitu.

Beraz, Rutherford-en ereduak ez du elektroien egitura azaltzen. Beharrezko da beste eredu bat aurkitzea.

Beste eredu bat aurkitzen saiatu baino lehen, zera pentsatu be-
har dugu: elektroiak geldirik ez badaude, ez eta higitzen, non
daude elektroiak ?

Erantzuna aurkitzea ez da erraza, eta beharrezko da, erantzuna
aurkitzeko, beste zenbait gauza esan.

ARGIA

Konturatuko zineten nola edozein eredu definitu baino lehen, zen-
bait experimentu egiten ziren, eta experimentuon arauera, ereduak

eraikiten zen. Hemen ere bide berdina segituko dugu, eta horretarako substantzia guztiek. duten propietate bat erabiliko dugu, nukleotan oinharritzen ez den propietate bat hain zuzen, eta bai atomoaren kanpo-egituran oinharritzen dena: argiarekiko elkarrakzioa.

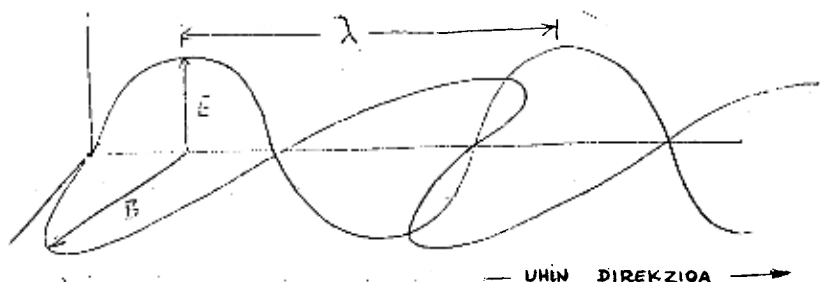
Argiarekiko elkarrakzioak materiaren informazio asko eman liguke, baina lehenago argiari berari buruz zerbait esan beharko.

Argia, guk begiz senti genezakeen energia moeta bat da, energia elektromagnetikoa.

Energia elektromagnetikoa uhin elektromagnetikoek garraiatzen duten energia moeta bat da.

Uhin elektromagnetikoa karga elektriko batek higitzerakoan sortzen duen uhina da.

Uhinak bi eremu daramate, bat elektrikoa eta bestea magnetikoa, elkarrekiko perpendikularrak. Errepresentazio bide bat hauxe da:



Uhinak sinusoidalak dira

λ : uhin-luzera deitzen da

Abiadura, c , beti berdina hutsetan.

Kontutan eduki uhina horrela errepresentatu arren, ez dela ezer garraiatzen, baizik eta energia hutsa doala, perturbazioa doala, eta ez besterik. Gauza berdina uretan gertatzen da: nahiz eta uhinak egon, ura leku berdinetan geratzen da, gora eta behera higituz; Soilik perturbazioa higitzen da.

Periodo (T): perturbazioak λ luzera bat errekorritzeko behar duen denbora da.

Periodoaren eta uhin luzeraren artean erlazio hau dago:

$$\lambda = c \cdot T$$

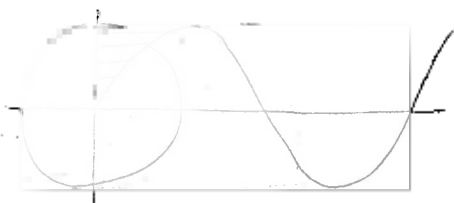
Frekuentzia: uhin baten karakteristika da, zeinek perturbazioak betetzen dituen uhin-luzeraren kopurua denbora unitateko adierazten baitu. Matematikoki:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{1}{T}$$

hots, frekuentzia periodoaren inbertsua da.

Frekuentziaren unitateak (denbora)⁻¹ = sg⁻¹ dira

Irudian ikusten badugu, frekuentzia beste era batetara interpretatu daiteke:



z ardatzagan proiektatzen badugu uhina, higidura harmoniko baten proiektzioa ikusiko dugu. Horregatik ere, frekuentzia higidura harmonikoa sort dezakeen zirkular puntua hartuta,

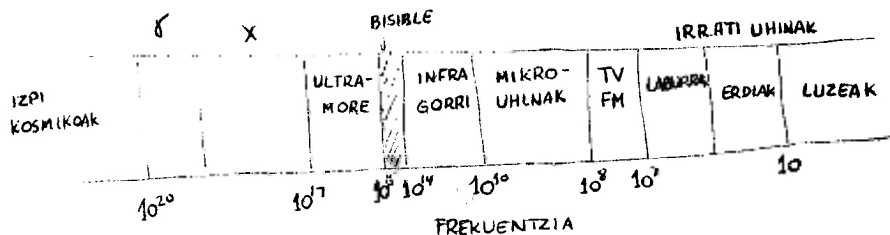
frekuentziaren unitateak hauk direla esaten dugu:

$$\text{frekuentzia} = \frac{\text{zikloak}}{\text{segundu}} = \text{sg}^{-1} \quad (\text{Herz})$$

(zikloek ez baitute unitaterik)

Uhin elektromagnetikoen klasifikapena

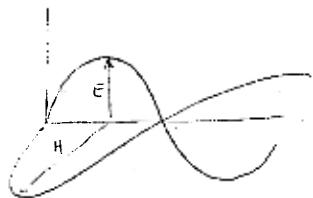
Uhinak klasifikatzeko frekuentzia edo uhin luzera erabiltzen dira:



Bisiblea, ikusten denez, banda oso hestua da, eta bisiblea begiz senti genezakeen energia garraiatzaile den gama elektromagnetikoa-ren parte bat baizik ez da.

Plank-en hipotesia

Teoria elektromagnetiko klasikoaren arauera, uhin elektromagnetiko batek garraia dezakeen energia ($E^2 + H^2$) espresiaaren proportzionala da, E eta H eremu elektriko eta magnetikoen maximoak izanik.



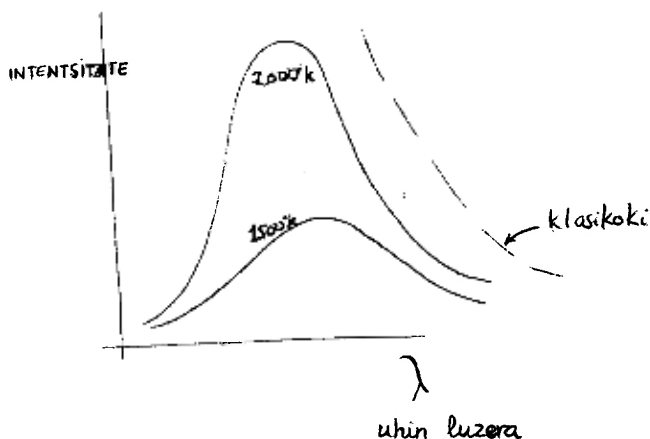
$$E = kte(E^2 + H^2) = kte' \cdot \text{intents.}$$

Eta energia intentsitatearen proportzionala da.

Teoria klasikoaren arabera, energia handiago da uhinaren amplitudea handiago denean, eta ez du frekuentziaren dependentzirik. Baina erradiazioaren teoria klasikoa egiaztatzerakoan, ez zela betetzen praktikan ikusten

zen, nahiz eta errefrakzio eta difrakzio fenomenoak ongi bete.

Gorputz batek egozten duen energia estudiatzerakoan, ikudiko kurbak lortzen dira:



Ikusten denez, zenbat eta temperatura altuago izan,

- uhin luzerak laburrago dira (eta frekuentziak altuago)
- intensitateak handiago dira.

Teoria klasikoak ez du ezer ere azaltzen; teoria berri bat behar da hau azaltzeko: Plank-en hipotesia

Gorputz batek ezin du edozein energia ukan, baizik oszilatore batek duenarekin konpara daitekeena da. Oszilatore batek ez du energia-
ren edozein balore, baizik eta, Plank-en arauera, hondoko energia du:

$$E = n \cdot h \cdot \nu$$

n : numero oso bat, positiboa

h : Plank-en konstatea = $6,6 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

ν : frekuentzia

(Plank-ek errore bat egin zuen: oszilatore batek eduki dezakeen energiaren espresioa beste hau da:

$$E = \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) h \cdot \nu \right]$$

Dena dela, $1/2$ delakoak ez du gure arrazomendua okertzen).

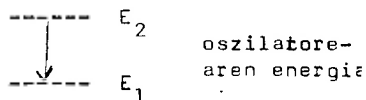
Plank-en hipotesi horrek erradiazioaren teoria guztia pikutara bidatzen zuen, nahiz eta fenomenoak, argiaren frekuentzia, ondo

azaldu. Teoria hau ere Einstein-ek erabili zuen gorputz solidoen bera azaltzeko, Plank-en teoria zimentatuz.

Plank-en hipotesiak gorputz batek egozten duen argiaren energia emango digu, suposapen hau egiten dugunean: Oszilatore bat, energia egozterakoan, energia maila batetatik beste energia maila batera doa, hots,

$$E_2 = (n+1) h \cdot \nu$$

$$E_1 = n \cdot h \cdot \nu$$



Energia diferentzia:

$$E_2 - E_1 = \Delta E = (n+1) \cdot h \cdot \nu - n \cdot h \cdot \nu = h \cdot \nu$$

Energia erradiazio elektromagnetikoz joaten da, frekuentzia hondo-ko erlazioz emanda delarik:

$$E = h \cdot \nu$$

Efektu fotoelektrikoa

1902.an efektu hau, fenomeno hau aurkitu zen: argiak, metale batzuren gain heltzerakoan, korrante elektriko bat sotzen du.

Fenomenoa estudiatzerakoan zera ikusi zen:

- 1.- Argiaren frekuentzia minimo bat izan behar dela. Minimo horretara ez bada heltzen, ez dago elektroirik ezeta efektu fotoelektrikorik.
- 2.- Elektroien energia kinetikoa handiago da argiaren frekuentzia handiago denean.
- 3.- Argiaren intentsitateak ez die elektroiei energia gehiago ematen, baizik eta elektroiei gehiago aterara.

Efektu hau ezin zitekeen explika erradiazioaren teoria klasikoarekin. Klasikoki, elektroiek energia gehiago beharko zuketean ukan, anplitudea --intentsitatea-- gehituz.

Efektua Einstein-ek 1905.ean azaldu zuen:

Einstein-en arauera, argia fotoiez konposaturik balego, eta partikulen energia $h \cdot \nu$ balitz, argia-fotoia metalera heltzean, honela konportatuko litzateke:

$$h \cdot \nu = e + (1/2) \cdot m \cdot v^2$$

e : elektroia metalera lotzen duen energia

$(1/2)mv^2$: elektroia metaletik ateratzerakoan duen energia.

argiaren frekuentzia minimo denean, hots, $e = h \cdot \nu$ denean, elektroia ez du energia kinetikorik edukiko eta ez da metaletik irtengo.

Honela suposatzen bada argia (=fotoiak) efektu fotoelektrikoa azaltuta geratzen da, baina ez beste fenomeno asko (errefrakzioa, difrakzioa...)

Orduan, argia zer da? Uhina? Partikula?. Ez bata ez bestea: Uhina/Partikula ereduak dira.

Ikus dezagun orain argiaren eta materiaren arteko erlazioa.

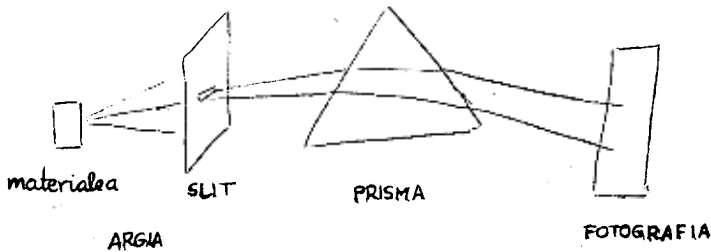
Espektruak

Gure zentzuak uhin elektromagnetiko guztietatik parte batzu baizik ez dute nabaritzen. Parte bat, klaruena, aria da eta guretzat, gorputz guztiek argia egozten dute, batzu kolorezkoa, beste batzu zuria, batzu inguru tenperaturatan, eta beste batzu tenperatura altutan.

Gorputz guztiek egozten duten argia analizatuz, zertaz konturatuko gara:

argiak gorputzaren materialaz dependitzen duela. Argi karakteristikoari, espektru deritzo.

Beraz, atomoaren egiturari buruzko edozein teoriak fenomeno hau azaldu beharko du

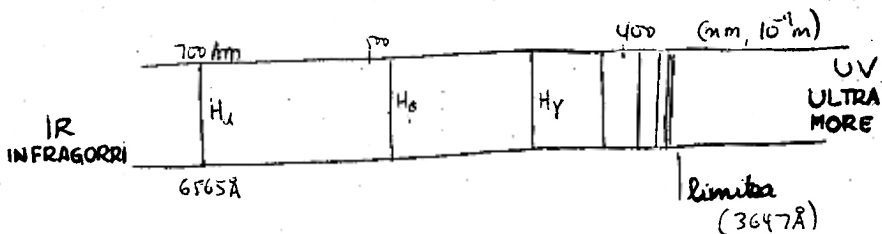
Espektruak nola egiten diren

Espektruak lortzeko aparailuak espektrografoak dira. Beraietan, argia egozten duen materiala dago: argi-iturria. Hau nahi dena, aldakorra, metalikoa, likidoa, solidoa, gasa, temperatura edo voltaia aldatuz, beti erradiazio elektromagnetiko bat lortzen da. Guri, orain, argia interesatuko zaigu.

Argi hori zuzendu egiten da, eta prisma batetan errefrakzioz bere osagaietan banatzen da. Argiak normalki, uhin elektromagnetiko bakarra ukan beharrean, multzo bat du, eta multzo horretan dauden osagaiak inguruz aldatzerakoan, angulu desberdinez desbideratzen dira.

Gero, prisma trabertsatu ondoren, plaka fotografiko batetan hartzen da irudia.

Adibidez, hodi batetan, hidrogeno satzen dugu. Txispa bat salta erazi egiten dugu eta hidrogenoak erradiazio elektromagnetikoa egozten du. infragorrian, bisiblean eta ultramorean. Har dezagun bisiblean ikusten den espektrua; bertan lerro batzu agertzen dira:



Lineak serie batetan daude, eta bata besteari geroago eta hurbi-lago, eta azkenean denak nahastatzen dira: seriearen limitea.

Serie honi Balmer-en serie deritzo.

Lortzen diren lerroek, bisiblean erlazio hau betetzen dute:

$$\text{(Balmer-Rydberg)} \quad \frac{1}{\lambda} = R \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right] \quad m > 2$$

R, konstante bat izanik, eta λ -ren unitateaz dependitzen duena.

H_{α} lerroa hartzen badugu, $m=3$ betetzen dela ikus daiteke, eta λ cm-tan badago,

$$R = 109677 \text{ cm}^{-1}$$

Rydberg-Balmer-en formularen 2 jarri beharrean beste edozein numero jartzen badugu,

$$\frac{1}{\lambda} = R \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right] \quad n < m$$

Beste uhin luzeratako erradiazioak agertzen dira, baina ez bisiblean, baizik eta ultramorean ($n=1$) Lyman-en seriea

infragorrian ($n=3$) Paschen-en seriea

infragorri urrunean ($n=4$) Brackett-en seriea

infragorri urrunean ($n=5$) Pfund-en seriea

Determina serie horien lehen linearen frekuentzia.

Lehen lineak, $m = n + 1$ izango dira

seriea	λ	ν
$n=1$	1216	
$n=2$	6565	
$n=3$		
$n=4$		
$n=5$		

Ondorio gisan, atomoaren espektruak azaltzeko, numero oso batzuek behar dira.

Hau ikusita, Bohr-ek atomoaren eredu bat proposatu zuen. Atomo eredu horretan baldintza hauek bete behar dira:

- 1.- Atomoak Rutherford-en arauetakoak dira, baina elektroiek ezin dira edonon egon, baizik eta higidura egoera estazionario eta determinatuak dituzte.
- 2.- Egoera estazionario horietan, elektroiek ez dute energia-rik egotzen. Soilik egoera estazionarioen artean ari direnean, energia egotzen dute, eta energia hori egoeren arteko energien diferentzia da:

$$E_2 - E_1 = h \cdot \nu$$

- 3.- Higitzeko egoera estazionatuak ORBITAK zirkularrak dira, nukleoa zentruan delarik. Zirkulu horietan, akzioa (energia . denbora) h konstantearen multiplo oso bat da:

$$\text{energia} \cdot \text{denbora} = \text{luzera} \cdot \text{higidura kantitatea}$$

$$2\pi r \cdot mv = n \cdot h$$

$$1. \text{ zirkulurako, } n = 1$$

$$2. \text{ zirkulurako, } n = 2$$

.....

Modelo honetatik, hidrogeno eta elektroik bat bakarra duten elementuen espektruak interpreta daitezke.

Elektroiaren energia $E = E_{\text{kinetiko}} + E_{\text{potentzial}}$

$$(1) \quad E = \frac{1}{2} m v^2 - \frac{Z e^2}{r}$$

Elektroia egonkorra egoteko, indar erakartzaille eta alderatzailleak berdinak izan behar dira

indar alderatzaille: indar zentrifugoa

indar erakartzaille: indar coulombikoa



Ekilibrioan, biak berdinak:

$$\left. \begin{aligned} \frac{Z e^2}{r^2} &= \frac{m v^2}{r} \\ 3. \text{ postulatuak:} \end{aligned} \right\} \longrightarrow (1)\text{-era eramanez, } \boxed{E = -\frac{1}{2} \frac{Z e^2}{r}} \quad (2)$$

$$m v r = \frac{h}{2\pi} n \quad \left\{ \begin{aligned} v &= \frac{h}{2\pi} \cdot n \cdot \frac{1}{m r} \end{aligned} \right.$$

$$\frac{Z e^2}{r} = m \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 n^2 \frac{1}{m^2 r^2} \longrightarrow$$

$$r = \frac{h^2}{(2\pi)^2 m Z e^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (2)\text{-era eramanez,}$$

$$E = -\frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

Energiaren baloreak n^2 -ren baloreaz dependitzen du. Argia egozte-rakoan, $n=2$ eta $n=3$ nibeletan bada,

$$E_3 - E_2 = -\frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^2} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right)$$

2 eta 3 nibelen ordean, m eta n badira,

$$E_m - E_n = -\frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

Teorikoki lortzen den goiko formula experimentalki lortzen denarekin konparatuz, $(E_m - E_n = h\nu \text{ jarritz})$

$$\nu = \frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^3} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

Experimentalki eta teorikoki R -ren balore berdina lortzen da.

Bohr-en atomoak ez ditu soilik espektrubisibleak interpretatzen X-izpiak er nahiko ondo azaltzen ditu:

X-izpiek duten frekuentzia oso altua da, eta bisibletik oso urtun daude. Interpretatzeko zera suposa daiteke:

- 1.- Elektroi batek, energia handiarekin, lehen geruzak baino azken geruzetara heltzen da eta bertoko elektroi bat jaurtiki.
- 2.- Hutsunea betetzeko, goiko elektroia gehiago satzen da, energia egotziz.
- 3.- Bi mailen arteko energia diferentzia hori erradiazio batez egozten da, frekuentzia Moseley-ren arauera hau zelarik:

$$\nu = c (Z-b)^2$$

Z: numero atomikoa

c, b: konstanteak

Elementuen X-izpiak estudiatzen baditugu, Z-ren balioa determin dezakegu, eta elementuak Z-ren arauera ordenatu.

Daltonen teoria atomikoa aplikatuz, atomoak masaz ordena zitezkeen Orain, Bohr-en teoria aplikatuz, eta Moseley-ren erlazioaren arauera elementuak numero atomikoen arauera ordena daitezke.

Bohr-en eredua hobeagotua.

1.- Sommerfield-en zuzenketa.

Espektrofotometroak oso onak ez ziren, eta hobeagotu zirenean, Lyman, Balmer, Paschen eta besteren serietan agertzen ziren lerroak bakarrak ez zirela ikusi zen, multzoak baizik. Hau azaltzeko, zera suposatu zuen Sommerfield-ek:

Elektroien orbitak ez dira zirkularrak, eliptikoak baizik, Elipseak bi numeroz determinatzen dira, ardatz nagusia eta ardatz ttikia. Elektroien kasuan ere, ardatz nagusia n izango da, eta ardatz ttikia n (zirkulua), $n-1$, $n-2$, ... 1.

Sommerfield-ek ardatz ttikia definitzeko 1 numeroa hartu

zuen $l = n - 1$ eginik. Baloreak $l = (n-1) \dots 3, 2, 1, 0$

Orbitak honela geratzen dira:

$n=1$	$l=0$	1 s
$n=2$	$l=0$	2 s
	$l=1$	2 p
$n=3$	$l=0$	3 s
	$l=1$	3 p
	$l=2$	3 d

2.- Zeeman-en zuzenketa.

Espektroak eremu magnetiko batetan egiterakoan Sommerfield-ek aurkituriko lerroak sinpleak ez zirela ikusi zen. Agertzen ziren lerroak azaltzeko, Zeeman-ek zera proposatu zuen: Eremu magnetiko batetan, elektroiairen zirkulua orientatu egiten dela, eta orientazio hori deskribatzeko, beste numero bat behar zela, m : numero kuantiko magnetikoa.

Orientazio desberdinak l numeroaren arauetakoak dira, eta baloreak, $+l, +(l-1), +(l-2) \dots 1, 0, -1, \dots -(l+1) -l$.

Guztitarra, $(2l+1)$ balore posible dira.

Orain orbitak hauk izango dira:

n	l	m	izena
1	0	0	1 s
2	0	0	2 s
	1	1	2 p_x
		0	2 p_z
		-1	2 p_y
3	0	0	3 s
	1	1	3 p_x
		0	3 p_z
		-1	3 p_y
	2	2	3 d_{xy}
		1	3 d_{xz}
		0	3 d_{z^2}
		-1	3 d_{yz}
		-2	3 d_{yx}

3.- Zuzenketa, Spina

Espektrografoak zuzendu zirenean, linea guzitiak sinpleak izan beharrean bikoitzak zirela ikusi zen. Orduan, beste numero bat beharrezko zen satzea: spina, baloreak $\pm \frac{1}{2}$ eta $-\frac{1}{2}$ izanik. (α eta β errespektiboki)

Beraz, orbita bakoitzeko elektroioak bi egoera desberdin eduki ditzake, bat α eta bestea β .

n , l , m , eta s numeroak, osoak (s salbu) dira, eta numero kuantiko izena daramate; berek osatzen dute teoria kuantiko zaharraren oinarria.

Galderak:

- 1.- Zenbat orbita dira posible n numero kuantiko nagusi baten-tzat ?

Erantzuna, $n \longrightarrow n^2$

- 2.- Zenbat egoera ditu posible hidrogeno batek $n = 4$ badu

Erantzuna, 32

- 3.- Zer esan nahi du hidrogeno baten orbita $(3,1,-1)$ dela esateak?

- 4.- elektroio baten egoerak $4d$, $5p$, $6d$ eta $7s$ dira. Zeintzu dira beren l eta n numeroen baloreak ?

Erantzuna:

4 d :	n = 4	l = 2
5 p :	5	1
6 d :	6	2
7 s :	7	0

Bohr-en atomoaren baliotasuna

Bohr-en atomoak hidrogenoaren espektrua azaltzeko balio du, baina zuzendu egin behar da experimentalki agertzen diren beste lerro asko justifikatzeko. HOrrela, hidrogeno atomoaren espektru experimentala justifikatzeko

- Bohr-en printzipioak
- Sommerfield-en Zeeman-en eta spinaren hurbilketak

behar dira.

Beraz, gauza lar justifikazio barik sartzeko. Beste alde batetik, Bohr-en atomoak ez ditu atomo polielektronikoak ikusten, eta beren espektruak ez ditu aurreikusten ere. Orduan, nahiz eta hidrogenoarentzat oso ona izan, Bohr-en atomoa, eredu gisan, ez da egokia.

Honekin, zer gertatzen da? Ereduen mundua ez da nahiko, beste eredu zabalago bat behar da. Baina eredu berriak ez dira klasikoak bezala izango, baizik eta ideia berritan oinarrituko dira: mekanika kuantikoa.

Mekanika kuantikoa mekanika klasikoaren antzeko da, hau da, problema konkretu bat erantzuten saiatzen da, printzipio batzuk erabiliz, mekanika klasikoa bezala. Mekanika kuantikoa ikusi baino lehen, ikus dezagun bere jaiotza.

Uhin partikula

Argiak, uhin bezala kontsideratuta, fenomeno asko azaltzen ditu: errefrakzioa, difrakzioa, isladatzea... Argia, partikulez osoturiko erradiazio bat bezala kontsideraturik, efektu fotoelektrikoa azaltzen du (Einstein).

Beraz, argia, erradiazio elektromagnetikoa, uhin-partikula zen. 1924.ean, Louis de Broglie-k arrazonamendu berdina egin zuen, baina uhinetik hasi beharrean, partikuletatik hasi zen.

HOrrela, materiaren izakera partikularra --hots, partikulez osotua--, mekanika klasikoaren legeak azaltzen ditu: trajektoriak, indarrak. Baina ez ote du materiak --partikulak-- izakera ondulatorioaren ba Horretarako zera suposatu zuen: edozein partikulari uhin bat dago-

kio, bere luzera, hauxe delarik:

$$\text{fotoiaren ideiatik: } E = h \cdot \nu = h \cdot c \cdot \frac{1}{\lambda} \quad E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

Erlatibitate teoriaren arauera, argiak momentu lineal bat du,
 $p = m \cdot c$; eta fotoiaren energia $E = p \cdot c$ Beraz, fotoiaren-
 tzat:

$$p \cdot c = \frac{h \cdot c}{\lambda}; \quad p = \frac{h}{\lambda} \quad m \cdot c = \frac{h}{\lambda}$$

Beste edozein partikularentzat, c abiadura eduki beharrean,
 v edukiko du, eta beraz,

$$m \cdot v = \frac{h}{\lambda} \quad \lambda = \frac{h}{m \cdot v}$$

Higiten ari den edozein partikulari uhin bat dagokio, uhin luzera
 delarik.

Adibidez,

Demagun elektroi bat, 1 eV-tako energia batekin higitzen ari dela.

Zein da dagokion uhin luzera?

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} = \frac{6,6 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{9,1 \cdot 10^{-31} \text{ Kg} \cdot 6 \cdot 10^5 \text{ m/s}} = 12 \text{ \AA}$$

$$E = \frac{1}{2} m \cdot v^2; \quad v = (2E/m)^{1/2} \quad E = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Mundu makroskopikoaren eta mikroskopikoaren arteko desberdintasuna
 noiz sortzen da?

Makroskopikoki, partikula bat definitzeko, posizioa eta abiadura
 behar dira.

Partikula baten posizioa definitzeko ikusi egin behar dugu. Ikus-
 teko erradiazio elektromagnetikoa erabili behar dugu, eta optikaz
 zera dakigu:

Gorputz bat erradiazio elektromagnetiko batez ikusten dugunean, ez-
 segurtasun bat daukagu; ez-segurtasun hori $\pm \lambda$ delarik, λ erabil-
 ten den erradiazioaren uhin luzera izanik. Beraz, zenbat eta λ tti-
 kiago izan, prezisio handiago edukiko dugu.

Baina, λ ttikiago egiten badugu, ikusi nahi dugun partikula fre-

kuentzia handiago duen erradiazio batez eragiten dugu, energia gehiago ematen diogu, eta abiadura aldatzen diogu. Beraz, posizioz irabazten dena, abiaduraz galtzen da.

Matematikoki azalduz, honela idatziko dugu:

posizioaren aldetik Δx ez-segurtasuna

abiaduraren aldetik Δv

masaz biderkatuz, $m \Delta v = \Delta(mv) = \Delta p$

p: momentu lineala delarik.

fotoi baten momentu lineala $p = h/\lambda$ da, eta beraz, indeterminazioa, partikula batek fotoi batekin txokatzen duenean $\Delta(\frac{h}{\lambda})$ izango da, zeren fotoiak bere momentu lineal guztia, parte bat edo ezer ere gal dezake eta partikulari eman.

Posizio ez-segurtasuna: $\Delta \lambda$

momentu ez-segurtasuna: $\Delta \frac{h}{\lambda}$

bien biderketa: $\Delta(\lambda \frac{h}{\lambda}) = h$

Ondorioa: kasurik hoberenean, neurketa bat egiterakoan, ez-segurtasun bat daukagu abiadura eta inpultsua neurtzen. Ez-segurtasun hori, matematikoki,

$$\Delta p \cdot \Delta x = h$$

Expresio honi, Ez-segurtasun printzipioa deritzo.

Aplikazioak

II.- makroskopikoki

Zein prezisioz determinatu behar da 1000 kg-tako kotxe baten abiadura, bere posizioa $\pm 0,001$ m tartean lekututa egoteko ?

$$\Delta v = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ m/s}$$

Beraz, 10^{-34} m/s -tako prezisioa duten neurketek egin arte, ezin ahal izango dugu esan posizioa 0,001 m-tako tartean dagoela

II.- Mikroskopikoki:

Atomo baten elektroi bat lekututa dagoela esateko, $0,05 \text{ \AA}$ -ta-ko zona batetan egon behar da ($5 \cdot 10^{-12} \text{ m}$). Zein prezisioz determinatu behar da abiadura elektroi bat lekututzeko?

$$\Delta p \cdot \Delta x = h \quad \Delta v = \frac{h}{m \Delta x}$$

$$\Delta v = \frac{6,6 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{sg}}{9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot 5 \cdot 10^{-12} \text{ m}} = 1,3 \cdot 10^8 \text{ m/sg}$$

Beraz, elektroiaren abiadura neurtzerakoan, argia baino handiago den ez-prezisioa egiten dugu; ezin daiteke elektroia atomo barnean lokaliza, elektroia atomo barnean galduta dago, Bohr-en atomoak ez du hidrogenoarentzat ere balio.

Mekanika kuantikoaren printzipioak

Mekanikak sistema fisikoak estudiatzen ditu. H₀rretarako oinharri batzu behar ditu. Mekanika honen oinharriak ez ditugu hemen azalduko, bi baizik:

I.- Edozein sistema fisiko --atomo, elektroi, molekula, kotxe...-- funtzio batez errepresenta daiteke. Funtzio hori Ψ izendatzen da eta uhinfuntzio deitzen da.

II.- Edozein sistema fisikoaren egoera energetikoak ez dira edonolakoak, baizik eta ekuazio batek ematen ditu; ekuazio hori sistema baten energiak ematen dituen ekuazioa, Schrödinger-en ekuazio deitzen da

Adibidez, partikula bat direkzio batetan higitzen dena (demagun x direkzioan). partikula hori Ψ funtzioz deskribatuta dago, eta partikula honen energiak Schrödinger-en ekuaziotik atera daitezke.

Kasu honetan:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \cdot \frac{d^2 \Psi}{dx^2} + V \Psi = E \Psi$$

Lehen terminoak partikularen energia kinetikoarekin erlazionatu rik

Spina ez da ekuazio hori erresolbitzean ateratzen, zeren elektroia-
ren --edo protoiaren edo beste edozein partikula kargaturen--barne
askatasun gradu batetatik ateratzen da, eta klasikoki ez dauka bes-
te irudirik.

Schrödinger-en ekuazioa erresolbitzerakoan,

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \cdot \frac{d^2\psi}{dx^2} + \psi V = E\psi$$

ψ hidrogeno atomoaren uhinfuntzioa delarik, numero kuantiko hauk
ateratzen dira:

I.- Numero kuantiko nagusia: n

Hau da nagusi zern hidrogenoaren elektroia-
ren energia eman baitu. Beren baloreak, 1,2,3,... dira, beti osoak, positiboak
eta zero baino handiagoak.

Kuantikoki lortzen den energia hau da:

$$E = - \frac{2\pi^2 m e^4 Z^2}{n^2 h^2}$$

Bohr-ek sortu zuen energiaren berdina.

Hidrogenoa bada, $Z = 1$. Elektroia bakarra duten ioiak ere energia-
ren espresio berdina dute.

II.- Momentu angularraren numero kuantikoa: l

Elektroiak energia bat edukitzeaz gain, momentuangularra dau-
ka, eta momentu angularraren balorea l numeroz determinatuta dago:
zenbat eta l handiago izan, momentu angularra handiago da.

Beste alde batetatik, momentu angularrarekin energia bat da asozia-
tuta, energia kinetiko angularra. Baina energia hori elektroia-
k duen energia osoak baldintzatzen du. Teorikoki (eta gero experimentalki
ikusi izan da) l-ren baloreak hauk dira:

$$l = 0, 1, 2, \dots n-1.$$

III.- Numero kuantiko magnetikoa: m

Edozein momentu angulardu partikula kargatu bat, higiduraz zirkular duen karga elektriko batekin konpara daiteke, eta beraz eremu magnetiko bat sortzen du. Elektroiaren kasuan berdin. l balio-ko momentu angularra duen elektroi batek magnetismo bat sortzen du, m numeroz definituta eta l numeroari baldintzatuta. Teorikoak eta experimentalki, m -ren baloreak ikusi dira eta

$$m = -l, -(l+1), -(l+2), \dots -l, 0, l, \dots (l-1), l.$$

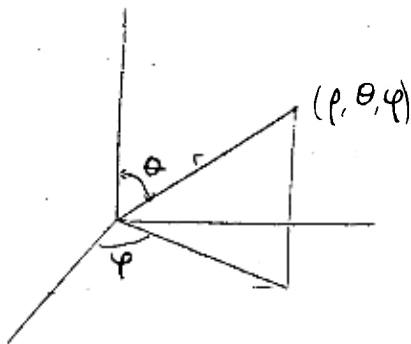
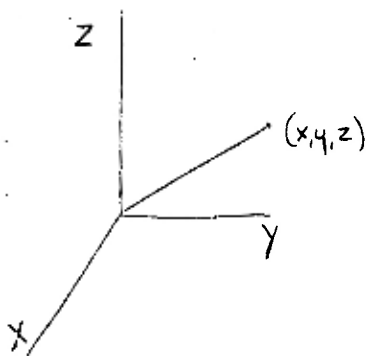
Berriz diot, lehen hiru numeroak Schrödinger-en ekuazioa soluzionatzen diren atzeratzen dira.

IV.- Spin numero kuantikoa, s

Elektroniak berne askatasun gradu bat dauka, eta gradu horien arauera, bi balore desberdinezko numero kuantiko berri bat behar izan da. Spinarena $\frac{1}{2}$ eta $-\frac{1}{2}$ da. Momentu honetan ez dauka justifikaziorik, baina Dirac-en teoriaren arauera, justifikazio teoriko bat aurkitzen du.

Koordinatu esferikoak

Egitura atomikoa estudiantzerakoan asko erabiltzen dira cartestarrak ez diren koordinatu hauk, polarrek ere deituak:



Orbitaleak

Hidrogeno atomoaren elektroiaren energia n numeroz dependitzen du. Guk elektroiaren uhinfuntzioa estudiatzen badugu, zera edukiko dugu:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \cdot \frac{d^2 \psi}{dx^2} + V\psi = E\psi$$

n baloreaz dependitzen du.

$n = 1$ denean, hidrogeno atomoaren uhinfuntzioa hau da:

$$\psi(1s) = \left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Zr}{a_0}}$$

Funtzio honek ez du ezer esan nahi, baina beren karratuak:

$$|\psi(1s)|^2 = \frac{1}{\pi} \cdot \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 e^{-\frac{2Zr}{a_0}}$$

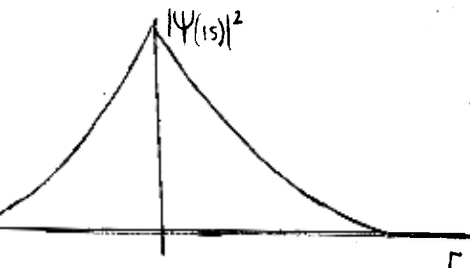
Elektroia nukleotik r distantziara aurkitzeko probabilitatearen proportzioana da.

Orbitalea: espazioaren edozein puntutan elektroia aurkitzeko probabilitatea orbitalea da.

Beraz, $|\psi(1s)|^2$ expresioa orbitalearen proportzionala da, eta alderantziz, orbitalea $|\psi(1s)|^2$ expresioaren proportzionala da.

Orbitalea funtzio matematiko bat da, zeinaren ^{puntu batetako} baloreak ^{elektroi} puntu horretan aurkitzeko probabilitatearen arauetakoak baita.

$|\psi(1s)|^2$ delakoari dagokion orbitalearen errepresentazioa:

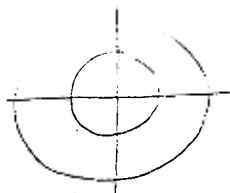


$|\psi(1s)|^2$ errepresentatuz:

r : esfera baten radioa da.

Zer esan nahi du horrek ?

- 1.- Elektroia aurkitzeko probabilitatea nukleotik aldentzen garenean, gutxituz doa, eta adierantziz, zenbat eta nukleotik hurbilago egon, elektroia aurkitzeko probabilitate handiago, $\Psi(1s)$ denean.
- 2.- 1s elektroia atomoaren edozein tokitan egon daiteke, eta ez Bohr-ek esaten zuen bezala, distantzia finku batetara.
- 3.- Orbitaleak, 1s kasuan, simetria esferikoa du, hots, nukleotik distantzia batetara elektroia aurkitzeko dagoen probabilitatea konstantea da, eta ez du anguluaren dependentziarik.



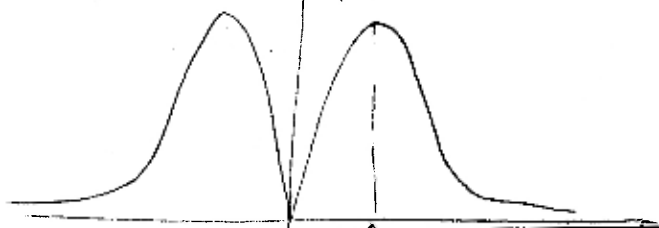
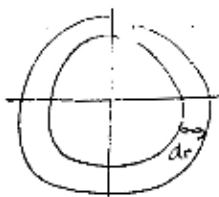
elektroia aurkitzeko kurba isoprobabilistikoak

Probabilitate radiala.

Baina guri ez zaigu puntu batetako probabilitateak interesatzen, puntu batetan probabilitatea neurtzea ez baita posible (gogora ez-segurtasun printzipioa).

Horregatik, elektroia puntu batetan aurkitzeko probabilitatea baino puntu horren inguruan dagoen probabilitatea interesatzen zaigu, hots puntuareta puntuaren ingurua: $r + dr$. Nola hidrogeno atomoak simetria esferikoa duen, puntu batetan barik, kaskete esferiko batetan interesatzen zaigu. Kaskete esferikoaren bolumena $4\pi r^2 dr$ da. Orain errepresentazioa $4\pi r^2 |\Psi(1s)|^2$ vs. r egiten badugu, r distantziara dagoen kaskete esferiko batetan elektroia aurkitzeko probabilitatea lortuko dugu:

$$4\pi r^2 |\Psi(1s)|^2$$



Errepresentazio honi probabilitate radiala deritzo.

Zergatik nukleoa aurkitzeko probabilitatea maximoa da, eta nukleoa daukan kasketea ia minimoa?

Arrazoi hau da: nukleoa sartzen den kasketea oso txikia da, eta beraz, nahiz eta probabilitate handia ukan, bolumena oso txikia du. Alegia batez esanik: nahiz eta janari asko eduki, urdaila txikia bada, ez da urdailean asko sartuko.

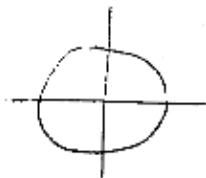
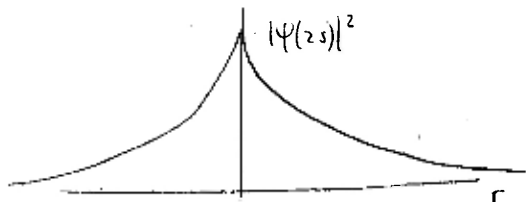
Har dezagun orain beste uhinfuntzio bat: $n = 2, l=0, m=0$

$$\psi(2s) = \frac{1}{4} \left(\frac{1}{2\pi} \right)^{1/2} \cdot (Z/a_0)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{a_0}}$$

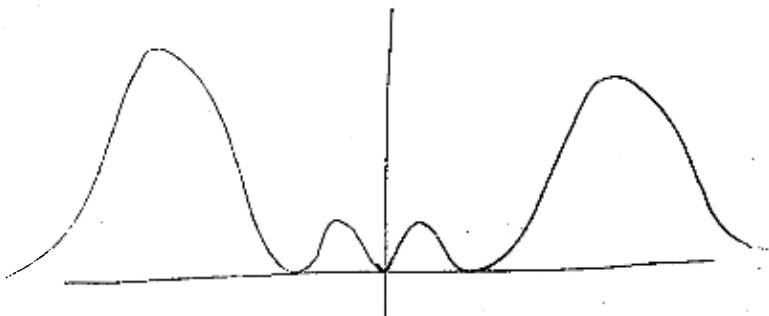
Lehen bezala, horrek ez du ezer esan nahi. Baina karratuak:

$$|\psi(2s)|^2 = (1/4)^2 \cdot (1/2\pi) \cdot (Z/a_0)^3 \cdot \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right)^2 \cdot e^{-\frac{2Zr}{a_0}}$$

Karratu honen errepresentazioa:



Eta radial probabilitatea:



Har dezagun orain beste uhinfuntzio bat: $n = 2$; $l=1$, $m=0$.

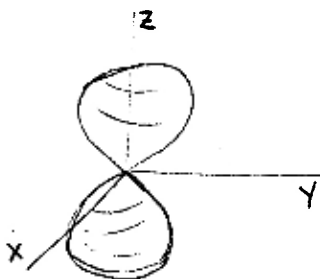
Kasu honetan, uhinfuntzioa hau da:

$$\psi(2p_z) = (1/4) \cdot (1/2\pi)^{1/2} \cdot (z/a_0)^{3/2} \cdot (zr/a_0) \cdot e^{-\frac{zr}{a_0}} \cdot \cos \Theta$$

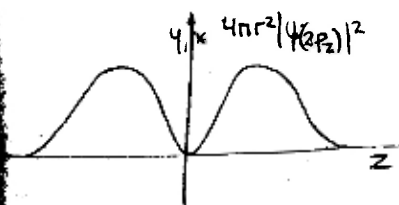
Eta karratua:

$$|\psi(2p_z)|^2 = (1/4)^2 \cdot (1/2\pi) \cdot (z/a_0)^3 \cdot (zr/a_0)^2 \cdot e^{-\frac{2Zr}{a_0}} \cdot \cos^2 \Theta$$

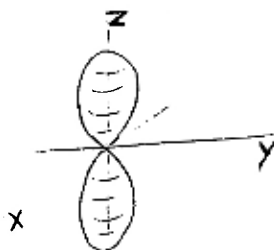
Orbitale hau errepresentatuz,



Eta probabilitate radiala:

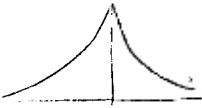
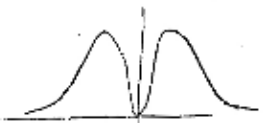
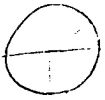
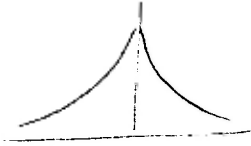
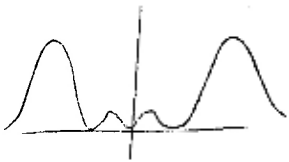
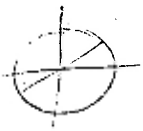
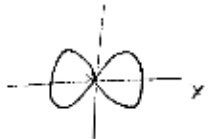
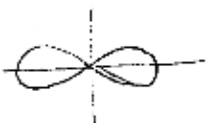
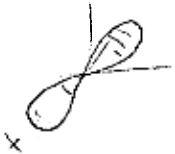
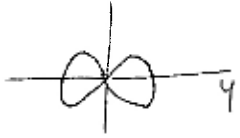
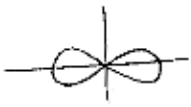
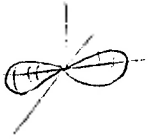
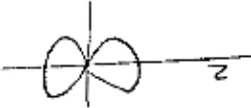
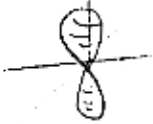
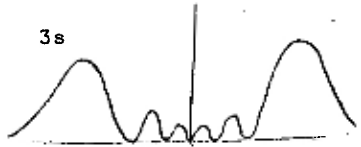
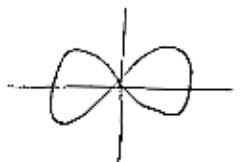
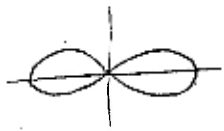


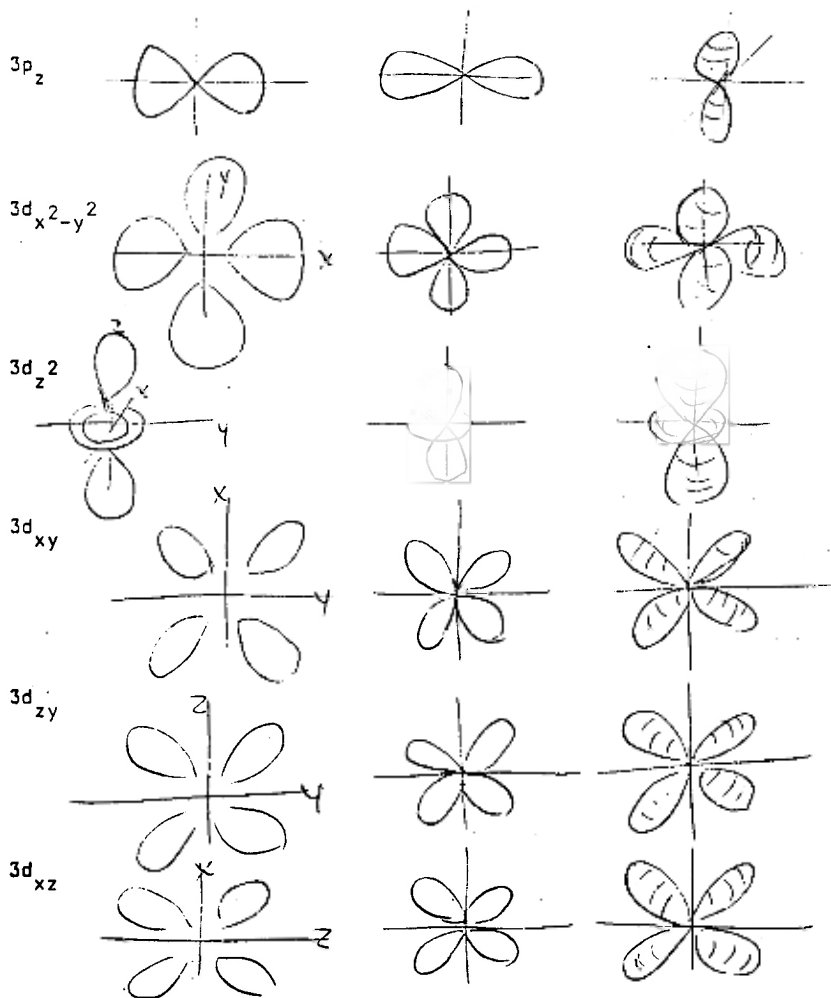
planuan



espazian

Orbitale atomoemoen laburpena:

orbitale ψ	probabilitate funtzia $ \psi ^2$	probabilitate radiala $4\pi r^2 \psi ^2$	berdin, espazioan
1s			
2s			
2p _x			
2p _y			
2p _z			
3s			
3p _x			
3p _y			

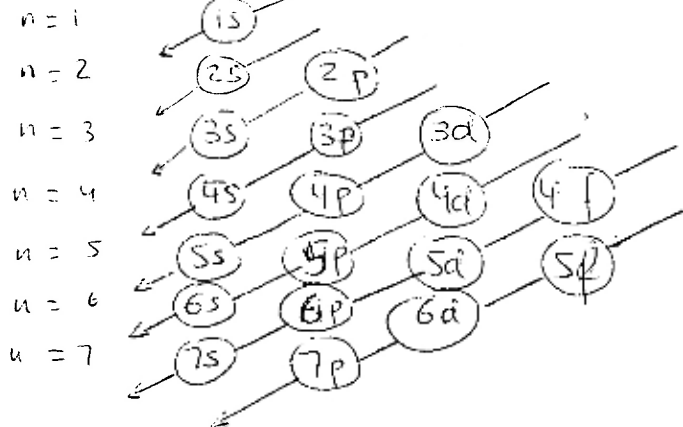


Orain hidrogenoaren orbitalak zeintzu diren ba dakigu. Hurrengo pausoa orbitaleok ordenatzea da.

Ordenatze kriterioa energia da, Energiaren arauera honela doaz:

1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, 7p, ...

Ordena hau buruz hobe jakiteko arau mnemotekniko bat erabil dezakezue. Hona hemen bat:



Beste atomo guztiek uhin funtzio propio bat dute, eta, Schrödinger-en ekuazio bat, propioa. Baina beste atomo hauk elektroio asko dutenez, ezin dira zehazki erresolbi. Beraz, elektroio asko duten atomoekin zera egiten da:

Atomoek dituzten orbitaleak hidrogenoak dituen antzerakoak dira: orbitale hidrogenoantzekoak.

Orduan orain arte esan dugun guztiak, hidrogenoarentzat esandakoa, beste atomo guztientzat balio du.

Laburkito esanda: atomo guztien elektroioak maila energetikotan daude; atomo guztiek maila energetikoak dituzte, batzu beteta, beste batzu hutsak.

Datorren gaian atomoetan elektroioak nola banatzen diren ikusiko dugu.

5. GAIA

Maila energetiko desberdinetan elektroien banaketa. Elementuen propieteteen aldaketak. Sistema periddikoa.

Atomoetan elektroiak non daude ?

(Paüliren eksklusio printzipioa)

Atomo baten elektroiek orbitale hutsak betetzen dituzte.

Atomoen egitura elektronikoa

Elementuen klasifikapena: SISTEMA PERIODIKOA

Numero atomikoen arauera

Masaren arauera

Elektroien arauera

Propietate periodikoak

Ionizatze energia

Afinitate elektronikoa

Hidrogenoari ia tema oso bat dedikatu diogu, eta arrazoia hau da: Mekanika kuantikoak oztopo handiak ditu partikula asko dituen atomo bat matematikoki erresolbitzeko, eta soilik hidrogenoaren kasuan heldu izan da erresultatu on batetara. Teorikoki hidrogenoak ez du pgarrik.

Beste atomoek pega asko dute eta horik soluzionatzeko zera suposatzen da: atomoek hidrogenoz --eta beste gauza batzutaz-- "konposatuta" daudela.

Atomoek orbitale hidrogenoantzekoez osotuta daude eta elektroiak orbitale horietan daude.

Baina elektroiek ez daude edonola, baizik eta ordena bat segitzen dute eta ordena hori ematen duten zenbait kriterio behar dira:

1- Lehen kriterioa:

Atomoek energia minimoa dute, egoera fundamentalean.

Horrela atomoen elektroiak energia guttien duten orbitaletara joango dira.

2.- Bigarren kriterioa:

Atomoetan dauden elektroiek numero kuantiko desberdinak dituzte. (Pauli-ren eksklusio printzipioa).

Hots, elektroien baten n , m , l , eta s multzoa eta beste elektroien batena desberdinak dira.

Adibideak:

1- Nola distribuitiko dira litioaren 3 elektroiak ?

$1s \rightarrow$	2 elektroien	$1 \ 0 \ 0 \ (1/2) \ (-1/2)$
$2s \rightarrow$	1 elektroien	$2 \ 0 \ 0 \ (1/2) \ \text{edo} \ (-1/2)$

egitura elektronikoa: $1s^2 2s^1$

2- Nola distribuitzen dira kaltzioaren 20 elektroiak ?

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

3- Nola distribuituko dira karbonoaren 6 elektroiak ?

1s	----	2	elektroi	1	0	0	(1/2) (-1/2)
2s	----	2	elektroi	2	0	0	(1/2) (-1/2)
2p	----	2	elektroi	2			

Galdera bat datorkigu: Nola dist ribuituko dira orain 2p orbitalear dauden 2 elektroiak: biak spin berdinarekin eta orbitale desberdinetan (1/2, 1/2, -) edo biak orbitale p berdinetan, baina spin desberdinekin (1/2 -1/2, - , -) edo eta spin desberdinekin ? (1/2, -1/2, -) ?

Hiru kasuok posible dira, zeren 1. kriterioaren arauera, hirurak energia berdina dute (maila iso-energetikoak dira edo degeneratuak), eta 2. kriterioaren arauera, hiruretan dauden bi elektroiek numero kuantiko desberdinak dituzte:

$$\begin{array}{lll} (2 \ 1 \ 1 \ 1/2) & (2 \ 1 \ 1 \ 1/2) & (2 \ 1 \ 1 \ 1/2) \\ (2 \ 1 \ 1 \ -1/2) & (2 \ 1 \ 1 \ -1/2) & (2 \ 1 \ 0 \ -1/2) \end{array}$$

kriterio berri bat behar da:

3.- hirugarren kriterioa:

Maila energetiko batetan zenbait ordenazio isoenergetiko posible direnean (degeneratuak) beti ordena multiplizitate maximoena ematen duena izango da. (Hund-en multiplizitate maximoaren araua) Multiplizitatea: Magnitude hau $(2S + 1)$ moduan definitzen da. S atomoaren spin osoa, totala, da. Beraz,

$$S = \sum_i s_i \quad i \text{ elektroi guztiak}$$

Tratatzen ari garen kasuan, multiplizitateak hauk dira:

$$(3) \quad (1) \quad (1)$$

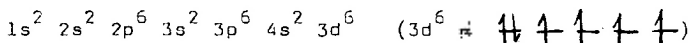
Beraz, kasu honetan, elektroiak p orbitaletan banatuta egongo dira:

$$1s^2 \ 2s^2 \ 2p^2 \quad (2p^2 = 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^0)$$

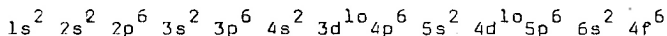
4- Nola distribuituko dira fosforoaren 15 elektroiak ?

$$1s^2 \ 2s^2 \ 2p^6 \ 3s^2 \ 3p^3 \quad (3p_x^1 \ 3p_y^1 \ 3p_z^1)$$

5- Nola distribuituko dira burdinaren 26 elektroiak ?



6- NOLA distribuituko dira samarioaren 62 elektroiak ?



Elementuen konfigurazio elektronikoa jakin egin behar da. Sistema periodikoa buruz jakin behar da, zerem elementuen konfigurazio elektronikoak exigitu egingo baitut.

SALBUESPENAK

1- Cu, Ag, Au

Elementu hauk talde berdinean daude, eta hauetan konfigurazio elektronikoa $ns^2 (n-1)d^9$ izan beharrean ($n=4$, Kobre; $n=5$, zilar; $n=6$ Urre), konfigurazioa $ns^1 (n-1)d^{10}$ da

2- Pd (Paladioa) elementu honen konfigurazioa $5s^2 4d^8$ izan beharrean, $5s^0 4d^{10}$ da.

3- Nb (Niobio), Mo (Molibdeno), Tc (Teknezio), Ru (Rutenio), Rh (Rodio)

Elementu hauen konfigurazioa $5s^2 4d^3$, $5s^2 4d^4$, $5s^2 4d^5$, $5s^2 4d^6$, $5s^2 4d^7$ izan beharrean errespektiboki, ondoko hauk dira: $5s^1 4d^4$, $5s^1 4d^5$, $5s^1 4d^6$, $5s^1 4d^7$, $5s^1 4d^8$.

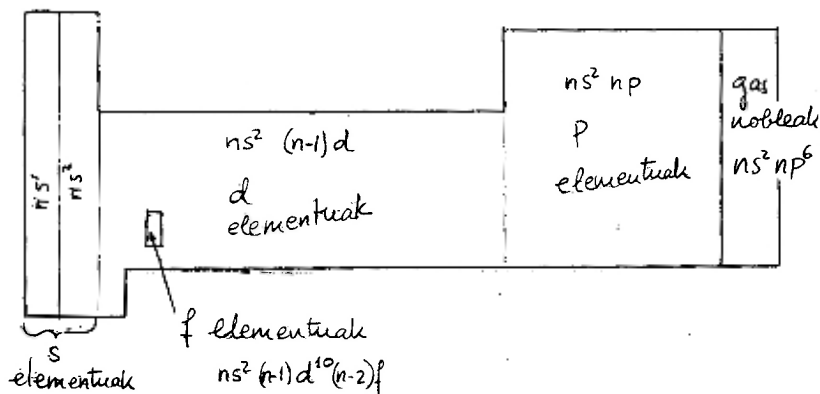
4- Pt (platinoa) $7s^2 6d^8$ izan beharrean, $7s^1 6d^9$ da.

5- Gd (gadolinioa) $6s^2 4f^8$ izan beharrean, $6s^2 5d^1 4f^7$ da,

6- La (lantano) $6s^2 4f^1$ izan beharrean, $6s^2 5d^1$ da.

Elementu guztien konfigurazio elektronikoa idazten badugu, taula bat agertuko zaigu: Elementuen taula periodikoa.

Orain arte ordenazio bi era ikusi ditugu: masaren arauerakoa (Dalton-Mendeleiev-engan oinarritua) eta numero atomikoaren arauerakoa (Moseleyrengan oinarritua). Orain elementuak egitura elektronikoaren arauera ordena daitezke.



Propietate periodikoak

Propietate kimikoak atomoen egitura elektronikoetan oinarritzen dira. Ba dirudi, beraz, egitura elektroniko berdintsua duten elementuak propietate kimikoak bertsuak edukitzea.

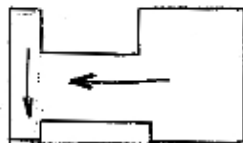
Eta hori horrela da. Sistema periodiko bat hartzen denean, goitik behera doazen elementuak, taldeak, propietate antzerakoak dituzte, azken geruzatko egitura elektronikoak berdinak baitira.

Har dezagun adibidez, metalikotasuna

Propietate hau elektroioak askatzeko erraztasuna bezala defini daiteke.

Honrela azken geruzan elektroio guttien duten elementuak errezago soltatuko dituzte gas noblearen egitura

lortzeko. Beste alde batetik elektroioak zenbat eta nukleotik urrunago egon, askeago egongo dira.



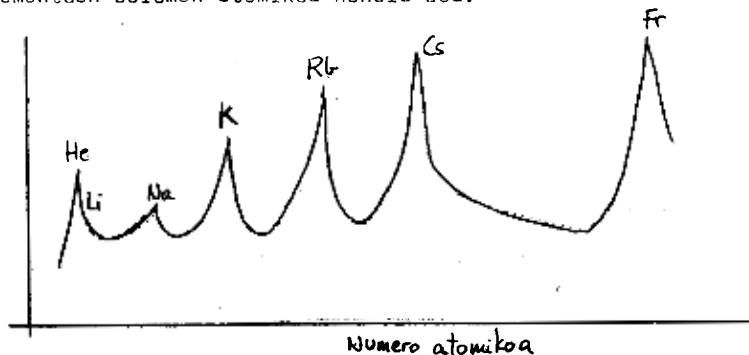
Beste propietate bat: elektronegativitatea. Metalitasuna kontzeptu kuantitatiboa denez, elektronegativitatea sartu zen, afinitate elektronikoarekin (atomo batek elektroio bat bereganatzen duenean egozten duen energia) eta ionizatze potentzialearekin (atomo bati eman behar zaion energia elektroio bat kentzeko) oso lotuta dagoen magnitude bat.

Pauling-ek elektronegativitate taula bat egin zuen, eta bertan ikusten denez, elektronegativitate altuago ez-metalatasun altuago da, eta elektronegativitate baxuago, metalitasun handiago.



Bolumen atomikoa

Bolumena elektronegativitatearekin oso lotuta dagoen magnitude bat da. Elementuen bolumen atomikoa honela doa:



Bolumenaren kontuan bi faktore daude:

- nukleoak elektroiak erakartzeko indarra
- elektroien arteko errepulzioa

Horregatik minimo eta maximo batzu daude, faktoreek nola moldatzen diren arauera.

Elementuen propietateak taldeen arauera aurrerago ikusiko ditugu. Aurretik elementuak nola elkartzen diren eta zer eratako konposatutak ematen dituzten ikusiko dugu. Hurrengo gaiak, beraz, elementuen lotze, elkartze erari buruz izango dira.

4. eta 5. gaiak. Problemak

- 1.- Sodio atomoak ionizatzeko 118,5 Kcal/mole-tako energia behar da. Zein da sodioa ioniza dezakeen argiaren frekuentzia minimoa ?
- 2.- Kobrearen X-izpien espektruan, 2p orbitale batetatik 1s orbitale batetara doan elektroi batek 1,54 Å-⁰etako erradiazio bat egozten du. Zein da orbitale horien arteko energia diferentzia ?
- 3.- Atomoen ioien konfigurazio elektronikoak atomoena berdin da, baina azken elektroiak kenduta edo gehiagotuta. Determina O^{2-} , Li^{+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , F^{-} , N^{3-} ioien egitura elektronikoak. Gas nobleen egitura elektronikoekin konpara.

6. GAIA

Lotura kobalentea. Lewis-en teoria. Molekular orbitaleak. Erresonantzia. Orbitaleen hibridaketa. Konposatu kobalenteen polaritateak. Konposatu kobalenteen propietate generalak.

SARRERA

Atomoak elkartu egiten dira: Kobalente

Ioniko

Metaliko

eta beste

Lotura = $f(\text{elektronegativitate})$

Lewis-en ideia: elektroiak konpartituak

Lotura kobalentea

H_2^+ molekularen ideia intuitiboa

Molekulak estudiatzeko bideak:

- orbitale molekularrak O.M.
- Balentzia elektroiak B. E.

Orbitale molekularrak

Hibridaketa

elektroi bat geruza berdinean zehar deslokaliza daiteke.

hibridaketa moetak

Lotura kobalentearen karakteristikak zenbait:

- polaritatea
- erresonantzia
- deslektutzea

Konposatu kobalenteen propietate orokorrak

irakite puntua

....

Atomoak elkartu egiten dira.

Grain arte atomoaren partikulak eta atomoak ikusi ditugu. Atomoak, klasifikatu ere egin ditugu, propietateen arauera, eta elektroien kopurua eduki dugu arau klasifikatzaile bezala. Horrela atomoen propietate periodiko batzu ikusi ditugu, elektronegatibitatea batez ere. Baina atomoak, kimikaren estudio-objektu izateaz gain, ez ditugu hutsetan aurkitzen, elkarkonbinaturik baizik. Beraz, atomoak elkartu egiten dira

Grain datozen gaitan atomoak elakrtzeko erak esudiatuko ditugu, baina kontuz!, honek ez du esan nahi atomo batzu era batetara eta beste batzu beste era batetara lotzen direnik, ez. Aitzitik, kimikak ez du lortu lotura desberdinen arteko diferentzia zehatza egitea, eta lotura moeta mintzatzen garenean, lotura hori predominantea dela esan nahi da, eta beste loturak ez direla hain inportanteak. Hemen hiru lotura moeta nagusi ikusiko ditugu:

Kobalentea

Ionikoa

Metalikoa

eta hauekin erlazionaturik

Hidrogeno lotura

Van der Waals-en indarrak

Hiru lotura nagusiak nondik datozen jakiteko, elementuen elektro-negatibitateareikin erlazionatuko ditugu:

1- Atomoak oso elektronegatiiboak badira (ez-metale ez-metale loturak formatzeko) lotura kobalenteak edukiko ditugu

2- Atomoak oso elektropositiboak badira (metale metalen loturak formatzeko) lotura metalikoak ikusiko ditugu.

3- Konposatua formatzen duten elementuak elektronegatibitate oso desberdinetakoak badira, (metale ez-metale) formatzen den lotura ionikoa izango da.

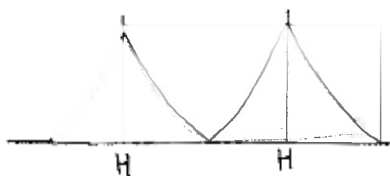
Honela formatzen diren konposatuak oso konplikatuak izan daitezke, eta formatzen den unitate sinpleenari molekula deritzo.

Zergatik lotzen dira atomoak?

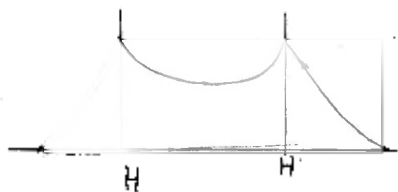
Askotan atomoen propietate kimikoak elektroietan daudela esan dugu, Atomoen propietate bat lotura da, eta, beraz, lotura elektroietan egon beharko da. Baina lotura formatzeko, edozein gauza formatzeko bezala, energia bat behar izango da, estabilizazio energia bat, lotura energia bat, eta konppsatuak(molekulak)formatzeko estabilizazio energia hori behar izango da.

Horrela, molekulek edo atomoz osotutako konposatuak energia guttiago eduki behar dute atomo hutsak baino.

Har dezagun, hobe ulertzeko, molekularik sinpleena H_2^+ katioi dihidrogeno molekula ioia. Molekula honetan, bi protoik elektro bat konpartitzen dute.

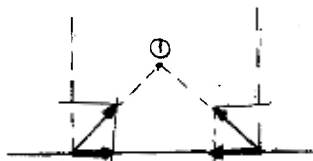


H_2^+ molekularen ideia intuitiboa elektro bat edukitzeko probabilitatea, atomo hutsetan.

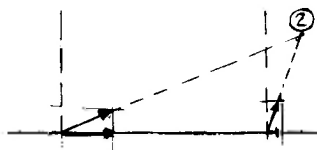


Bi protoiak batera daudenean, bien artean elektroia aurkitzeko probabilitatea handitu egin da.

Zergatik ?



Suposa elektroia 1 puntuan dagoela. Elektroiak bi hidrogeno atomoak ekarri egongo ditu. Indarrak deskonposatuz, hidrogeno atomoak elkarri begira jarriko dira. Indar erakarle bat dago bien artean.

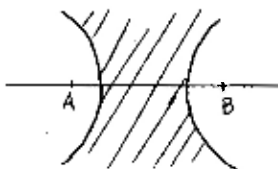


Suposa orain 2 puntuan dagoela elektroia. Kasu honetan elektroia bigarren protoiarekin joango da, molekula apurtuz.

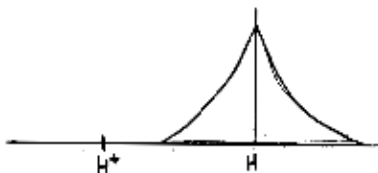
Beraz molekula bat formatuko da baldin elektroia lotu behar diren nukleoen artean badago:

Elektroiak atomoak lotu egiten ditu, eta estabilizatu egiten ditu

Estabilizazio tokia marraturik dagoen zona da. Elektroia hor-tik kanpo badago, kon-positua --molekula-- ez da formatzen.



Baina, kontuz, elektroia bat konpartitzea ez da nahiko molekula bat formatzeko. Batzutan elektroia bat konpartitzeak ez du atomoen energia guttitzen eta ez da molekularik formatzen. Adibidez, demagun elektroia bi hidrogeno atomok konpartitzen dutela, baina ez batera baizik eta lehendabizi batek eta gero besteak. Orduan, protoi bat eta hidrogeno atomo bat egukiko genuke: ez dago molekularik.



gero, elektroia beste-
teari tokatzen zaio.
Orain ere ez dago
molekularik.

Ondorioa:

Atomoak elkartzen dira energia guttiagotzeko. Elektroia bat konpartituz, energia hori gutti daiteke (lotura formatzen da) baina ez formatzea ere gerta daiteke.

LOTURA KOBALENTEA

Atomoak elkartzeko bide bat da. Lotura bonen ideia Lewis-ek eman zuen, fenomeno hau nabariz:

Molekulak osotzen dituzten atomoen kanpo-elektroien kopurua pare da.

Adibidez:

Horrela molekula asko azal daiteke. Baina non dago elektroi bikotea jadanik ikusi dugun H_2^+ molekulen? Edo, elektroi konuru ez-pare duten molekulak (ClO_2), nola explikatu?

Beraz, Lewis-en ideiak oso onak dira, oso intuitiboak, baina ez dira generalak. Beste teoria batzu behar dira, eta bi teoria ikusiko ditugu:

-Orbitale molekularren teoria O.M. (M.O.).

-Lotura balentzia teoria L.B. (V.B.)

Orbitale molekularren teoria

Lewis-en teoria oso erabilgarria da, intuitiboa delako, baina ez du oinharri teoriko onik. Oinharri teoriko hobea, baina hain intuitibo ez den teoria orbitale molekularren teoria da.

Teoria hau mekanika kuantikoaren aplikazioa baizik ez da. Gogoratu zarete nola mekanika kuantikoaren arauera, edozein sistema fisiko (elektroi, atomo, partikula...) uhinfuntzio batez erre-presenta ziteken, eta uhinfuntzio horrek sistemaren energia ematen zigun.

Kasu honetan ere berdina gertatzen da. Har dezagun molekula bat. Molekula sistema isolatu bezala kontsideratzen badugu, uhinfuntzio batez erre-presentatuko da. Elektroia molekularen zehar beste uhinfuntzioz etorririko da definituta.

Sistema - molekularren energia mailak Schrödinger-en ekuazioa erresolbituz lortuko dira.

$$H\psi = E\psi$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \frac{d^2}{dx^2} + V \right] \longrightarrow \text{Hamiltondarra deitzen da}$$

V: atomoan eta molekularen desberdinak

Ekuazio hau erresolbituz, maila energetikak lortzen dira, eta maila energetiko bakoitzari orbitale molekularra deritzo.

Ikusten denez, tratamendua atomoarena berdina da.

atomoa

molekula

uhin



funtzio

maila

1s, 2s, ...

beste maila energetiko batzu

energetikoak

Baina tratamentu matematiko zehatza egitea ez da posible. Zeharo erresolbitu den kasu bakarra H_2^+ molekula da, eta hau oraintsu ere. Beraz, hurbilketak egin behar dira. Hain zuzen, hurbilketak bi eratákoak dira:

- Ψ funtzio molekularra aldatzen dutenak
- metodo matematikoak errazten dutenak

Guk Ψ uhin funtzioa tratatzen dutenak ikusiko ditugu.

Egiten den hurbilketa LCAO izenekoa da (orbitale atomikoen linea konbinaketa).

Hurbilketahonetan zera suposatzen da: orbitale molekularra orbitale atomikoen konbinaketa baten bidez lor daitekeela, eta beraz, uhin funtzio molekularra Ψ uhin funtzio atomikoetatik lor daitekeela.

Adibidez:

Demagun molekula diatomiko bat dugula.

Molekula honetan, beste askoren artean, elektroia bat dago.

Elektroi horren uhin funtzioa, atomo bakoitzean balego, ψ_A et ψ_B izango litzateke, ψ_A , A atomoan balego, eta ψ_B , B atomoa balego.

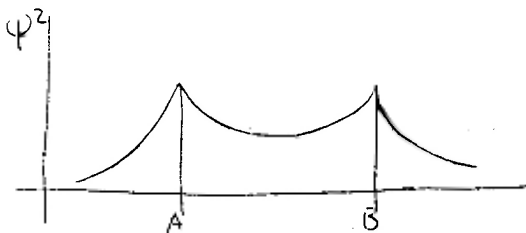
ψ_A eta ψ_B uhin funtzio atomikoak dira (elektroiaren uhin funtzelektroia A-n edo B-n dagoenean, hategia).

Molekulan, elektroia uhin funtzioa Ψ hau izango da:

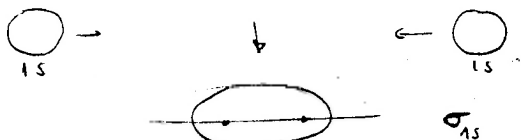
$$\Psi = a\psi_A + b\psi_B$$

a eta b konstanteak izanik. Konstante hauen interpretazio fisikoa oso inportantea da, zeren elektroiaren tokia, gutti gora behera, adierazten baitute. Horrela, a konstantea handia bada, eta b ttikaa, elektroia A atomoaren inguruan denbora gehiago emango duela adierazi nahi du, eta alderantziz, b handia bada, elektroia B atomoaren inguruan denbora gehiago dagoela. Interpretazio hau ematen da zeren a-k eta b-k A eta B atomoaren kontribuzioa adierazten baitute.

ψ -k ez du interpretazio fisikorik, eta bai $|\psi|^2$ -k. Hau elektroia aurkitzeko probabilitatearen proportzionala da. Errepresentazioa eginez:



$|\psi|^2$ funtzioaren forma oso desberdina da LCAO hurbilketa erabiltzen badugu, eta orbitale atomikoak $1s$ badira, (hots, molekula formatzen duten elektroiak $1s$ badira), $|\psi|^2$ -ren forma honelakoa da:



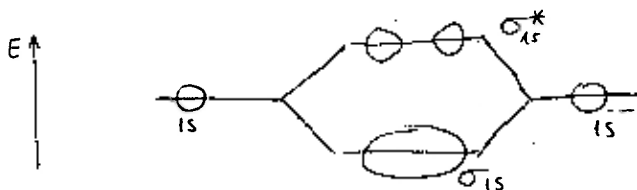
Orbitale molekular honi σ_{1s} deritzo. Baina $1s$ eta $1s$ orbitale atomikoek ez dute σ_{1s} orbitale molekularra formatzen, baizik eta beste bat ere ematen dute, σ_{1s}^* ikurrez errepresentatzen dena. Honen forma espaziala hauxe da:



Orbitale molekular honetan, elektroia atomoen artean aurkátzeko probabilitatea oso txikia edo nulua da, eta, beraz, atomoak lotzeko ez du balio orbitale molekular honek. H⁰negatik, honen izena orbitale molekularra antienlazantea da.

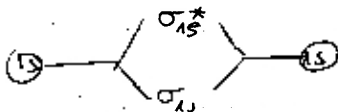
- Laburkiro:
- bi atomo elkartzen dira
 - biek 1s orbitale atomikoak dituzte
 - elkartzen direnean bi orbitale molekular ematen dituzte
 - Bi orbitaleetatik, bata, enlazantea da, eta bestea ez, hots, batak molekula formatzen du eta besteak ez.

Grafikoki:



Atomoetan dauden elektroiak binaka ordenatuko dira orbitale molekularretan, orbitale atomikoetan bezala.

Har dezagun molekularik errazena, H₂⁺. Hemen bi protoik elektroia bat konpartitzen dute:



molekularren orbitaleak σ_{1s} eta σ_{1s}^* izango dira. Orbitale bietan elektroia bat kokatuko da. Zeinetan? Energia minimo duen orbitalean, σ_{1s} delakoan, halegia.

Beraz, H₂⁺ molekularren egitura elektronikoa σ_{1s}^1 izango da.

Molekularren energia atomo bereziena baino txikiagoa izango da.

H₂ molekula

Atomo hutsak: H eta H dira.

atomoen konfigurazioa 1s eta 1s

orbitale molekularrak σ_{1s} σ_{1s}^*

molekularen konfigurazioa σ_{1s}^2

molekularen energia atomoena baino txikiagoa izango da.

He₂⁺ molekula

parte hartzen duten atomoak: He eta He⁺

atomoen konfigurazioak: 1s² eta 1s¹

Molekularen konfigurazioa: σ_{1s}^2 σ_{1s}^{*1}

molekularen energia atomoena baino txikiagoa izango da.

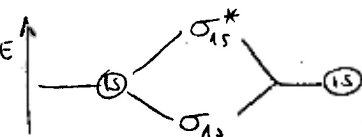
He₂ molekula

Atomoak He eta He

atomoen konfigurazioak: 1s² eta 1s²

molekularen konfigurazioa: σ_{1s}^2 σ_{1s}^{*2}

Molekularen energia eta atomoena berdina denez, ez da molekularik formatuko. Ikus dezagun hobe.



Orbitale atomikoen energia erreferentziatuz hartuz, orbitale molekularren energia desberdina da, batek gehiago eta besteak guttiago. Diferentzia hori konpentsatu egiten da. eta He₂-k ez du existitzen.

Molekulak formatzen diren ala ez jakiteko, energiak kontatzen has-tea baino magnitude berri bat definitzea hobe da: magnitude berri hori lotura indizea izango da:

Lotura indizea numero bat da, berdin orbitale molekular enlazante beteak minus orbitale molekular antienlazante beteak.

Grain arte ikusitako molekulen indizeak hauk dira:

H_2^+ : lotura indizea 0,5

H_2 : " 1

He_2^+ : " 0,5

He_2 : " 0

Baldin lotura indizea > 0 bada, molekula formatu egingo da.

Lotura indizea ≤ 0 bada, ez da molekularik formatuko.

Oharrak

1.- Molekulak elektroiei kopuru ez-parekin forma daitezke

2.- Bi orbitale atomiko s-k, orbitale molekularrak ⁶ emanen dituzte

Beste molekula batzu

Beste orbitale atomikoek parte hartzen dutenean:

Li_2 molekula

Atomoak: Li eta Li

atomoen konfigurazioak: $1s^2 2s^1$; $1s^2 2s^1$

Lotura formatzeko $1s$ geruzak ez du parte hartzen. Hau sinbolizatze-ko, K letraz izendatuta ez da ukitzen. Beraz, atomoen konfigurazioak $K 2s^1$ izango dira.

Molekulen konfigurazioak

$\sigma_{1s} \sigma_{1s}^* \sigma_{2s} \sigma_{2s}^*$

Lehen bietara, $1s^2$ geruzen elektroiei joango dira, eta beteta geratu-ko dira. Orbitale hauk KK letraz errepresentatzen dira.

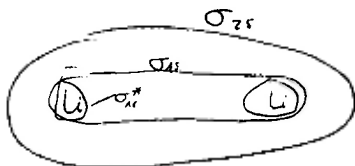
Atomoen azken geruzetan dauden bi elektroiek σ_{2s} orbitalera joango dira.

Konfigurazio elektronikoa: KK σ_{2s}^2 , Lotura indizea = 1

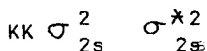
Dharra: barneko geruzak ez dute parte hartzen; eskematikoki errepresentatuz:



Parte hartuko balukete:



Be₂ molekula

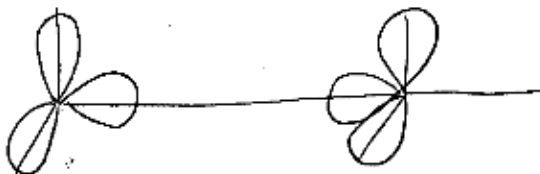


Indize ordena: 0

Ez dago molekularik

Hurrengo molekula diatomikoa eta homonuklearra boroarekin formatuko litzateke. Boroan (B_2) problema bat agertzen zaigu: boroaren egitura elektronikoa $1s^2 2s^2 2p^1$ da, eta hiru orbitale p dauka. Nola lotzen dira hiru orbitaleok ?

Bi eratara. Orbitaleen egitura espaziala lobuluaren antzerakda da:

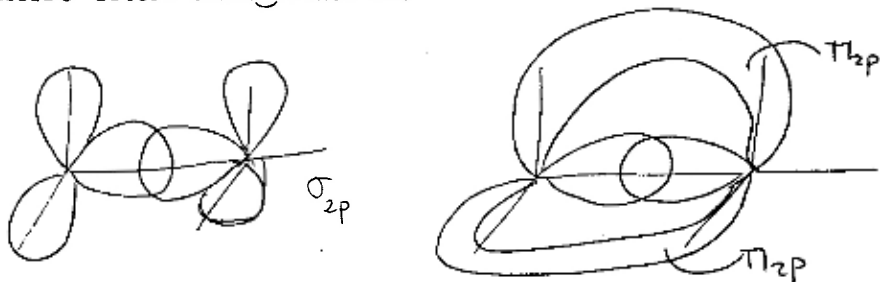


(soilik lobulu bat errepresentaturik)

Bi atomoak hurbiltzen direnean, bi lobulu elkarrereakzionatuko dute berehala, beste biak ez horren arin. Beraz, bi moetatuko loturak:

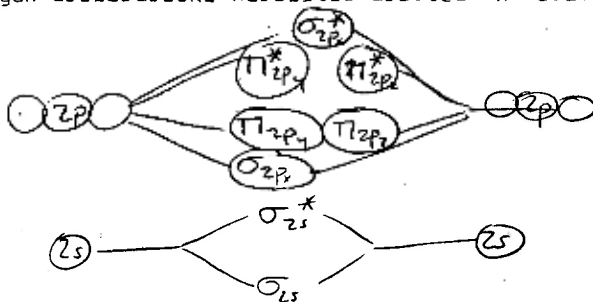
- 1.- hurbiltze zuzena
- 2.- Hurbiltze ez hain zuzena

Hurbiltze zuzena dagoenean, σ lotura bat formatzen da. Ez hain zuzena denean, π lotura formatzen da. Lotura hau formatzeko lehen-dabizi σ lotura beharrezkoa da.



Ikusten denez, bi orbitale molekular π daude. Ordenamendu energetikoa hauxe izango da:

(Demagun arbitrarioki hurbiltze ardatza x dela)



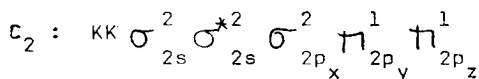
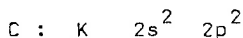
π_{2p_y} eta π_{2p_z} orbitaleak energia berdina dute. Honelako orbitaleak degeneratuak dira

B_2 molekulara itzuliz: $B: K 2s^2 2p^1$

$B_2: KK \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2p}^2$

Lotura indizea: 1

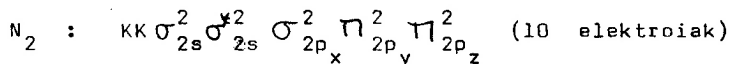
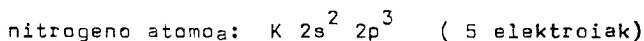
C_2 molekula



Azken bi elektroiak bi orbitaleetara joango dira, Hund-en araua batetzeko.

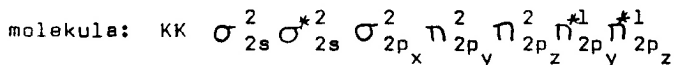
Lotura indizea: 2

N_2 molekula:



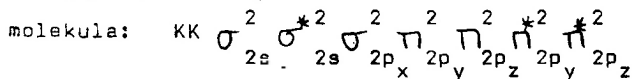
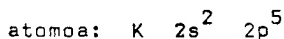
Lotura indizea: 3

O_2 molekula:



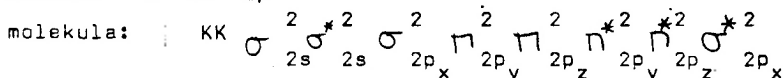
Lotura indizea: 2

F_2 molekula



Lotura indizea 1

Ne_2 molekula



Lotura indizea: 0 ez da molekularik formatzen

$2s^2 2p^6$ laburkiro L izenez ikusten da

$3s^2 3p^6 3d^{10}$ laburkiro M izenez ikusten da

$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}$ laburkiro N izenez ikusten da

.....

O

P

Q

Paramagnetismoa

Egiturak egiteraKoan molekula batzuk elektroiei despareatuak dituztela ikusi dugu, eta beste batzuk pareatuak.

Elektroi despareatuak dituzten molekulek paramagnetikoak dira
Elektroi pareatuak dituzten molekulek diamagnetikoak dira.

Ikusten denez, molekula diatomiko homonuklearrakin ez dago problemarik. Ikus ditzagun, orain, molekula diatomiko heteronuklearrak.

CO molekula:

atomoak: C: $1s^2 2s^2 2p^2$

O: $1s^2 2s^2 2p^4$

azken geruzan 10 elektroiei

molekulan: KK $\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2p_x}^2 \pi_{2p_y}^2 \pi_{2p_z}^2$

Lotura ordena: 3

NO molekula

N: $1s^2 2s^2 2p^3$

O: $1s^2 2p^2 2p^4$

azken geruzetan 11 elektroiei

molekulan: KK $\sigma^2 \sigma^{*2} \sigma^2 \pi^2 \pi^2 \pi^{*1}$

Lotura ordena: 2,5

ClF molekula:

atomoak F: K $2s^2 2p^5$ azken geruzetan 14 elektroio

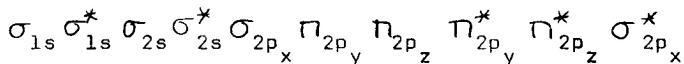
Cl: KL $3s^2 3p^5$

molekulan: KKL $\sigma^2 \sigma^{*2} \sigma^2 \pi^2 \pi^2 \pi^{*2} \pi^{*2}$

lotura ordena: 1

Beraz, molekula diatomiko heteroatomikoetan ere ez dago problemarik

Ikusten denez orbitale molekularrak energiaren arazera ordenaturik daude. Ohizko molekulak azaltzeko, nahiko da eskema hau jakitea:



Molekula poliatomikoak ikusten oraindik ez gara sartuko

Balentzia elektroien teoria

Molekulen lotura kobalentea azaltzeko beste bide bat dago. Demagun molekula diatomiko bati formatu nahi dugula. Atomoak elkarren urrunean daude, eta gure eragigaren kausaz, elkartzten doaz. Atomoek dituzten orbitaleak elkarrekin erreakzioantu egingo dute, eta, hain zuzen, balentziako elektroien orbitaleak.

Balentziako orbitale atomikoak deformatu egiten dira, eta orbitale berri bat formatzen da, baina orbitale-lotura bat, balentzia elektroien artean. Egiaitan, bi orbitale-lotura daude, bata enlazantea eta beste antienlazantea.

Grafikoki:



balentzia
orbitaleak

hurbildu
elkarreragin

bi orbitale-lotura
ematen dute.

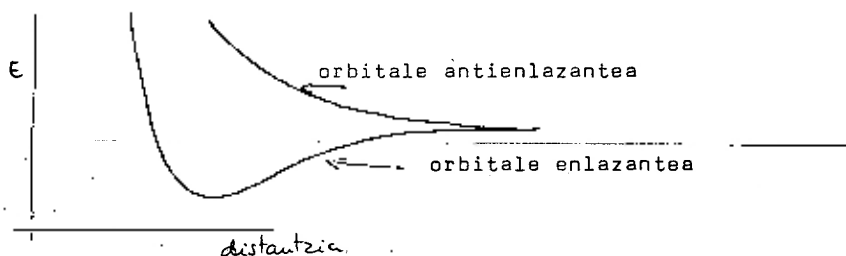


balentzia elektroiak orbitale horretan satzen dira orbitaleek solapatu egiten dute, molekula lotuz; energia gutxitu egiten da.



Orbitale-loturak ez du solapatzen; elektroiak ez dira batzen; molekula ez da formatzen: energia gehitu egiten da.

Energiaren grafikoa hau litzateke:



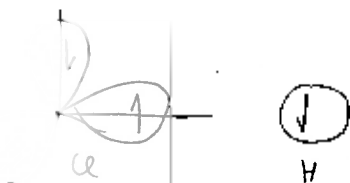
Añibidez:

HCl

Cl : $3s^2 3p^5$

H : $1s^1$

Molekula formatzeko, hidrogenoa kloroari hurbiltzen zaio, hidrogenoaren elektroiak kloroaren hiru p orbitaleetatik bakarrik batetan duela tokia ikusirik horitik hurbilduko zaio, besteak ukitu gabe.

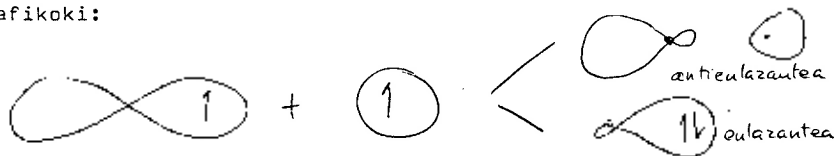


Orain ez da orbitale bat molekula osorako formatuko, baizik eta soilik lotura bat formatuko da, erdi hutsak dauden orbitaleen artean

Eredu honetan soilik parte hartzen dute interesaturik dauden orbitalak.

Elakrrekzio honen kausaz, bi balentzia orbitale forma daitezke, bata enlazantea eta beste antienlazantea. Enlazantea bada, molekula egongo da, eta enlazantea ez bada, ez da molekularik egongo.

Grafikoki:



Honelako kasu batetan σ_{p-s} orbitaleak formatzen dira.

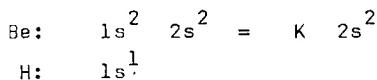
Noiz formatuko da enlazantea eta noiz antienlazantea? Ez dago argi. Interpretazio posible moduan, spina eman da. Hidrogenoaren eta kloroaren elektroien spinak desberdinak badira, orbitale enlazantea lortuko da, eta berdina badira, antienlazantea. Baina hau a posterioriko interpretazioa da.

Orbitale molekularra eta lotura balentzia metodoek azkenean lortzen duten erresultatak berdinak dira. Beraz, nahiz eta itxuraz ere du desberdinak izan, lortzen diren ondorioak berdinak dira, energia kontuetan, adibidez.

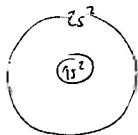
Hemen ere, molekula poliatomikoak ikusten ez gara sartuko.

HIBRIDAKETA

Molekula poliatomikoak estudiantzerakoan problemak handiagotu egingo zaizkigu. Har dezagun, adibidez, BeH_2 (berilio dihidruoa). Molekula hau balentzia loturaren bidez estudiatu nahi badugu, parte hartzen duten atomoen orbitaleak ikusi beharko ditugu. Molekula diatomikoetan bezala, atomoen egitura elektronikoa har ditzagun.

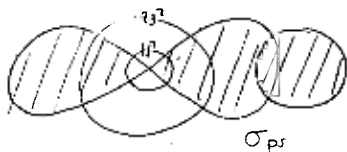


Molekula formatzen denerako, bi hidrogenoak banan banan gehi ditzakegu; Baina berilio atomoak simetria esferikoa du eta dituen



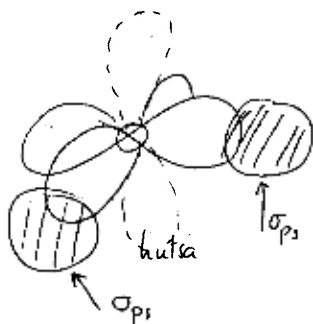
s orbitaleak beterik ditu. Hidrogenoa hurbiltzen zaionean, elektroiak nora joango da?

s orbitaletan ez badu tokirik, hidrogenoaren elektroiak berilioaren p orbitaletara joango dira.



p-s antzeko lotura bat formatuko litzateke. Bigarren hidrogenoaren elektroiak beste p orbitale batetara joango litzateke, energia berdineko orbitale gehien betetzeko (Hund-en araua)

Molekula, bera, honela ikusiko genuke:

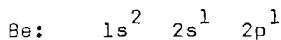


Hidrogenoen arteko lotura angularra litzateke, eta angelua 90° .

Baina errealitateara joanez, molekulak ez daukala egitura angularra ikusten da, lineala baizik. (egitura lineala propietate molekularretan ikusten da; hauetariko bat momentu dipolarra da; molekula angularra balitz, momentu dipolarra edukiko luke, ez duenez, lineala da). Ondoriatuz, orain arte ikusitako teoriak ez digu balio BeH_2 molekula azaltzeko. Beste interpretazio bat topatu behar da.

1. interpretazioa

Berilioaren bi balentzia elektroiak 2s orbitalean egon beharrean, 2s eta 2p orbitaleetan aurkitzen dira. Horrela, berilioaren egitura elektromikoa hau litzateke:



Honela, berilioari lehen hidrogenoa hurbiltzen zaionean, $2s^1$ -ean dagoen elektroiarekin σ lotura bat formatuko luke:



Bigarren hidrogenoa p orbitalean dagoen elektroiarekin σ_{p-s} lotura bat formatuko luke; molekula, beraz, honela geratuko litzateke:



Baina σ_s^2 orbitale molekularren bi elektroiak eta σ_{p-s}^2 orbitale molekularren bi elektroiak elkarrengandik urruntzen saiatuko dira, eta beraz, molekula angular bat aterako da. Interpretazio honek ez digu balio.

2. interpretazioa:

Pauling-ek, 1931.ean, zera suposatu zuen:

Atomoek, molekula formatzerakoan, ez dituzte orbitale atomikoak erabiltzen gehienetan, atomo hutsetan ikusten ditugun legez. Aitzitik, molekula formatzean, orbitale atomikoak desagertu egiten dira, eta hibridatu egiten dira, orbitale atomiko berriak sortuz: orbitale atomiko hibridoak.

Ikus dezagun ideia hau BeH_2 -ren kasuan.

BeH_2 molekula:

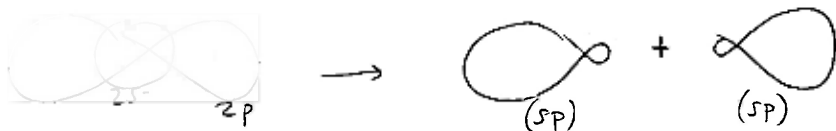
Berilio atomoak, molekulak formatzerakoan, dituen balentzia elektroiak orbitale hibridoetan banatzen ditu:

Be: balentzia elektroiak 2

Beraz, bi orbitale hibrido formatuko ditu. Zeintzu? Kasu honetan s hutsak ezin daitezke izan, s-ak beteak baitaude, beraz, s eta p elkarrekin hibridatuko dira. Horrela bi elektroiak 2 orbitale hibridoetan kokatuko dira. Hibridoan izena sp da. Berilioak, molekulak formatzerakoan, egitura hau du:

Be: $1s^2 \quad sp^1 \quad sp^1$

Grafikoki honela errepresentatzen da:



Gogogan harbu hau soilik molekulak formatzerakoan gertatzen dela.

Hidrogenoa hurbiltzen zaioean berilioari, bata mutur batetatik helduko zaio, eta bestea beste muturretatik:

BeH_2

H



$\text{H}-\text{Be}-\text{H}$

Honela explikaturiko molekulak propietate experimental guztiak azaltzen ditu.

Pauling-en azalpen hau teorikoago egin daiteke, mekanika kuantikoaren terminoetan:

Berilioak, molekula formatzerakoan, ondoko uhin funtzioa du:

$$\psi_{\text{Be}} = f(\psi_{1s}, \psi_{2s}) = f'(\psi_{1s}, \underbrace{\psi_{2s} + \psi_{2p}}_{\text{sp}})$$

Pauling-en interpretazio hau beste molekula batzuri heda diezaiegun:

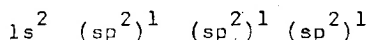
BH₃ molekula:

Boroaren egitura: B : $1s^2 2s^2 2p^1$

Hidrogenoaren egitura: H : $1s^1$

Balentzia geruzan 3 elektroi dituenek, 3 orbitale hibrido formatuko dira: hibridaketa moeta honi sp^2 deritzo

Molekula formatzeko boroak duen egitura elektronikoa:



Boroaren hiru orbitale hibridoek eta hiru hidrogenoen $1s$ orbitaleak borano molekula bat formatzen dute. Nola (sp^2) orbitaleak elkarrengandik ezin daitezkeenez bereiz, hirurak berdin kokaturik egongo dira, triangelu bat formatuz:



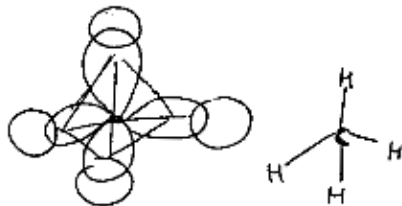
Molekula hau triangularra da, planua, eta loturen arteko angelua 120° akoa da.

Metano molekula CH₄

C: $1s^2 2s^2 2p^2$: $1s^2 (sp^3)^1 (sp^3)^1 (sp^3)^1 (sp^3)^1$

H: $1s^1$

Lau orbitale (sp^3) -ak berdinak direnez, tetrahedro eran kokatuko dira, angelua $109^\circ 28'$ delarik.



Egiteko: etano; diamantea; Cl₂Be, F₃B

Amomiako molekula: NH_3

Molekula hau estudiantzerakoan, problemak berehala hasten dira.

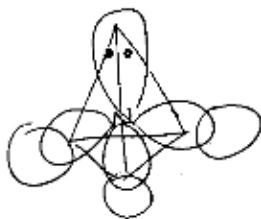
Nitrogenoaren egitura atomikoa: $1s^2 2s^2 2p^3$

Zer hibridazio moeta gertatuko da ?

Balentzia elektroiak 5 dira. Ezin daitezke 5 orbitale hibrido atera. Orduan, posible den numero maximoa formatuko da, hots, lau, sp^3 hibridaketa, eta lau orbitaleetan 5 elektroiak sartu:

nitrogenoaren egitura: $1s^2 (sp^3)^2 (sp^3)^1 (sp^3)^1 (sp^3)^1$

sp^3 orbitaleak tetrahedro bat formatuko dute, baina tetrahedro hau ez da erregularra izango, orbitale guztiak ez baitira berdinak. Hidrogenoa doanean, honen elektroia lekua duen tokira joango da, eta beraz,



tetrahedro deformatu bat,
angulua $\widehat{\text{HNN}} = 107^\circ$

Honelako tetrahedro deformatuak
piramide triangularrak deitzen
dira ere.

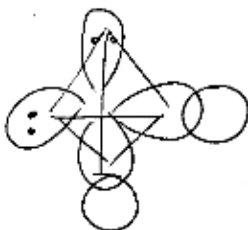
Ura. Berdin antzerakoa da.

Oxigenoa : $1s^2 2s^2 2p^4 \longrightarrow 1s^2 (sp^3)^2 (sp^3)^2 (sp^3)^1 (sp^3)^1$

Hidrogenoa: $1s^1$

Ura tetrahedrikoa izango da, baina ez erregularra.

$\widehat{\text{HOH}}$ angula = $104^\circ 40'$



EGITUA ELEKTRONIKOAK. LABURPENA

.- MOLEKULA DIATOMIKOAK.

Orbitale molekularren teoria.

.- MOLEKULA POLIATOMIKOAK

Molekula hauetan beti atomo zentral bat egongo da.

Atomo zentralaren egitura elektronikoa determinatzen da, eta balentziako elektroien kopurua ikusten da.

Molekula poliatomikoak formatzeko, balentziako orbitale atomikoak hibridatu egiten dira, baina ez beti. Araua hau da:

Balentzia elektroien kopurua	parte har- tzen duten orbitale at	lortzen den hibridazio moeta	molekula formatzeko atomo zentralaren egitura eta geometria
2 (Be)	s eta p	sp	$(sp)^1 (sp)^1 p_z^0 p_y^0$ molekula lineala
3 (B)	s eta 2 p	sp^2	$(sp^2)^1 (sp^2)^1 (sp^2)^1 p_z^0$ triangularrak - planua
4 (C)	s eta 3 p	sp^3	$(sp^3)^1 (sp^3)^1 (sp^3)^1 (sp^3)^1$ tetrahedrikoa
5 (N)	s eta 3p	sp^3	$(sp^3)^2 (sp^3)^1 (sp^3)^1 (sp^3)^1$ piramide triangularrak
6 (O)	s eta 3 p	sp^3	$(sp^3)^2 (sp^3)^2 (sp^3)^1 (sp^3)^1$ piramide triangularrak

s eta p orbitaleetan dauden elektroien kopurua 2 bada (Li) edo 6 bada (F), ez dira, normalki, molekula poliatomikoak formatzen.

Posible da balentziako orbitale atomikoak d izatea, eta orduan, hibridaketak s, p eta d orbitaleen artean egingo lirateke.

Adibidez, dsp^3 eta d^2sp^3 hibridaketak posible dira balentziako elektroiak 5 edo 6 direnean, errespektiboki.

Adibideak

PF_3 atomo zentrala P

fosforoaren egitura elektronikoa: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
 $= \text{KL } 3s^2 3p^3$

Balentziako elektroien kopurua: 5

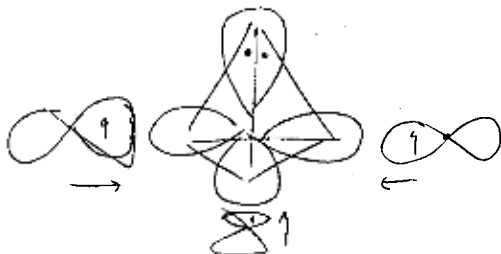
Orbitale atomikoak hibridatu egingo dira. Kasu honetan:

fosforoa: $\text{KL } (sp^3)^2 (sp^3)^1 (sp^3)^1 (sp^3)^1$

fosforoak molekulek formatzen dituen tetrahedro deformatu baten itxura dauka.

Fluorua: $1s^2 2s^2 2p^5 = \text{K } 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$

fluoroak elektroiei despareatu bat du, eta elektroiei hori fosforoaren elektroiei batekin pareatuko da.



Beste era batetara ere grafika daiteke:

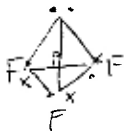
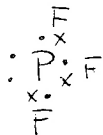
P: $3p \uparrow \uparrow \uparrow$
 $3s \uparrow \downarrow$ $4(sp^3): \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$
 $2p \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$
 $2s \uparrow \downarrow$ L — L
 $1s \uparrow \downarrow$ K — K

F: $\text{K } 2s^2 2p^5$

Fosforoaren eta fluoroaren arteko loturak σ dira

σ^* (antienlazantea) formatu arren ez da inoiz beteko, eta elektroiei antienlazanteak ez zaizkigu inoiz agertuko.

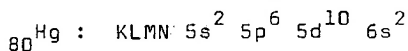
PF₃ delakoaren errepresentabidaak:



OHARRAK

- 1.- Molekularen egitura espaziala atomo zentralak ematen du. Beraz, ligandoen egitura ez dugu ikusiko. Egietan, fluoroaren hibridazioa ikusi beharko genukeen, baina ez da beharrezko.
- 2.- Atomo zentralaren orbitale atomikoak eta hibridoak erdi beteta egongo dira. Adibidez, fosforoaren kasuan, hiru $(sp^3)^1$ agertzen zaizkigu. Erdi beteta dauden orbitale horietara ligandoen elektroi pareatu gabeak jeango dira (hidrogenoaren $1s^1$ -ak, fluoroaren $2p^1$ -ak, eta abar). Fenomeno hau gertatzen denean, atomo zentralaren orbitale hibridoaren eta ligandoen elektroi despareak uren artean σ lotura bi formatzen dira, bata σ eta bestea σ^* .

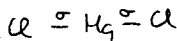
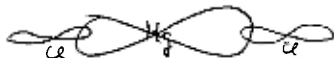
Beste adibide bat: HgCl₂



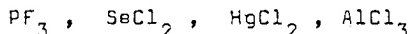
Balentzia elektroaiak: $6s^2$ (5f-an egongo liratekeen elektroiek ez dute parte hartzen).

Balentzia orbitalean 2 elektroai daude, beraz, hibridazioa sp izango da. Kasu honetan 6s eta 6p orbitaleek parte hartuko lukete.

Egitura atomikoa: $(sp)^1 (sp)^1 p_y^0 p_z^0$ MOLEKULA LINEALA



Ondoko molekulen geometria, hibridaketa eta erabili diren orbitale atomikoak determinatu:



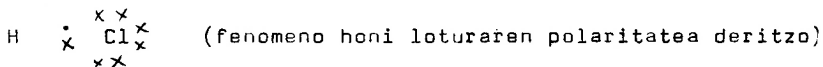
POLARITATEA

Molekulen geometria eztabaidatzerakoan, experimentuetara jo dugu, eta experimentuak interpretazio batzu baztertu dizkigu. Aipatu dugun propietate molekularra polaritatea izan da, eta hain garrantzizkoa denez, hobe da pixka bat sakonago ikustea:

Loturen banaketa egin genuenean, elementu elektronegatiboek elkarrekin osotzen duten konposatuak kobalenteak zirela esaten genuen. Baina elementu guztiak ez dira elektronegatibitatez berdinak.

Orduan elektroiak elkarrekin konpartituzerakoan, normala dirudi elektronegatiboek elektroi bikotea (edo bikoteak) beregana gehiago erakartzeko. Beraz, eta elektronegatibitatearen kausaz, atomo desberdinak dituzten molekulak polaritate bat presentatzen dute.

Oso estudiaturiko kasu bat HCl-arena da. Kloroaren elektronegatibitatea 3,0 da; hidrogenoarena, aldiz, 2,1 (Pauling-en eskalar). Beraz, elektroiak elkarrekin konpartituzerakoan, elektroiak kloroaren hurbilago egongo dira, hidrogenotik baino.



Elektroiak konpartitu egiten dira, baina ez berdin: kloroak denbora luzeagotan ditu hidrogenoak baino.

Honen kausaz, kloroak karga negatibo ttiki bat dauka, $-\delta$, eta hidrogenoak, aldiz, positiboa, $+\delta$.



Bi kargok, magnitudez berdinak, distantzia batez separatuak, dipolo bat osatzen dute. Dipolo bat momentu batez definitzen da:

momentu dipolarra = karga x distantzia

$$\mu = \delta \cdot l$$

Momentua bektore bat da, direkzioz, kargatik kargara, eta zentzua karga positibotik negatibora.

δ = karga absolutua

l = distantzia (lotura distantzia)

Momentu dipolarrak neur daitezkeen magnitudeak dira. Molekula hone-
tan (HCl),

$$\mu = 1,03 \cdot 10^{-18} \text{ u.e.e. cm}$$

$$\mu = 1,03 \text{ Debye (D)}$$

Beste metodo batzu erabiliz, distantzia ere neur daiteke. Kasu hone-
tan ,

$$l = 1,27 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 1,27 \text{ \AA}$$

Beraz,

$$d = \frac{\mu}{l} = 0,81 \cdot 10^{-10} \text{ u.e.e.}$$

Esan dugunez, momentu dipolarrak, molekularen polaritateak, elektro-
negatibitateaz dependitzen du, baina ez horretaz bakarrik, zeren mole-
kularen geometriak ere bere influentzia ba du.

Aldibidez, CO molekularen momentu dipolarra 0,13 D da
baina CO₂ molekularena, zero da.

Hau geometriaz azaltzen da.

a) CO₂ molekularen egitura lineala:

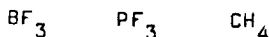


Gehiketa bektoriala egiterakoan, bi momentuak elkar anula-
tzen dira.

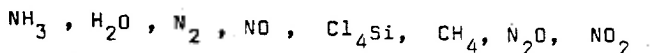
b) CO₂ molekularen egitura okertua



Egizue molekula polar hauen gehiketa bektoriala



Determina ondoko molekulen momentu dipolarren presentzia edo ga-
bezia:

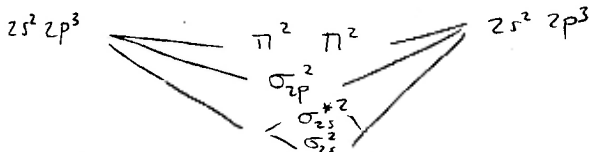


LOTURA MULTIPLEAK

a) molekula diatomikoetan

N_2 -aren kasua . Diatomikoa: Orbitale molekularren teoria

N: $1s^2 2s^2 2p^3$

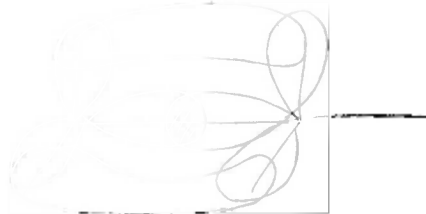


Beraz, balentziako 10 elektroiek

1 lotura σ osatzen dute

2 lotura π osatzen dute

Grafikoki:



Gauza berdina 10 elektrøi dituzten molekulekin: CO , NO^+ , CN^- ...

b) Molekula poliatomikoetan

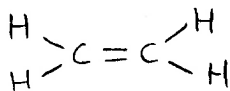
Karbonoaren kasua

Dakizuenek, karbonoak molekula poliatomikeak forma ditzake, eta gehienetan, hibridazio tetrahedrikoa dauka.

Baina karbonoak lotura bikoitzak edo hirukoitzak ere ukan ditzake eta orduan hibridazio tetrahedrikoa ez da gordetzen, ez da mantentzen.

Karbonoak hibridazio tetrahedrikoa mantentzen ez duen 1. kasua

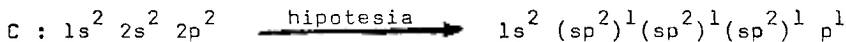
Etilenoa:



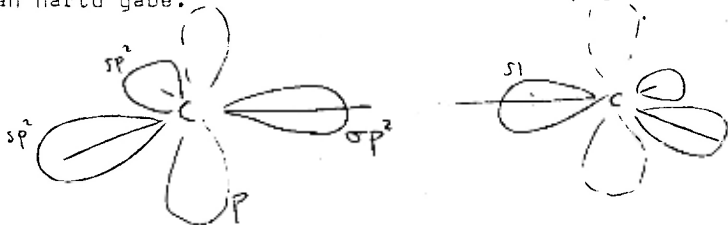
Experimentalki karbonoak planu berdinean daudela ikusten da eta HCC angeluak $\sim 120^\circ$ bakoak direla ere. Geometria hau azaltzeko hipotesi hau bota zen:

karbonoak, lotura bikoitzetan (sp^2) hibridazioa dauka

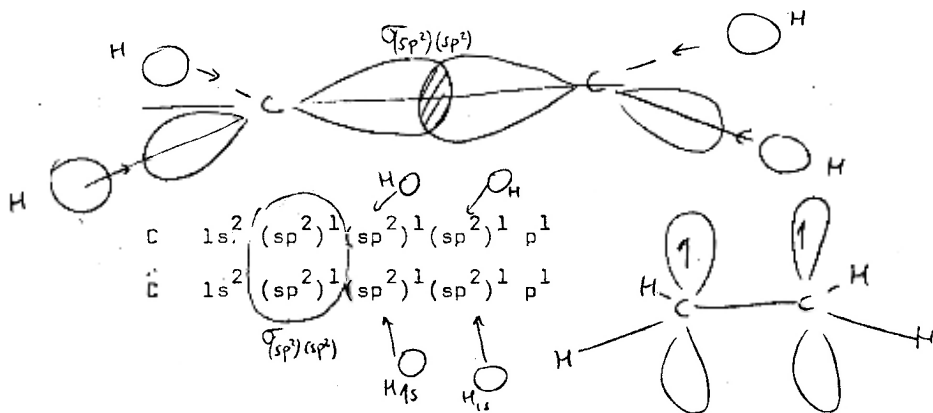
Ikus dezagun orain ea hipotesi hau nola betetzen den:



Elektroiak orbitaletan banatzen dira, (sp^2) edo p diren kon-tutan hartu gabe.



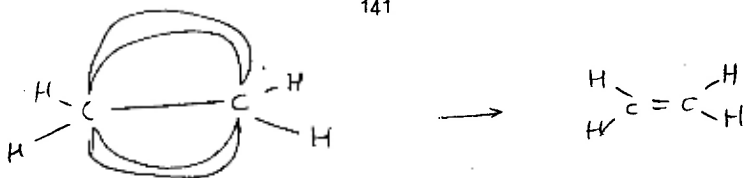
Molekula formatzerakoan, bi karbonoak hurbildu egingo dira



Eta beraz, $-CH_2$ bakoitza planu berdinean, egon behar da.

Zer gertatzen zaie pareatu gabeko elektroiei ?

$-CH_2$ talde biak planu berdinean daudenean, elkartu egiten dira, eta lotura berri bat ematen dute, π lotura bat:



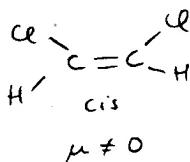
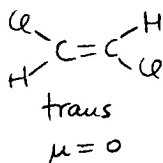
Molekula hau planua da, experimentalki ikusten denez.

Beraz, hipotesiak ondo aurreesaten du erresultatu experimentalak.

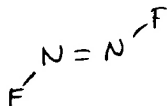
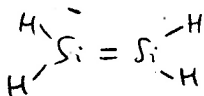
Karbonoak lotura bikoitza duenean sp^2 hibridaketa du

Ondorioak

- Lotura bikoitzak ez dira biak berdinak, baizik eta bata σ eta bestea π .
- Angulua 120° baino pixka bat desberdina izango da.
- Lotura bikoitzak ez duka biraketa erraza, lotura bakoitzak daukan bezala. Ondorioz, molekula zurrume, rigidoa izango da, eta isomeria moeta bat agertzen da:



- Hau ez da bakarrik karbonoarekin gertatzen, lotura bikoitzak duten elementu guztiekin ere gertatzen da:



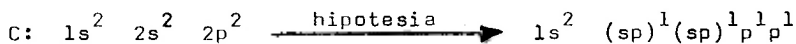
Karbonoak hibridazio tetrahedrikoa mantentzen ez duen 2. kasua

Azetilenoa: $H \equiv C \equiv C \equiv H$

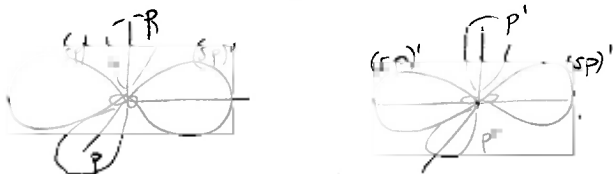
Experimentalki, molekula honen lau atomoak linea berdinean daudela ikusten da.

Honelako molekulak azaltzeko, hipotesia hau egiten da:

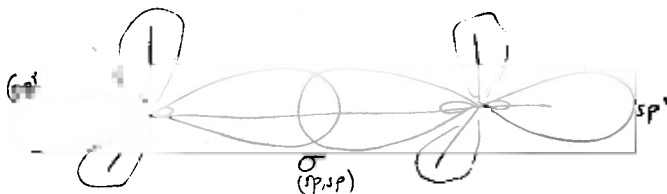
lotura hirukoitza duen karbonoak (sp) hibridazioa dauka.



Karbono atomoa honela geratuko da:

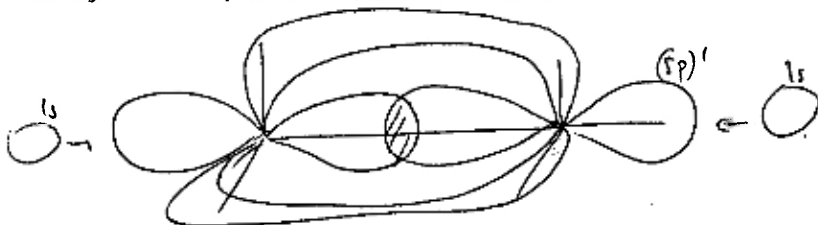


Beste karbono atomo batekin lotzen denean:



Zer gertatzen zaie pareatu gabeko elektroiei ?

p orbitaleak paraleloki ordenatzen direnean, elektroiek pareatu egiten dira, lotura hirukoitza sortuz.



(sp) orbitalean dagoen elektroia hidrogenoarenarekin pareta daiteke, azetileno molekula sortuz.

Lotura polizentrikoak

Orain arte trataturiko molekulek lotura bat edo gehiago dituzte beren artan, hots, elektroik bikote bat edo gehiago konpartitzen dituzte. Baina gerta daiteke, eta gertatzen da, elektroiak ez soilik atomo bikoti bati atxekita egotea, baizik eta hiru, lau, edo atomo gehiago. Orduan, lotura polizentrikoak agertzen zaizkigu.

Adibidez, H_3^+ molekula existitzen da, eta soilik bi elektroi ditu

Zein izango da bere egitura ?

Elektroi bikotea bi nukleoren artean egoten bada, protoi bat ez litzateke lotuta egongo. Beraz, egitura horrek ez du errealitatea errepresentatzen.

Gauza berdina beste hauekin:



Ba dirudu, elektroi bikotea hiru atomoen artean deslekatuta dagoela, hodei elektroniko bat formatuz:

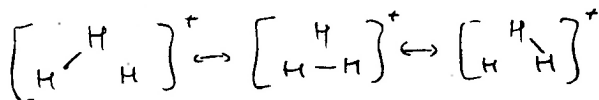


Molekula ezin daiteke ikusi ditugun egitura elektronikoekin errepresenta.

Posible diren egituretatik ez da bat ere, baina denen konbinapen bat dela eman daiteke, eta zera definitzen da:

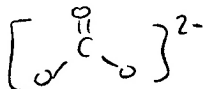
Formula elektroniko batez errepresenta ezin daitezkeen molekulak edo ioiak, bi edo formula elektroniko gehiagoz errerepresentatuko dira.

Beraz, erreala den H_3^+ ioia, honela errerepresentatuko da:



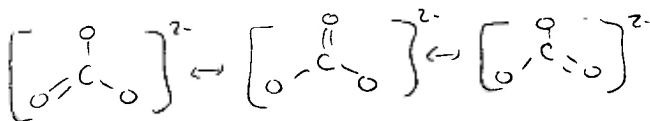
Ohituraz, egiturek giza ttiki batzutatuz lotzen dira.

Gauza berdina gertatzen da CO_3^{2-} , NO_3^- ioiekin gertatzen da. Ioiek planjak direla ikusten da experimentalki, eta, beraz, (sp^2) hibridaketa bat ukan behar dute. Horrela, CO_3^{2-} -aren errepresentazioa hau litzateke:



baina ioi honek, planua izateaz aparte, bi eratako oxigenoak

edukiko lituzek, eta experimentalki hiru oxigenoak berdinak direla ikusten da. Beraz, formula elektronikoko horrek ez digu balio. Orduan, erresonantzia kontzeptua aplikatuz:



Hobeek zera esan nahi du: karbonoaren eta oxigenoaren artean dagoen lotura ezin daitekeela lotura sinplez edo bikoitzez errepresenta, baizik eta bien arteko konbinapen batez.

Horrela, C=O loturaren luzera 1,22 Å da eta
C-O loturaren luzera, 1,43 Å

karbonato ioian, C eta O ateko loturaren luzera, 1,31 Å -takoa da, hots, bikoitza eta bakoitzaren artekoa.

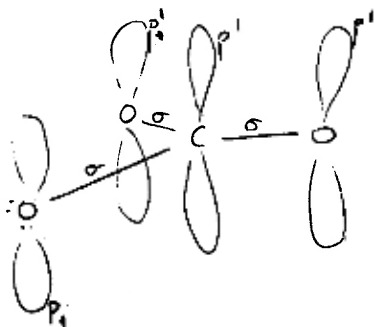
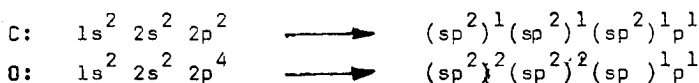
Egizue: NO_3^- delakoarekin (oxigeno guztiak berdinak eta molekula planua)



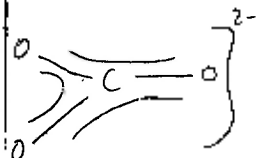
Erresonantzia orbitale molekularren teoriaren bidez azal daiteke.

Gainetik ikutuko dugu.

Haz dezagun, berriz, karbonato ioia.



Nola oxigeno guztiak karbono berdinarekin lotzen diren, erdi betetik dauden p orbitaleak paraleloki orientatuko dira, eta beren artean lotura bat osatzen dute: Lotura π deslekatua



Lotura hori 4 orbitalez konposatuta dago, beraz, 4 orbitale molekular formatuko lirarteke. 4 orbitale horietan 6 elektroi egongo dira (1 atomo bakoitzetik, eta 2 karga egiteko)

Lotura kobalentea duten substantzien propietateak

- 1.- Polaritatea, elektronegatibitateak emandakoa, momentu dipolarraren sortzailea.
- 2.- Loturak oso sendoak dira. Atomoak bereizteko, behar diren energiak altuak dira.
- 3.- Molekulen arteko energiak oso baxuak dira. Beraz, fusio eta ebulizio puntuak baxuak izaten ohi dira
- 4.- Polaritatearen kausaz, puntuok altuagoak edo baxuagoak izan daitezke. Zenbat eta lotura polarragoa izan, irakin eta fusio puntuak altuagoak.
- 5.- Substantzia kobalente batzuk sareak formatzen dituzte, hala nola diamantea, kuartzoa (SiO_2) silizio karburua (SiC)..Hauetan, molekula erraldoiak agertzen dira.
- 6.- Ez dute konduktibitate elektrikorik, ez solidotan ez likidotan, salbuespenak salbu.

7. gaia

Lotura ionikoa. Sare energia. Kristale ionikoen energia eta koor-
dinatzen numeroa. Konposatu ionikoen propietate generalak. Lotura
metalikoa.

Propietate atomikoak

afinitate elektronikoa

ionizatze potentziala elektronegatibitate

2 atomo lotzen al dira ?

Coulomb-en energia behar da molekularen energia

Sareak - Kristaleak

koordinatze numeroa

kristale ionikoen energia

Konposatu ionikoen propietate generalak

Lotura metalikoa

Atomoen propietateetat mintzatzen ginenean, atomoen protaera elektroi-
troiekiko ikusi genuen eta honen arauera,

- afinitate elektronikoa
- ionizatze potentziala

definitu genituen

Afinitatea zera da: elementu batek elektroi bat harrapatzerakoan
egozten duen energia

Ionizatze potentziala zera da: elementu batek elektroi bat egozte-
rakoan behar duen energia.

Bi magnitudeok elkar konbinatuz, elektronegativitatearen kontzeptua
sortu genuen.

Kontzeptu honen arauera, atomoek elkartzerakoan duten joerak azal
daitezke:

- bi atomo oso elektronegatibo: lotura kobalente
- bi atomo oso elektropositibo: lotura metaliko
- bi atomo, bata elektronegatibo eta bestea elektropositibo,
lotura ioniko

Azken biak ikusiko ditugu gai honetan

LOTURA IONIKOA

Demagun bi atomo ditugula, bata elektropositiboa eta bestea elek-
tronegatiboa. Bata besteari hurbiltzen zaionean, elkarrekin konbi-
natuko al dira ?

Erantzuna bi eratak da : BAI, Ez

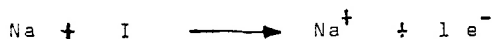
Bata edo bestea prozesuan askatzen den energiaren arauera
da.

Beraz, lotura formatuko den ala ez ikusteko prozesua estudia-
tu beharko dugu.

Demagun, adibidez, Cl eta Na atomoak; kloroa elektronegatiboa
eta sodioa elektropositiboa. Zertzu prozesu gertatuko dira, atomoak

elkarri hurbiltzen zaienean ?

1.- sodioak, elektropositiboa denez, nahiko erraz egotziko du azken elektroia:



$$I = 118,4 \text{ Kcal/mole}$$

2.- kloroak, elektropositiboa denez, nahiko erraz hartuko du elektroi bat:



$$A = 83,4 \text{ Kcal/mole}$$

Bi prozesuak batera gertatzen badira,



Bi prozesuok ez dira espontaneak.

Beraz, beste prozesurik ez balego, ez litzateke NaCl-rik formaturiko. Baina beste efektu bat dago: erakarpen elektrostatikoa

Bi zeinu desberdinetako kargak erakarri egiten dira. Erakarpen indarra, Coulomb-en legearen arabera,

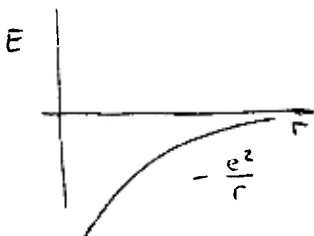
$$F = - \frac{e^2}{r^2}$$

kargak berdinak eta e adinakok badira.

Energia, indarra bider distantzia denez,

$$E = - \frac{e^2}{r}$$

Ikusten denez, energiak distantziaz dependitzen du. Grafikoki azalduz (Energia hau potentziala da).



Beraz, zenbat eta distantzia txikiagoa izan, energia negatiboagoa izango da.

Kargak elkartuko lirateke, beste energiari ez balego.

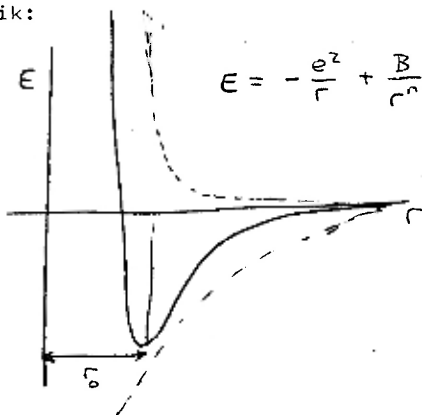
Nukleoak hurbiltzen direnean, azken elektroiak elkar uxatzen dira, alderatzaile energiak eraginik.

Energia hau

$$E = -\frac{B}{r^n} \quad \text{da,}$$

$9 < n < 12$ delarik (atomo bikoteen artean desberdina)

Beraz, bi atomoak elkartzen direnean, energia gehiketa bat izango da kurba hau delarik:



Ikusten denez, energia minimo bat dago, negatiboa dena, eta distantzia horretan bi ioiak egonkorak izango dira. Distantzia hori energiaren minimoan egongo da:

Energiaren kalkulua:

$$E = -\frac{e^2}{r} + \frac{B}{r^n} \quad \text{minimoan, deribatua zero da}$$

$$\left(\frac{dE}{dr} \right)_{r=r_0} = 0 = \frac{e^2}{r^2} - \frac{nB}{r^{n+1}}$$

$$B = \frac{r_0^{n+1} e^2}{n r_0^2}$$

E -ren baloreari substituituz,

$$E = -\frac{e^2}{r_0} + \frac{e^2}{nr_0} = \frac{e^2}{r_0} \left(\frac{1}{n} - 1 \right)$$

bi ioi monokarga-
dunen artean dagoen
energia (Cl—Na)

Nola $n \approx 10$ denez,

$$E = -0,9 \frac{e^2}{r_0}$$

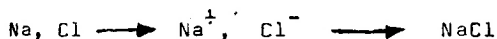
r_0 : ekilibrio distantzia da, eta espektroskopikoki kalkula dai-
teke. NaCl molekularentzako, $r_0 = 2,38 \text{ \AA}$ da.

$$E_{\text{NaCl}} = -0,9 \frac{(4,8 \cdot 10^{-10} \text{ uue})^2}{2,38 \cdot 10^{-8} \text{ cm}} = -9,68 \cdot 10^{-12} \text{ erg/molekul}$$

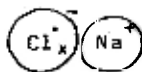
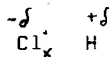
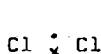
$$E_{\text{NaCl}} = -139,5 \text{ Kcal/mole}$$

Beraz, NaCl-zko mole bat formatzerakoan eta erakarpen elektrostati-
koaren kausaz, 139,5 Kcal/mole lortzen ditugu. Ondorioz, nahiz eta
ioiak lortzeko 35 Kcal/mole falta arren, ioiak elkartzean 139,5
Kcal/mole askatzen dira eta estabilizazioan, -104,5 Kcal/mole
irabazten dira.

Molekula formatu egiten da



Molekula hau $\oplus \ominus$ dipolo bat da, karga positibo eta ne-
gatiboekin. Lotura ionikoa, elektrostatikoa da, eta lotura koba-
lentearen muga bezala hartzen da:

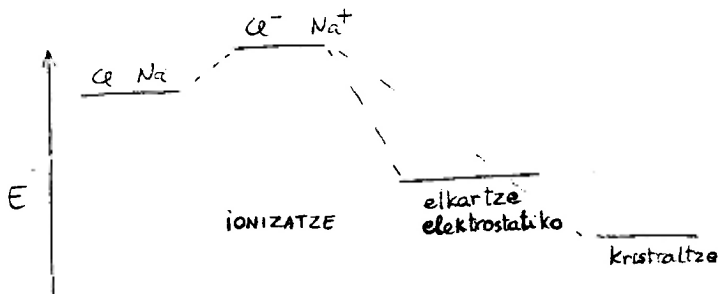


Kristaleak

Nahiz eta egonkorrak izan, NaCl molekulak ez dira ikusten,
temperatura oso altutan eta bapore fasetan ez bada.

Kloroz eta sodioz osotutako konposatua normalki solido fasean
aurkitzen dugu egoera kristalino batetan. Zergatik? Egoera kristali

no hori molekularra baino energia ttikiagoa duela. Beraz, eskematikoki:



Ikus dezagun energia nola guttitzen den:

Demagun Cl^- eta Na^+ ioi pila bat; ioiak hazarez kokatu beharrean indar elektrostatikoen kausaz era ordenatu batetan jarriko dira: karga positiboak karga negatiboez inguratuta eta negatiboak positiboez.

1. oztopoa: ioien tamaina

Ioia puntualak ez direnez, inguratzen dituzten aurkako ioien kopurua ezin daiteke arbitrarioa izan. Adibidez,

Na^+ -arena 0,98 Å da

Cl^- -arena 1,81 Å da (ia bi aldiz handiago)

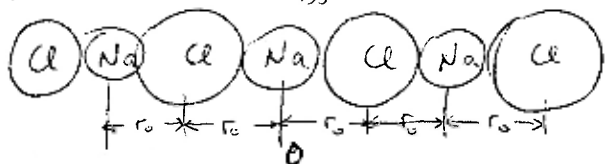
Beraz, sodio batek, gehien jota, 6 Cl^- ukan ditzake inguruan; eta Cl^- batek, aldiz, 12 sodio.

Nola Na^+ , Cl^- bezainbeste dugunez, ioien parekatze era atomo ttikiak emango digu, eta kasu honetan, sodioak, beraz, 6 atomo izango dira beste atomo baten inguruan dauden atomoak: Atomoak 6:6 erlazioan egongo dira.

Ordenatzea erlazio horren arauetara da, eta egitura hori errepikatuz, kristalea lortzen da. Erlazioari, koordinatze deritzo.

Kristalea formatzean askatzen den energia

Demagun sodio-kloro ioi pila bat dugula. Ioiek ordenatu egingo dira espazioan. Suposa dezagun linea batetan ordenatzen direla lehen-dabizi, honela:



Energia potentziala, edozen puntutatik hasita zera izango da:

Kloroarena:
$$\left[-\frac{2e^2}{r_0} - \frac{2e^2}{3r_0} - \frac{2e^2}{5r_0} - \dots \right] \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Sodioarena:
$$\left[\frac{2e^2}{2r_0} + \frac{2e^2}{4r_0} + \frac{2e^2}{6r_0} + \dots \right] \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Energia, bien gehiketa izango da

$$E = -\frac{2e^2}{r_0} \underbrace{\left[\left(1 - \frac{1}{2}\right) + \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{4}\right) + \left(\frac{1}{5} - \frac{1}{6}\right) + \dots \right]}_{\text{numero posifiboa, } \frac{1}{2} \text{ baino handiagoa; beraz}} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Energia ordenatua $\left\langle -\frac{e^2}{r_0} = \text{Cl}^- \text{Na}^+ \right\rangle$

Ordenamendu linealetan ioi hutsetan baino energia guttiago dago. Ordenamendua lineala izan beharrean, espaziko hitu direkziotan egiten bada, energia honela idazten da:

$$E = -\frac{M e^2}{r_0} \left[1 - \frac{1}{n} \right] \quad \text{Sare energia}$$

non M (Madelung-en konstatea) kristalearen ordenamendu espazialaren araueraakoa baita. (NaCl-zko kristaletan, 1,75 da)

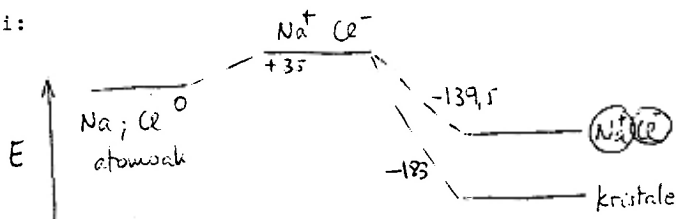
Beraz, kristaltze prozesuan askatzen den energia:

$$U = -1,75 \frac{e^2}{r_0} \left[1 - \frac{1}{n} \right] = -185,4 \text{ Kcal/mole}$$

Zehazkiago eginez, eta energia alderatzailearen eragina hobe hartuz, balore experimentalera helduko gara:

$$U = -183 \text{ Kcal/mole}$$

Grafikoki:



Nola kristalea formatzerakoan egozten den energia handiagoa denez, kristalea formatuko da, eta ez karga bikotea.

Fenomeno energetiko honen kausaz, sodio klorurozko kristeak bapore presioa oso txikiak du, eta soilik tenperatura altutan lortzen dira molekula --dipolo-- hutsak.

Beste adibide bat: CaO

1.- Ioiak formatu

Ca -----	$\text{Ca}^+ + 1 e^-$	$E = 141 \text{ Kcal/mole}$
Ca^+ -----	$\text{Ca}^{+2} + 1 e^-$	$E = 273 \text{ Kcal/mole}$
O -----	$\text{O}^- - 1 e^-$	$E = -34 \text{ Kcal/mole}$
O^- -----	$\text{O}^{2-} - 2 e^-$	$E = 210 \text{ Kcal/mole}$

ioiak formatzeko behar den $E = 590 \text{ Kcal/mole}$

2a.- ioiak elkartu egiten dira (indar elektrostátikoa)

$$E = - \frac{Z_1^2 Z_2^2 e^2}{r_0} \left[1 - \frac{1}{n} \right]$$

$$E = -500 \text{ Kcal/mole}$$

$$r_0 = 2,4 \text{ \AA}$$

$$r_{\text{Ca}^{+2}} = 1,40 \text{ \AA}$$

$$r_{\text{O}^{2-}} = 0,99 \text{ \AA}$$

$$n \approx 10$$

Beraz, ioiak elkartzeko,

$$590 - 500 = 90 \text{ Kcal/mole behar ko lirarteke}$$

Molekula ez ~~ada~~ da egonkorra

2b.- Kristaleak formatu egiten dira

$$E = - \frac{M Z_e^2}{r_o} \left[1 - \frac{1}{n} \right] = -1,75 \cdot 500 = -875 \text{ Kcal/mole}$$

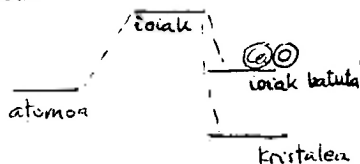
(Hmen $M = 1,75$ da)

Beraz, kristalea formatzeko,

$$E = 590 - 875 = -285 \text{ Kcal/mole}$$

Kristalea egonkorra da

Eskematikoki: - - - - -



Egizue gauza berdina Na_2O kristaleekin

$$\text{Na} \text{ ---- } \text{Na}^+ + 1 \text{ e}^- \quad E = 118,4 \text{ Kcal/mole}$$

(ioiak formatzeko energia, 412,8 Kcal/mole)

2a.- Ioiak elkartzerakoan egozten duten energia

$$E = - \frac{Z_e^2}{r_o} \left[1 - \frac{1}{n} \right] = -250 \text{ Kcal/mole}$$

$$r_o = 0,99 + 1,40 \\ = 2,38 \text{ \AA}$$

Molekula ez da formatzen

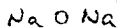
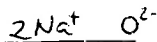
2b.- Kristaleak formatzerakoan egozten den energia:

$$E = - M \frac{Z_e^2}{r_o} \left[1 - \frac{1}{n} \right] \quad M = 5,04 \text{ (fluoritararen antzerk)}$$

$$E = -1250 \text{ Kcal/mole}$$

Beraz, kristalea formatu egingo da.

Eskematikoki:



kristalea

Konposatu ionikoen propietateak

- 1.- Fusio eta irakin puntu altuak. Nola normalki kristalizaturik dauden, energia asko behar izango da sareak apurtzeko, beraz, puntuak altuak izango dira.
- 2.- Zenbat eta sare energia handiago izan, goxputz ionikoa gogorragoa izango da.
- 3.- Disolbente polarretan solubleak dira: solubleago sare energia ttikiago denean.
- 4.- Dilatapen koefizientea oso ttikia, hots, tenperaturarekin duten bolumen aldapena oso ttikia da.

LOTURA KOBALENTEA

Elementu elektropositiboek elkarrekin konbinatzen direnean, bi lotura motak ematen dituzte: kobalentea eta metalikoa

- a) Kobalentea, arrunta da. Adibidez, Li_2 molekulak, adibidez, σ_{2s}^2 lotura du

Honelako molekula diatomikoak metale guztiek presentatzen dute, eta metaleak, gas egoeran egoteko energia aski duenean, honelako loturak ematen ditu.

Beraz, metaleek egoera ez-kondentsatuetan, gasetan halegia, lotura kobalenteak presentatzen dituzte.

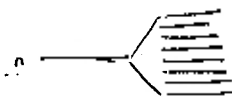
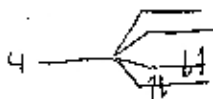
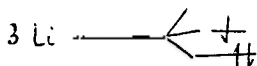
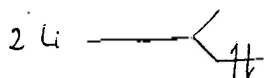
- b) lotura metalikoa

Baina metaleak, fase kondentsatu batetan daudenean, beste era batetako egitura aurkezten dute.

Metaleek, eta elementu elektropositibo guztiek, balentziako orbitaleetan elektroï gutti dute eta elektroï guttiok energia ttikiz lotuta. Gehieneretan, elektroïak pareatu gabe egongo dira, halaber

Demagun metale atomo pila bat dugula, bata elkarren ondoan.

Balentzia geruzan dauden elektroiek elkarrekin elkarrazionatuko dute orbitale gehiago formatuz:



Honela, metaleen kasuan, orbitale molekular asko formatuko dira, beraietan balentzia elektroiak egongo dira, eta elektroien eta nukleoen artiko lotura oso ttikia izango da.



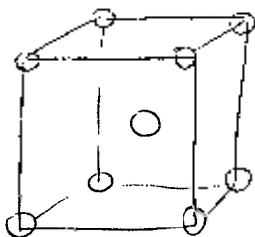
Metaleen balentzia-elektroiek formatzen duten orbitale multzoari BANDA deritzo, zeren orbitale batetatik bestera ez dago diferentzia-rik eta. Bandan energia-diferentziak ba daude, baina oso ttikiak, eta elektroiak erraz higi daitezke orbitale batetatik beste batetara

Atomoen nukleoek, egoera solidoan, sare kristalino bat osotzen dute, atomoaren naturaren arauera. Metale gehienek hiru sare moeta dute:

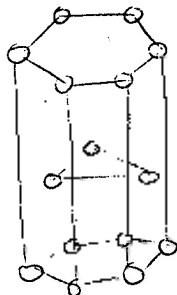
kubikoa, azaletan zentratua (koordinazio numeroa 12)

hexagonal konpaktua (koordinazio numeroa 12)

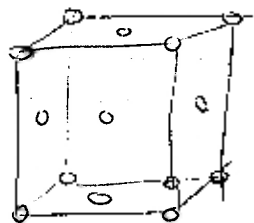
kubikoa, gorputzean zentratua (koordinazio numeroa: 8)



kubikoa, gorputzean zentratua

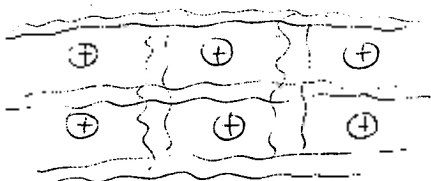


hexagonal konpaktua



kubikoa, azaletan konpaktua

Likido egoeran nukleoak eta ioi positiboak hazarean egongo dira kokatuata. Errepresentazio bide bat bezala, hona hemen bat:



partikula positiboak elektroñ pegamentu flúidu negatibo batez lotuta.

Lotura metalikoa duten substantzien propietateak

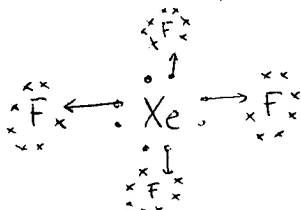
- 1.- Metaleek ez dute beti lotura metalikoa; soilik egoera solido eta likidoetan.
- 2.- Dentsitatea oso altua da, alkalinoak salbu. Lotura hau dentsitate altuen ematen duen lotura da.
- 3.- Fusio eta irakin puntuak oso altuak dira, zerem lotura hau oso sendoa da. Salbuespenak: merkurioa eta bolumen atomikoa altua duten metaleak (alkalinoak)
- 4.- Konduktibitate elektrikoa, elektroien higidortasunaren kausaz azaltzen da. Metalea berotzen denean, konduktibitatea jaitsi egiten da, metaleek nukleoek bibratu egiten dute eta, eta elektroiak ezin dira hain libreki higitu.
- 5.- Konduktibitate termikoa oso ona da, egitura oso konpaktua baita.
- 6.- Maleabilitatea (xaflegortasuna), duktilitate handiak, elastizitate txikia.
- 7.- Tenazitate handia
- 8.- Distira. Argia isaladatu egiten dute, hain ezagun den distira metalikoa emanez.
- 9.- Efektu ioniko eta fotoelektrikoak.

Gas nobleen konposatuak

Loturak ikusi ditugu. Gehienetan zortzikoteen legea jarraitu da, gas nobleen egonkortasunarenean oinarrituz, baina gas nobleek ere erreakziona dezakete, dituzten elektroi bikoteak beste atomo batzuri emanik eta konpartituz.

Ikus dezagun nola pentsatu ziren konposatuok.

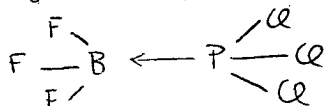
Gas nobleek azken geruzan elektroiak dituzte, eta, helioak salbu, denak zortzi. Gas noble guztietatik elektroia urrunen dituenak eta guttien lotuta dituenak xenona da (radona erradioaktiboa baita). Beraz, xenonaren ondoan oxo elektronegatibo den atomo bat jartzen badugu (elektronegatiboena fluoroa da) posible litzateke xenonaren elektroiaren bat fluoroarekin konpartitzea. Horrela 1962.ean, F_6Xe , F_4Xe eta antzeko konposatuak lortu ziren.



Egitura elektronikoa ikusten denez, xenonak fluoroari elektroi batzu uzten dizkio, eta lotura xenonaren elektroiarekin formatzen da soilik.

Honelako loturak --atomo batek ematen ditu elektroiak konpartitze-- kobalenteak izan arren, kobalente espezialak dira, eta kobalente datibo izena hartzen dute.

Ez da pentsatu behar honelako lotura oso arraroa denik. Adibidez, PCl_3 delakoa BF_3 delakoarekin batzen da, konposatu berri bat emateko



Kobalente datibo lotura soilik elektroi bikoteak dituzten elementuak ematen dute, hala nola :P :N :S eta abar.

8. GAIA

Inder intermolekularrak. Hidrogeno zubia. Van der Waals-en indarrak.

Inc

Ma

at

tz

rr

et

de

pi

mu

a

b

c

f

(

Indar intermolekularrak

Materiaren ezaguera egiten ari garelarik, partikula subatomikoak eta atomoak estudiatu genituen, gero, atomoetan elektroioak nola ordenatzen diren, eta gero elektroiei esker, nola atomo desberdinak elkarrekin lotzen diren.

Loturak atomoen elektroiekiko portaeraz klasifikatzen genituen eta kobalenteak, ionikoak eta metalikeak ikusi ditugu.

Baina orain arte ez dugu molekula hitza sartu. Molekularen definizioa eman genuenean (Partikula ttikiena, subatantziaren propietateekin), definizio deskriptibo bat egin genuen.

Kimikoki, molekula lotura elektronikoz lotuta dagoen atomoen multzoa da. Honela, H_2O , N_2 ...

Baina definizio honekin ezin genezake

- a) konposatu kobalente guztietan molekuletaz hitz egin (adibidez, SiO_2 , C....)
 - b) konposatu ionikoetan molekuletaz hitz egin (denak kristaleak baitira)
 - c) konposatu metalikoetan (likido eta solido egoeretan) molekuletaz hitz egin, denak kristale eren baitaude.
- Beraz, egiazko molekuletan (lotura kobalentea dutenak eta metale gaseosoak edo ioi gaseosoak edo gas mobleak), zer gertatzen da? posible da tamaina handiko gorputzak formatzea? eta posible bada, nola formatzen dira?

Experimentalki molekulak elkarrekin erlazionatzen direla ikusten da. Galdera da: nola ?

Lotura elektronikoa da ?

Ez da, zeren lotura elektronikoa balitz, molekularik ez legoke, eta espazian dauden gorputzak edukiko genituzke, CSi delakoa bezala.

Beraz beste era batetako lotura da.

Materia aztertuz, beste batzuren artean hauk aurkitu izan dira:

- hidrogeno lotura edo zubia
- van der Waals-en indarrak

Hidrogeno lotura

Molekula batzutan, zera ikusi izan da: hidrogeno atomo bat bi atomo desberdinetara lotuta egon daitekeela. Honelako portaera azaltzeko, bi lotura kobalente egin zezakeela pentsatu zen, baina mekanika kuantikoaren printzipioak aplikatuz hori ez zela posible ikusi zen.

Hidrogeno atomoak orbitale huts bakar batekin soilik lotura bakar bat forma dezake, eta hidrogeno bat beste atomo birekin lotzen bada, lotura ez den indarrez lotu behar da, lotura elektrostatikoa, adibidez.

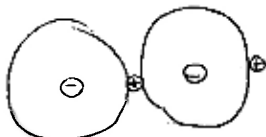
Hidrogenoa oso elektronegatibo den atomo batekin lotzen denean, kobalentea, berak duen elektroia beste atomora pasatuko da, parte batetan behintzat.



eta hidrogenoa ia bilutsik geratzen da. Hidrogeno nukleoak tamaina oso txikia du (protoia baita) eta goiko molekula bat ikustean honelako zerbait ikusiko genuke:



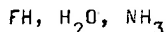
karga positibo horrek beste molekula bat erakar lezake, eta honela ikusiko genuke:



Baina hasierako hidrogenoak ez luke beste ioi negatiboek erakarriko zeharo estalita baitago. Beraz, kasu honetan kateak linealak dira, eta ez lotura ionikoeta bezala, espazialak (horregatik ez dira kristalak formatzen).

Normalki, hidrogenoarekin ikusten da eta fluoroarekin, oxigenoarekin, nitrogenoarekin eta kloroarekin.

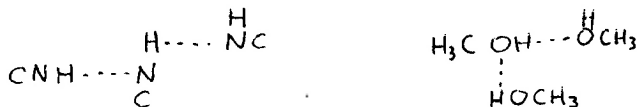
Adibideak:



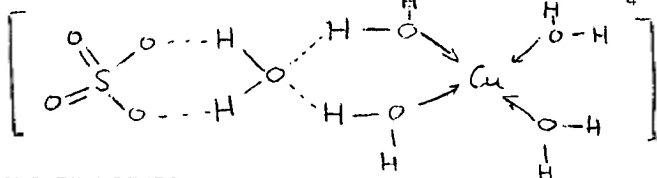
konposatu hauen propietateak konposatu kobalenteen propietate-etaz gain, kristaleen propietate batzu dituzte, espazioan ordenatu ta baitaude. Horrela, irakin puntuak altuak baitira.

Konposatu hidrogenatuen asosiazioak.

Gauza berbera CNH, azido batzu eta alkohol batzutan gertatzen da



Anioien solbatakuntza (kristaleak formatuz) : $CuSO_4 \cdot 5H_2O$



VAN DER WAALS-EN LOTURA

Azken lotura baino askoz ere ahulago den lotura honek ez du solido arruntik forma erazten. Soilik tenperatura oso baxutan agertzen dira kondentsazio batzu lotura honen kausaz.

Lotura honek ez dauka direkzioirik eta ez dauka ere limitetrik, eta solidoa formatzen denean molekulak bata bestearen gainean pilatzen dira, erortzen diren bezala.

Adibidez, gas nobleek, tenperatura baxutan, elkartu egiten dira inguruan daukan energia (beroa) van der Waals-en energia baino txikiago denean. Orduan atomoak elkartu egiten dira, eta solidoak edo likidoak formatzen.

Lotura honen arrazoiak

Lotura honen jatorria atomoen distribuzio elektronikoa da. Atomoek ez dute distribuzio elektronikoa homogeneoa (esferak ez dira zehazki esferak, espazioko direkzioak aldatuta daude...). Horrela elektroien distribuzioa pixka bat aldatuta dago eta hori nahiko da

dipolo ttikiak formatzeko eta tenperatura baxutan
namendu kondentsatuak formatzeko.

orde-

Lotura honek ez dauka direkziorik, ez-erregularitate espazialak
hazerean baitaude. Honelako lotura duten konposatuak ugari dira:
 N_2 , O_2 , Cl_2 , gas nobleak... eta generalean oso zailak diren kris-
talizatze konposatuetan.

9. GAIA

Gasen legeak. Gas ideialen ekuazio orokorra. Masa molekularrak determinatzeko aplikazioa. Gasen teoria kinetiko-molekularra. Gas errealak

Materiaren egoerak: mundu mikroskopikotik mundu makroskopikora

Materiaren propietateak: bolúmena, forma

Gasak: Gasen legeak

Boyle-Mariotte

Charles-Gay-Lussac

Gas ideialen ekuazio orokorra

Dalton-en legea

Masa molekularra

Legeak ---- Teoria

Teoria kinetiko-molekularra

Gas errealak

van der Waals-en ekuazioa

Orain arte ikusitako propietateak mundu mikroskopikoaz genekienaz eraiki ditugu: loturak, kristaleak... atomoen eta elektroien bidez, materia eraiki dugu. Gaina historikoki ez zen bide hau segitu, baizik eta materiaren propietateak aztertuz, egitura mikroskopikoa egin zen.

Materiaren estudioan beste bide honetatik materiaren propietate fisikoak ikusi ziren, eta besteren artean bolumena eta forma izen ziren estudiatuak. Honela, materia hiru multzotan klasifikatu egin zen:

gasak: ez forma ez bolumenik dutenak

likidoak: bolumena bai eta formarik ez dutenak

solidoak: forma eta bolumena dutenak.

Haa gaitezen, bada, gasekin.

Gasen propietateak

Gasek ez dute bolumenik, dauzkaten ontziena baizik. Hala ere, ba ba dute masa bat eta, beraz, pisu bat. Propietate honen arauera presioa definitzen da:

presioa: gas batek superfizie unitateko egiten duen indarra.

Unitatea atmosfera da: airearena, 0°C -tan eta 45° -tako latitudetan, itsas ertzean.

$$1 \text{ at} = 1,01325 \cdot 10^6 \text{ dina/cm}^2 = 1,03323 \text{ Kg/cm}^2 = 760 \text{ mm Hg}$$

Boyle-ren legea: gas baten pisu baten bolumen sikua, tenperatura konstantez, presioarekin inbertsuki aldatzen da.

$$V \text{ propor } \frac{1}{p} ; \quad V = k \cdot \frac{1}{p} \quad V \cdot p = k$$

Adibidez, 4,003 gr helio, 0°C -tan:

p (at)	V (l)	p . V (at.l)
1,0020	22,37	22,41
0,8067	27,78	22,41
0,6847	32,73	22,41
0,5387	41,61	22,41
0,3550	63,10	22,41
0,1937	115,65	22,41

Lege hau betetzen duten gasak perfektuak edo ideialak deitzen dira (hobe ideialak). Legea exaktuagoa da presio baxuetan.

Charles-Gay-Lussac-en legea.

Gas guztiak beroarekin dilatatzan dira era berdinean, eta, beraz, dentsitatea edo beste propietateak dilatatapenean ez dute zerikusirik.

Erlazioa matematikoki hau da:

$$V_t = V_{0g} (1 + \alpha t)$$

V_{0g} = Bolumena, zero gradutan

V_t = Bolumean, t temperaturatan.

α : dilatazio koefizientea = $\frac{1}{273,15} (^{\circ}\text{C})^{-1}$

t : temperatura, $^{\circ}\text{C}$ -tan

$$V_t = V_0 \left[1 + \frac{t}{273,15} \right] = V_0 \left[\frac{273,15 + t}{273,15} \right]$$

Eskala berri bat egin daiteke:

$$\begin{array}{ccc} 0^{\circ}\text{C} & \longrightarrow & 273,15^{\circ}\text{K} \\ -273,15^{\circ}\text{C} & \longrightarrow & 0^{\circ}\text{K} \end{array}$$

Ikusten denez, temperatura ezin daiteke $-273,15^{\circ}\text{C}$ -tik baxatu

$$V = V_0 \frac{T}{T_0}$$

$$\frac{V}{T} = \frac{V_0}{T_0} = k$$

$$\underline{V = k T}$$

Beraz, gas baten bolumena temperatura absolutuaren proportzioa da.

Bi legeok elkartuta:

$$V' \longrightarrow V \frac{p}{p'} \longrightarrow V \frac{p}{p'} \frac{T'}{T}$$

presio aldakuntza ; temperatura aldakuntza.

$$\frac{p V}{T} = \frac{p' V'}{T'} \quad \text{gasen legea}$$

$$n \cdot \frac{1 \text{ at} \cdot V (22,4 \text{ l/mole})}{273,15 \text{ K}} = n R$$

Dalton-en legea

Gas nahasketa batean, presio osoa gas bakoitzaren presioaren gehiketa da.

$$P = \sum_i p_i \quad i: \text{ gas bakoitza}$$

$$\text{eta} \quad p_i = P x_i \quad x_i: \text{ frakzio molarra delarik}$$

$$x_i = \frac{V_i}{V_{\text{osoa}}} = \frac{x_i}{\sum x_i}$$

Graham-en legea

Gasak difunditu egiten dira.

Difusio abiadurek erlazio hau betetzen dute

$$(\text{abiadura erlatiboa} \quad \frac{u_1}{u_2})$$

$$\frac{u_1}{u_2} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}}$$

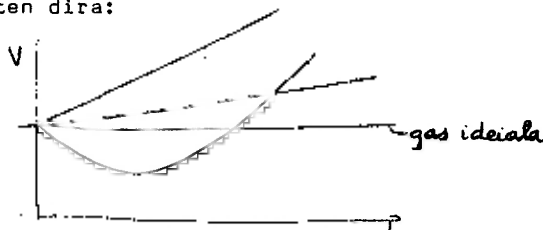
Gasen teoria kinetiko-molekularra

Gasen propietateak errealitatetik ateratakoak dira. Naturaren legeak dira. Lege hauk azaltzeko gasen teoria kinetiko-molekularra postulatatu zen. Postulatuak, puntuaz puntu hauk dira:

- 1.- Gas bat molekula numero oso handiz konposatuta dago.
- 2.- Molekulek bi moztetako higidurak dituzte:
monoatomikoek: soilik translaziozkoa
poliatomikoek: translazio, errotazio eta bibraziozkoak
- 3.- Gasen partikulen txokeek, ontzien ormen kontra, gasen presioa sortzen dute.
- 4.- Nahiz eta molekulak bolumen oso txikia ukan, elkarrekin to-
katzen dute. Txokeen arteko distantziak (batezbesteko
errekorrutu librea) baldintza normaletan oso txikia da,
eta presioa guttitzen denean, handituz doa.
- 5.- Txokeak (ormen aurka eta molekulen artean) eslastikoak dira.
- 6.- Beroa molekulen energia mekanikoa da. Batezbesteko energia ki-
netik a tenperatura absolutuaren arauetarako da, eta
zero da tenperatura zero denean
- 7.- Molekulak elkar erakartzen dira, indar erakartzaileek distantzia
egituraz eta posizioz dependitzen dutelarik.

GAS ERREALAK

Gasek ez dute Boyle-ren eta Charles-en legeak betetzen, legeok hur-
bilketa bat baizik ez biatira. Experimentalki, adibidez, konpresio
kurbak ikusten dira:



$$\text{Gas ideialen erlazioa} \quad p V = n R T$$

$$n = 1 \quad \text{denean:} \quad p V = R T$$

Erlazio hau era askotara aldatzen da, experimentalki, eta aurkitzen
diren datuak erreproduzitzeko beste erlazio ideialak aurkitu izan
dira; bat erabilienean, van der Waals-ena da.

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = R T$$

↑ mole bakoitzeko
↑ kobolumena
↑ barne presioa

Gasen propietateak: likidatzea

Gas bat likidatu egiten da indar erakartzaileak indar alderatzaileak baino handiago direnean. Indar erakartzaileak nagusitzeko zera behar da:

edo tenperatura jaitsi (energia kinetikoa guttitzel
 edo presioa igon (distantziak guttitzeko)
 edo biak

Tenperatura jaitsiz gasa befi likida daiteke, energia guttitzen baita, baina presioa handituz posible da, tenperatura jaisten ez bada, likidatzea ez gertatzea, zeren tenperaturaz lortutako energiak presioarekin ezin daiteke konpentsa, eta molekulak higitzen egongo dira, nahiz eta presioa handitu.

Muga bat dago; muga horri (presioz likida daitekeen tenperatura) tenperatura kritikoa deritzen, eta tenperatura horretan behar den presioa gasa likidatzeko, presio kritikoa

Adibidez, CO_2

Likidatzeko: tenperatura jaitsi: BAI

presioa handitu BAI eta EZ

Tenperatura batetan dago gasa. Molekulak higitzen ari dira. Presioa handitzen dugu, molekulak hurbildu egiten dira. Energia altua bada, hots, tenperatura handia bada, presio handiena egin arren, molekulak ez dira elkartuko. Energia txikia bada (tenperatura baxua bada), presioaren eraginez, molekulak elkartu egongo dira.

Tenperatura muga, gas honentzako, $31,1^{\circ}C$ -takoa da.; eta tenperatura honetan egin behar den presioa, 73 atm.

- PROBLEMAK -

- 1.- Gela batetako airean dagoen ur kantitatea determinatu, baldin bolumena $70,18 \text{ m}^3$ bada, hezetasun erlatiboa 70% bada, eta temperatura 23°C bada. Lurrunaren presioa, temperatura horretan $21,07 \text{ mm}$ -takoa da eta ur mole batek $18,016 \text{ gr}$ pisatzen ditu. Gas idealia dela kontsideratu. Erantzuna: $1010,9 \text{ gr}$ ur
- 2.- 48°C -tako temperaturatan, CO_2 -ren mole batek $0,880 \text{ l}$ betetzen ditu. Determinatu presioa A) gas ideal bezala B) van der Waals en gas bezala $a = 3,592 \text{ atm l}^2/\text{mole}^2$
 $b = 0,0427 \text{ l/mole}$
 Egiazki onartzen den presioa $26,41 \text{ atm}$ da.
 Erantzuna: A) $29,91 \text{ atm}$; v.d.W. $26,80 \text{ atm}$
- 3.- Amoniakoko 2 litro ditugu, 27°C -tan eta 1 atm -tan neurtuak. Tenperatura 300°C -tara igotzen da, eta presio berria 5 atm -takoa da. Baldintza berritan, analisis amoniakoa 80% disoziatuta dagoela jakin. Zein da bolumen finala? Erantzuna: $1,375 \text{ l}$
- 4.- 25°C -tan eta 755 mm -tan eta ur gainean, $500 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ batzen dira. Gasa lurrunez saturatuta dago. Zein da nitrogeno sakatuaren bolumena baldintza normaletan? $V = 0,441 \text{ l}$.
- 5.- Oxido nitrosozko 95 cm^3 -ko bolumen bat, 27°C -tan, merkurio gainean dagoen hodi graduatu batetan batzen da, merkurioaren nibela, hodi barnean, 60 mm altuago egonik kanpoarekiko. Barometroak 750 mm markatzen ditu. a) Baldintza normaletan determinatu bolumena. b) Masa berdina 40°C -tan zein bolumen beteke luke, baldin presio barometrikoa 745 mm bada eta merkurioaren nibela 25 mm baxuago bada barnean kanpoan baino?
 Erantzunak: a) $0,0785 \text{ l}$ b) $0,0888 \text{ l}$.
- 6.- N_2 , NO eta NO_2 direlakoetaz osaturiko nahaste bat nitrogeno oxidoen absorbaketa selektibo baten bidez analizatu zen. Hasierako bolumena $2,74 \text{ cm}^3$ izan zen. Urez tratatuta, (NO_2 absorbatu baitu) bolumena $2,02 \text{ cm}^3$ izan zen. FeSO_4 -zko disoluzio bate

7.-

8.-

9.-

10.-

11.-

tan agitatuz (NO absorbatzen baitu), ondorengo gasaren bolumena $0,25 \text{ cm}^3$ izan zen. Zein da gas bakoitzaren ehunekobestera, bolumenetan? Erantzuna: NO_2 : 26,3%; NO : 64,6%; N_2 : 9,1%.

7.- 40 cm^3 -tako CH_4 plus H_2 nahaste bat gas-kanpai batetan oxigenoa gehitzen zaio, bolumena 100 cm^3 -tara iritxi arte. Erreketa txispa batez sortzen da, eta formatzen den ura kondentsatuz, eta gas hondakina hasierako baldintzetara itzuliz, 34 cm^3 -tako bolumen bat geratzen da, oxigenoz eta anhidrido karbonikozko nahaste bat, halegia. Hasierako nahastearen konposaketa determinatu, eta hondar-gasarena ere. Erantzuna. Hasierako gasa: CH_4 : 30%, H_2 : 70%. Hondar-gasa: O_2 : 64,7%; CO_2 : 35,3%.

8.- Heptanoa, C_7H_{16} , toluenotan, C_7H_8 , transaldatzeko katalizatzaile bat ezagutzen da. Subproduktu gisan, hidrogenoa lortzen da. 75 gr tolueno formatu direnean, zer bolumen hidrogeno, baldintza normaletan neurtua, lortzen da? Erantzuna: 72,9 l.

9.- 50 gr aluminio azido sulfurikoz tratatzen dira, erreakzioa betetzeko baino 10% soberakin batekin. Erreakzioa hau da:



a) H_2SO_4 kontzentratu batetatik (dentsitatea 1,80 eta ddukia-
ren portzentaia 96,5% direlarik) zer bolumena hartu beharko da?

b) Zer bolumen hidrogeno lortuko da, uretan, 20°C -tan, eta
785 mm-tan? Lurrun saturatuaren presioa, 20°C -tan, 17,5 mm da.
Erantzunak: a) $172,4 \text{ cm}^3$. b) 66,2 l.

10.- 8 l Nitrogeno, 74 cm-tako presioan, eta 3 l oxigeno 76 cm-tako
presioan nahastatu egiten dira, gasak 14°C -tan daudelarik.
Nahastea egin ondoren, bolumena 10 l-tara konprimitzen da, eta
temperatura 0°C -tara jaisten da. Zein da presio berria?
Erantzuna: 780,0 mm.

11.- Hidrogeno kloruroaren dentsitatea determinatu a) baldintza nor-
maletan b) 836 mm-tan eta 37°C -tan c) Uretan bilduta, 836 mm-tan
eta 37°C -tan. Uraren baporearen presioa, 37°C -tan, 47 mm da.
Erantzunak: a) 1,63 b) 1,58 c) 1,49

- 12.- Nitrogeno duten bi ontzi ditugu, A eta B. A ontzia --50 litro-takoa--, 20°C-tan dago, eta 280 gr nitrogeno ditu. B ontzia --80 litro-takoa-- 40 atm-tan eta tenperatura berdinetatan. B ontzitik A ontzira nitrogenoa pasatzerakoan, A ontziak 25 atm-tako presioa lortzen du. Zein presio geratuko da B ontzian? Erantzuna: 28 atm.
- 13.- 6 litro-tako ontzi batetan 70 gr nitrogeno, 80 gramo oxigeno eta 3 gramo hidrogeno sartzen dira. Zein da nahasketaren presioa, tenperatura 27°C-takoa bada? Erantzuna: 26,65 atm.
- 14.- Oxigeno muestra bat, 486 cm^3 batetzen dituen 20°C-tan eta 790 mm-tan 80%-tan lurrunez saturatuta dago. Zer bolumen beteko du oxigeno sikuak 25°C-tan eta 800 mm-tan? Lurrunaren presioa, 20°C-tan, 17,5 mm. Erantzuna: 479,4 cm^3
- 15.- Aire bolumen bat, lurrunez 60%-tan saturatua, 50 l neurtzen ditu, 20°C-tan eta 790 mm-tan. Azido sulfurikotan burbuerazi egiten da, eta aire siku gisan, 25°C-tan eta 765 mm-tan batzen dira. Zein da airearen bolumen berria? Lurrunaren bapore presioa, 20°C-tan, 17,5 mm. Erantzuna: 51,8 l.
- 16.- 1 gr dioxido karbonoz eta 4 gr monoxido karbonoz osaturiko nahaste bat ontzi batetan dago, 17°C-tan eta 0,1 atm-tako presioan. a) kalkulatu bolumena. b) kalkulatu gas bakoitzaren presio partziala. Erantzunak: a) 39,38 l. b) $P_{\text{CO}_2} = 0,0137 \text{ at}$; $P_{\text{CO}} = 0,0863 \text{ at}$.
- 17.- 1000 l edukia duen tanke batetan 20°C-tan eta 1 atm-tan dagoen aire bat (hezetasun erlatiboa, 80%) 6 atm-tara konprimitzen da, tenperatura 25°C-tara heltzen delarik. Lurrunaren presioak, 20°C-tan eta 25°C-tan 17,5 eta 23,8 mm dira, errespektiboki. Lortzen den uraren bolumena despreziatuz, zein da lortzen den uraren pisua. Erantzuna: 59,4 gr.
- 18.- 0°C-tan, metilo kloruroaren dentsitatea, 0,5 atm-tan, 1,1401 gr/l da, eta 0,25 atm-tan 0,5666 gr/l. Metilo kloruroaren pisu molekularra determinatu. Erantzuna: 50,51.

19.-

20.-

21.-

19.- 80 l nitrogeno 60 l amoniakorekin nahastatzen dira, baldintza normaletan neurtuak, eta 20 l-tako ontzi batetara eramaten dira. Zein da nahastearen presioa eta gas bakoitzaren presioa ?
Erantzunak: presio totala: 7 atm. $P_{N_2} = 3 \text{ atm}$; $P_{NH_3} = 4 \text{ atm}$.

20.- Kare harri baten analisisa egiteko 2 gr hartzen dira eta kaltzina tzerakoan 500 cm^3 gas botatzen dute, 80°C -tan eta 750 mm-tan neurtuak. Zein da kare harri horren purutasuna ? Erantzuna: 65%.

21.- 100 l aire, 20°C -tan eta 1 atm-tan, eteretan burbuieratzen dira, Airean, eterez saturatuz, 20°C -tan eta 1 atm-tan ateratzen da. Kalkula a) Zenbat gramo eter ebaporatzen dira. b) nahastearen bolumen finala. c) Nahastea isotermikoki konprimitzen denean, 10 atm-taraino, zeinbat eter errekuiperatuko den. Eterearen bapore presioa, 20°C -tan, 422 mm. Etere likidoaren bolumena arbitratu. a) 384,8 gr b) 224,9 l c) 367,8 gr.

10. GAIA

Sistema likidoen propietateak. Bapore presioa. Baporatzea. Irakitzea.
Sistema solidoak. Egoera aldaketak. Faseen araua.

Gasen eta likidoen arteko propietate diferentzialak: presioa, densitatea, biskositatea, tentsio superfiziala.

Bapore presioa

Bapore presioa eta temperatura

Irakite puntua

Trouton-en araua

Gasak likidatzen: balore kritikoak

Likidoak solidatzen

Solidoak:

Sareak: molekularrak

koordinazio sareak

Egoera aldaketak: faseen araua.

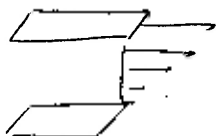
Materiaren egoerak estudiantzerakoan, gasen ondoren likidoak datoz, elkarrekin oso erlazionatuta baitaude. Erlazio horren kausaz, bi egoerok --likidoa eta gasa-- izen berdinarean pean jartzen dira: fluidoak

Hala ere, ez da hau antzak edo dessemejantzak estudiantzeko tokoa, baizik eta likidoak berak estudiantzeko tokia. Lehen eta behin, likidoen dentsitatea altua da, gasena baino 1000 aldiz handiagoa, gutti gora behera, eta dentsitatea likidoen eta solidoen artean berdintzua da.

Likidoen propietate karakteristikoak (biskositatea, tentsio superfiziala eta presioa)

Likidoen biskositatea

Fluidoetan molekulak beste molekulakiko higi daitezke, eta higadura horren kontra kohesio indarrak parte hartzen du: biskositatea.



Fenomenoa kuantitabiboki estudiantzeko, esperimentu hau prestatzen da:

Bi geruza, bat fixu, bestea higikor, u abiadurarekin, geruzen arteko distantzia d , geruza baten superfiziea A ; xafla higikorra higitzeko indar bat egin behar da:

$$F = \eta \frac{u}{d} A \quad \eta \text{ biskositate koefizientea}$$

$$\eta = \frac{F \cdot d}{u \cdot A} \quad \frac{\text{dinak} \cdot \text{cm}}{\text{cm/sg. cm}^2} \quad (\text{poise})$$

Biskositatea tenperaturarekin aldatzen da:

$$\eta = f(T) \quad \left[\begin{array}{ll} \text{likidoetan} & \eta \downarrow \quad T \uparrow \\ \text{gasetan} & \eta \uparrow \quad T \uparrow \end{array} \right]$$

Tentsio superfiziala

Likido molekulabatek, kohesio indarren kausaz, beste molekuletara

erakarra da, eta molekula hori likido barnean daudenekin ekilibrioan dago. Baina superfizietan dagoenean, soilik indarren parte bat geratzen da, eta superfizietan konpentsatu gabeko indarrak geratzen dira. Fenomeno honi tentsio superfiziala deritzen.

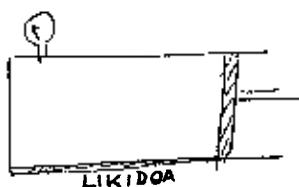
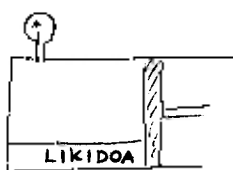
Tentsio superfizialaren kausaz, likidoek superfizie minimoa hartzea jotzen dute, eta likido baten superfizie handitu nahi dugu, lan bat egin behar dugu:

$$\text{tentsioa} = \frac{\text{lan}}{\text{super.}} \quad (\text{erg/cm}^2)$$

Tentsio superfiziala oso aldakorra da likidoetan dauden substantzien arauera.

Bapore presioa

likido batek, ontzi hertsitan batetean jartzean, ez du bolumen osoa bete, baizik eta parte bat. Beste partean, bapore bat agertzen da. Temperatura bakoitzean, baporearen presioa berdina da, eta ez du inolarik baporearen bolumenak.



Arrazoiak zera dira: likido parte bat baporatu egiten da, presio berdina mantentzeko. Presio horri saturatze presio baporea deritzen.

Likidoen portaera honen interpretazioa.

Ikuspuntu kinetiko batetatik, likidoa osatzen duten partikulak ez dira elkar ez-dependienteak, baizik eta indar erakarle batzuz dituzte, eta likidoa ez da ihes eginik eskapatzen. Baina temperatura batetan partikulak energia bat dute, eta honek zera esan nahi du:

partikulek batezbeste energia hori dutela, molekula batzuk energia hori baino gehiago, eta beste batzuk guttiago. Energia gehiago dutenak kohesio energiak apurtzeko adina dute eta gas eran ihes egiten dute likidotik, bapore forman. Temperatura batetan kohesio energia gainditzeko adina partikula kopurua berdina izango da, eta, beraz, temperatura horretan ihes egiten duten partikulak beti berdinak izango dira, presioa berdina izanik.

Baina baporearen presioa handitzen denean, baporearen molekulak higitu egiten dira, eta likidoaren superfiziera jo egiten dute, eta horrela, bapore soberakina berriz ere likidatu egiten da, ekilibrio bat sortuz.

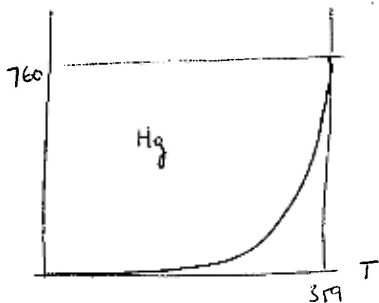
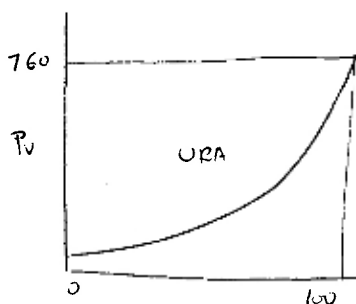
Beraz,

$$\text{bapore presioa} = f(\text{temperatura})$$

ez superfiziearen arearen arearen dependentzia

Temperatura eta bapore presioa

Orain f funtzioa estudia dezagun. Horretarako, hoberena, temperatura askotan bapore presioa neurtzea da, eta lortzen den errepresentazioa estudiatu. Experimentalki, zera ikusten da:



Likido bakoitzak bere kurba berezia du, kohesio indarrak karakteristikoak baitira. Kurbak matematikoki espresatu daitezke, ekuazioa hau delarik:

$$\log p = - \frac{A}{T} + B$$

Erlazio honek likido gehienetarako balio du.

p : bapore presioa, (unitateak eman behar dira)

T : temperatura, Kelvin gradutan neurtua.

A, B : likido bakoitzaren konstante karakteristikoak

$$A = \frac{L}{R} \quad (\text{baporatze bero molarra})$$

$$(\text{gasen konstantea, } 1,987 \text{ cal/mole } ^\circ\text{K})$$

Baporizatze bero molarra zera da: likido bat irakite tenperaturan, bapore erara pasatzeko behar den beroa, moleko.

Likido normaletan, baporizatze bero molarra bapore eratan pasarako erabiltzen da baina batzutan ez da horrela, zeren likido normalen kohesio indarrei beste eragin berezi batzu gehi dakizkieke, bapore erara pasatzeko energia handituz. Honelako likidoak likido asoziatuak deitzen dira, eta, adibidez, ura, hidrogeno fluoruroa, amoniakoa eta abar jar daitezke, hots, hidrogeno lotura dituzten likidoak.

Nola jakin likido bat asoziatuta dagoen ala normala den ?

Trouton-en arauaren bidez.

Likido baten baporizatze beroa zati irakite puntua, kelvin gradutan, konstante bat da, eta konstante honen balora $21 \text{ cal.mole/grad } ^\circ\text{K}$.

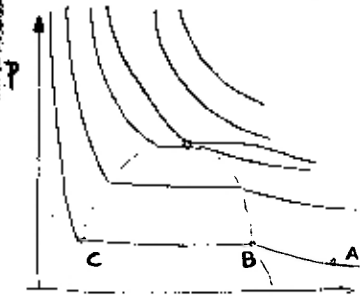
Likido asoziatuentzat, konstante hori $\frac{L}{T} > 21$ da.

Adibidez urarentzat, 26; metanolentzat, 24,9...).

Gasak likidatzen

Gasak ikusi genituenean, temperatura kritiko bat eta presio kritiko bat daudela esan genuen. Ikus dezagun hau hobe.

Gas ideal bat, temperatura konstantez, Boyle-ren legea betetzen du: $p \cdot V = k$. Baina temperatura jaisterakoan, parabola hori okertu



egiten da, eta temperatura bakoitzetarako irudian agertzen diren kurbak agertzen dira.

Gas bat A-n dugu, temperatura berdinean presioa altxatu egiten da eta tramo batetan Boyle-ren legea segitzen du, B-raino.

B-n, baporean likido tantak agertzen dira, eta, nahiz eta bolumena guttitu, presioak berdina dirau. Fenomenoa horrela segitzen da, bapore guztia zehar likidatu arte, C-n. Hor baporerik ez dago, tenperatura horretan, dena likido da. Orain, nahiz eta presioa asko altxatu, bolumena oso gutti aldatzen da, likidoen konpresio koefiziente oso txikia baita.

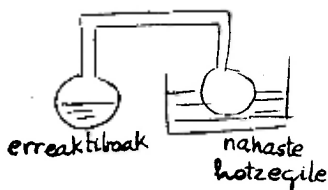
Prozesu berdina beste tenperatura batetan eginik, beste kurba bat emango digu, baina tenperatura altuagotan, likido-bapore nahasketaren bolumen tarte txikiagotan egongo da.

Azkenean, puntu kritiko batetara helduko gara: likidoa eta baporea soilik puntu batetan elkarrekin daude: Puntu kritikoa. Puntu honetatik gora ezin daiteke gas, presio hutsez, likidatu: tenperatura baxatu egin behar da.

Gasak likidatzeko metodoak

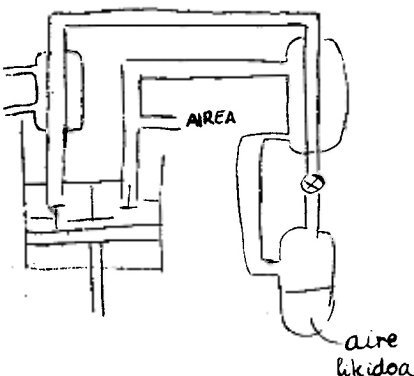
Edozein prozesu praktikara eramaterakoan, beti desbesdintasun bat egin beharko da: laborategian eta industrian

1.- Laborategian.

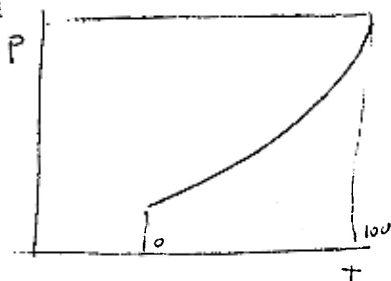


Gasa fabrikatu egiten da kimikoki. Baporea hedatu egiten da, eta hoztu egiten beste toki batetan.

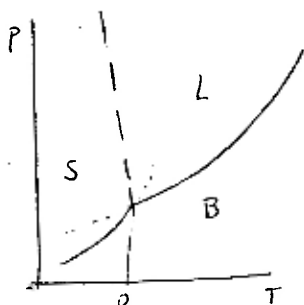
2.- Industrian.



Prozesua luzeagoa da. Gasa konprimitu, hoztu, hedatu, berriz konprimitu, berriz hoztu, berriz hedatu... likidatu arte. Expansio bakoitzean, gasa hoztu egiten da.

Likidoak solidatzen

Likido baten bapore presioak temperaturaz dependitzen du, baina likidoa berotu batik hoztu egiten badugu, likidoa solidatzen hasten da, eta likidoa geratzen den artean temperatura berdina da. Solidoek ere bere bapore presioa dute, likidoenen gisan azal daitekeena.



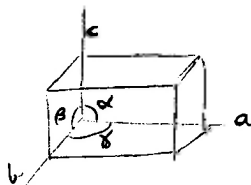
Fusio puntuak presioz dependitzen du, eta dependentzia horu puntuzko lineak ematen du.

0 puntu hirukoitza daitzen da.

urarentzat puntu hau, $0,0075^{\circ}\text{C}$ -tan eta $4,58 \text{ mm}$ -tan dago.

Solido egoera edo egoera kristalinoa

Materiaren egoera honetan, partikulakez daude, gasetan bezala, desordenaturik, baizik eta egitura espazial bat osatzen dute, eta egitua hori errepikatu egiten da espazioan. Egitura espazial hori, zelula unitatez definitzen da, zeinek sei parametro dituen:



3 luzera: a , b , c

3 angulu: α , β , γ

Kristalearen bertizeak edo erpinak atomoetaz okupatuta daude.

Sareak

Zelulak espazioan ez dira edonolakoak, eta kristalografian ikusi izan duzuenetz, 7 sistema kristalino, 32 talde espazialak, eta 230 simetria klaseak daude. Guk sareak beste era batetara klasifikatuko

- sare molekularrak edo kristale molekularrak
- koordinazio sareak

Sare molekularrak

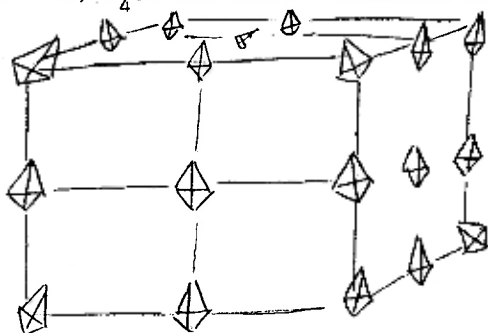
Honelako kristaleetan, kristalearen nuduak, molekula osoez daude osoatuta, eta sarea formatzen duten indarrek van der Waals-en indarrak dira.

Honek indarrak ahulak dira, eta beraz kristaleak ere oso ahulak izango dira:

fusio puntu baxua

bapore presio altua

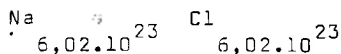
Honelako sareak konposatu organikoetan ikusten dira asko, gas nobleetan eta adibidez, I_4 Sn delakoaren molekula honela kristaltzen dira:



Sare molekularrak oso hauskorrak dira, eta ondorio gisan, molekula osoak ateratzen dira, likidotan edo gasetan dauden bezala.

Koordinazio sareak

Honelako sareetan ezin daitezke talde diskretuak bereiz, kristale osoa molekula bakar bat delarik. Horrela, 58,44 gr-tako NaCl-zko kristale baten formula hau da:



eta ezin daitezke esan NaCl-ren pisu molekularra 58,44 dela.

Habe da pisu formula esatea.

Honelako sareetan, askotan, erregularitasuna aurkitu beharrean, hutsuneak aurkitzen dira. Aidibidez, oxidoen eta sulfuruen kasuan, trantsizio metaleetan batez ere, formula aldatu egin behar izaten dira.

Adibidez, FeS delakoa, normalki FeS_1 -- $\text{FeS}_{1,14}$ tartean egoten ohi da, az sufre gehiago dagoelako, baizik eta burdina atomoak egon behar diren tokietan hutsuneak daudelako. Erlazioa honela idaztea komeni izaten da: FeS -- $\text{Fe}_{0,88}\text{S}$.

Beste batzutan, formulari teorikoki agertu behar dena ere ez da agertzen. Adibidez, FeO maximoan $\text{Fe}_{0,945}\text{O}$ gisan agertzen da.

Honela semikonduktibitatearen fenomenoak azal daitezke.

Nola kristalean dakokion baino 0^{-2} gehiago dagoenez, kristalearen neutrotasuna mantentzeko, Fe^{+2} batzu Fe^{+3} -ra pasatzen dira, baina aleatorioki, eta honekin batera elektroien higidura bat sortzen da: konduktibitatea.

Koordinazio sareak hiru eratakoak izan daitezke:

tridimentsionalak: espazioan (diamantea)

bidimentsionalak: geruzatan (grafitoa)

linealak, kateak edo monodimentsionalak.

Solidoen bapore presioa

Solidoek, likidoen gisa, bapore bresio bat dute, eta tenperatura batetan, ekilibrio bat dago, likidoekin gertatzen den bezala. Honen kausaz, solidoen usaina nabari da (naftalina, iodo...)

Egoera bitreoa

Itxuraz solidoz baina beste propietate askotan nahasteak bezala konportatzen diren substantziak dira bitreokak

- ez dago ordenamendu espazialik
- distantziak ez dira konstanteak
- irakin edo fusio puntuak ez dira konstanteak

Adibidez, bidrioak, makrokolekulak

Egoera aldaketakLegeak

- 1.- Substantzia guztiek egoera aldaketa temperatura konstantea dute presio berdinarean pean.
- 2.- Egoera aldatzen den bitartean, temperatura ez da aldatzen.
- 3.- Aldaketa temperatura lortu ondoren, aldaketa egiteko behar den energia substantzia bakoitzaren karakteristikoa da (egoera aldakuntzaren bero latentea).

Faseen araua.

Ekilibrioan dauden sistema heterogeneotan, Gibbs-ek emaniko lege hau betetzen da:

Ekilibrioan dagoen edozein sistematan,

$$\text{faseen numeroa} + \text{askatasun graduak} = \text{konponentak} + 2$$

Faseen numeroa: ekilibrioan dauden faseak

askatasun graduak: alda daitezkeen baldintzak, ekilibrioa mantenduz.

konponenteak: ekilibrioan parte hartzen duten konponenteak.

Adidibeak.

Sistema ura + izotza + lurruna, 0°C-tan eta 4,58 mm-tan (puntu birukoitza). Ekilibrioan

faseen numeroa 3

askatasun graduak A

konponenteak 1 (ura)

$$3 + A = 1 + 2 \quad A = 0$$

Ezin daiteke ezer aldatu, puntua fixua da.

Sistema: ura 25°C-tan eta lurruna 23,8 mm-tan.

$$2 \div A = 1 \div 2$$

$$A = 1$$

Askatasun gradu bat dago.

Temperatura dalda dezakegu, baina ekilibrioa mantentzeko, presioa halaberrez aldatuko da.

Egiteko

10 gr alkohol 20°C-tan baporetan transformatzeko, zenbat bero beharko da ?

$$C_{lik} = 0,535 \text{ cal/gramo gradu}$$

$$L = 204 \text{ cal/gramo}$$

Irakin puntua 79 °C.

11. GAIA

Sistema dispertsuak. Disoluzioak. Solubilitatea. Disoluzioen kontzentrazioaren expresabideak. Propietate koligatiboak. Raoult-en legeak. Dispertsio koloidalak.

Sistema dispersuak

Definizioak nahastea

Disoluzioak

Koloidak

Suspentsioak

Disoluzioak

Disoluzio erak (gas-gas, gas-likido....)

Disoluzioekin erlazionaturiko definizioak

Kontzentrazioa azaltzeko erak

Disoluzio bat egiteko era praktikoa

Disoluzio prozesua natura semejantea
disoluzio beroa

Disoluzio legeak a) gasak likidoetan: Henry-ren legea
b) likidoak likidoetan: solubilitatea
erreparto koefiziente
c) solidoak likidoetan

Disoluzio gainsaturatuak

Propietate koligatiboak

- a) Disoluzio molekularrak
 - likidoak likidoetan (Raoult-)
 - i) disoluzio ideialak: distilazioa
bapore presioak
 - ii) disoluzio ez-ideialak
 - irakin eta izozte puntuak
 - i) irakin puntua
 - ii) izozte puntua
 - iii) masa molekularrak determinatzeko aplik.
 - presio osmotikoa

b) Elektrolitoen disoluzioak

Disoziazio koefizientea

K0loideak

Si

ko

ge

ma

ar

ma

ts

le

de

Ad

hi

ko

al

ur

me

ha

ga

Ur

Na

I.

2.- Koloideak

Partikulen tamaina 10^{-7} cm — 10^{-5} cm tartean dago
(10^{-6} cm — 10^{-4} cm)

Ezaugarriak: Partikulak ultramikroskopoz ikusten dira.

Txarto iragazten dira

Partikulak ez dira sedimentatzen edo oso
gaizki

Adibidez, proteina asko, makromolekulak...

Ultramikroskopoa Tyndall efektuaz baliatzen den mikroskopoa da.

Tyndall efektua: disoluzio koloidal batetatik argia pasa
erazterakoan, partikulek argia dispersatu egiten
dute, eta argi hori perpendikularki ikus daiteke.

Partikulak argi puntu higikorrek bezala ikusten dira,
beti higitzen ari dira: higidruek brownarra.

Higidura honen arrazoiak zera da: disoluzioan dauden partikulek bi fenomeno dituzte:

* pisua

* elkarrekin eta disolbentearekin txokeak

Elkarrakzio honen ondorioz, partikulak beti higitzen ari
dira.

3.- Egiazko disoluzioak

Partikulen tamaina 10^{-7} cm (= $10 \text{ \AA}$) da
(10^{-6} cm = $100 \text{ \AA}$)

Ezaugarriak: iragaziz ezin dira bereiztu
hauk dira gehienestudiatuak.

II.- Nahastean dauden konponenteen numeroaren arauera1.- Binariak

Dispersua substantzia bat da: solutua

Dispersaile substantzia bat da: disolbatzailea

Nahaste binariak era askotakoak dira, eta materiaren egokien arauera, ikus goiko adibideak.

Dena dela, garrantzitsuenak

<u>solutu</u>	<u>disolbatzaile</u>
G	L
L	L
S	L

dira, hots, disoluzio likidoak.

Disoluzio gaseosoak Dalton-en arauera ikusi genituen, eta ez ditugu gehiago aipatuko. ($P = \sum p_i$)

Disoluzio solidoak

Guttiago ikusten dira, eta disoluzio likidoetan esaten dena beraiei aplika dakieke, propietate mekanikoak izan ezik

2.- Ternariak

disolbatzaile bat eta bi solutu daudenean edo
disolbatzaile bi eta bat solutu daudenean,

3.- Koaternariak

....

Disoluzioekin erlazionaturik dauden definizioak

Aurretik ikusiak, baina hemen aplikatuko direnak:

Kontzentrazioa Solutu eta disolbatzaileraren arteko erlazioa

Diluitua Solutu kantitate erlatibo txikia duen disoluzioa

Kontzentratua Solutu kantitate erlatibo handia duen disoluzioa

Saturatua Solutu gehiago ametitzen ez duen disoluzioa

Solubilitate Solutu baten solubilitatea disolbatzaile batetan, disoluzio saturatu batetan solutu horren kontzentrazioa da.

Elektrolito Disoluziotan era ionikotan dagoen, guztiz edo parte batetan, solutua.

Elektrolito ahula Gutti disoziatzen dena

Elektrolito sendoa Asko disoziatzen dena

Disoziazio gradua Solutuaren disoziazioaren ehunekobeste edo bateko beste

Ez-elektrolitoa Disoluziotan era molekular batetan dagoen solutua

Kontzentrazioa azaltzeko erak

- Ehunekobeste masan : 100 gr disoluziotan dauden solutu gramoak
- Frakzio molarra: Konponente bate mole kopurua zati mole kopuru osoa.
- Ehunekobeste bolumenetan : 100 cm^3 disoluziotan dagoen solutu masa.
- Gramo litroko : 1 litro disoluziotan dagoen solutu masa, gramotak
- Molaritate : Solutu mole kopurua disoluzioko litroko
- Formalitate: Solutu pisu-formulen kopurua, disoluzioko litroko
Hau erabiltzen da molekula kontzeptua ezin denean erabili, hala nola NaCl delakoan. Substantzia ionikoetan kristale osoa molekula bat da, eta molea ezin daiteke definitu, substantzia kobalenteetan bezala.
- Molalitatea : Kontzentrazio gehienek bolumenetaz mintzatzen dira, baina bolumena temperaturaz aldatzen da eta tenperaturarekiko aldatzen ez den kontzentrazio era bat eman behar da, molalitatea, beraz, solutu baten moleak dira disolbente kilo batetan.
- Normalitatea: Solutu baten ekibalenteak disoluzio litroko.
- Ekibalentea : Substantzia baten ekibalente bat 8,000 gr O_2 -rekin edo 1,008 gr H_2 -rekin erreakzionatzen duen kantitatea da, eta berdin PISU MOLEKULAR / BALENTZIA da. Hala ere, kontzeptu hau oso eztabaidatua da, eta liburu batzutan era batetara eta beste batzutan beste era batetara dator, autoreek ados ez datozelarik.

- Hala ere, beharrezko bazenukete, arau hauk erabil
- . azidoetan, balentzia: galtzen diren H^+
 - . basetan, balentzia: galtzen diren OH^-
 - . gatzetan, ionizatuta daudenean, balentzia:
 - anioiaren balentzia bider anioien kopurua
 - . oxidazio errdukzioetan, balentzia: galtzen edo irabazten diren elektroien kopurua
- Kimikari guztiek ados ez daudenez, gaur egunean kontzeptu hau baztertzeraz doa

Disoluzioak prestatzeko erak

Solutaren eta disolbatzailearen pisuak ezagutzen direnean, bide hau da:

- 1.- Matraze aforatua presta.
- 2a.- Solutua disolbatzaile pixka batetan disolba eta matrizean sar
- 2b.- Solutua matrizean sar eta disolba
- 3.- Disolbatzailez enrasa.

Disoluzio prozesua

Disoluzioak prozesu bereziak daramatza disolbatzailearen eta solutuaren arauera, hala ere, ba dago pare bat karakteristika denentzat berdina.

1.- Disolbatzailearen natura

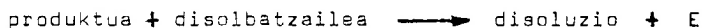
"Antzekoak antzekoa disolbatzen du" Esaera honetaz adierazten da lehen karakteristika orokorra. Behar bada, eta zehazkiago mintzatzeko, hobe litzateke "polarrak polarra disolbatzen du" eta "ez-polarrak ez-polarra disolbatzen du" esatea.

Fenomeno hau azaltzeko solutuaren eta disolbatzailearen eredu molekularretara jo behar dugu; horrela, egitura molekularra antzekoa duten molekulak bere gisakoekin elkarrazkionatuko dute, eta disoluzioaren prozesua erraztuko dute. Egitura molekularra desberdina denean, ez dago elkarrazkiorik eta fase dispersurik ez da formatuko.

2.- Disoluzio beroa

Edozein fenomeno fisiko gertatzeko, energia balantzea fabora-

blea izan behar da, hots, hasierako produktuen energia produktuen energia baino altuago izan behar da, bestela ez da fenomenorik gertatuko.



Energia > 0 denean, prozesua espontaneoa da, eta produktua disolbatu egingo da.

Energia < 0 denean, produktua disolbatzeko sistemari energia bat eman behar diogu.

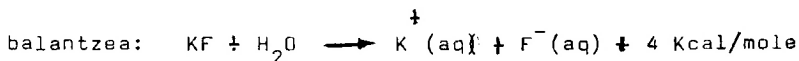
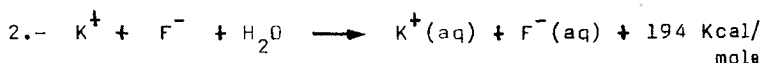
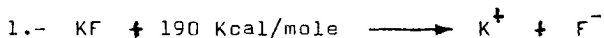
Produktu asko solubleak izateko behar den energia, nondik dator? Har dezagun kasu konkretu bat: kristale bat, lotura ionikoz osotua; kristaleak energia asko du, baina uretan disolbatu egiten da. Nondik dator kristalea apurtzeko adinako energia?

Hau azaltzeko, disoluzio prozesua bi pausotan gertatzen dela suposatzen dugu:

1.- Solidoa partikuletan banatzen da

2.- Partikulak solbatatu egiten dira.

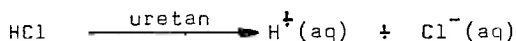
Demagun, adibidez, KF-zko kristale bat. Uretan disolbatzerakoan, prozesua hau da:



Hemen ikusten denez, disolbatzailearen eta solutuaren naturaren eragina oso handia da. Solbatapena gertatzeko, erakarpen bat agertu behar da molekulen artean. Molekulak desberdinak badira, ez dira elkartuko eta ez da solbataziorik gertatuko ez solbatazio energiarik askatuko.

KF-ren kasuarekin segituz, KF-a NH_3 -tan ez da hain solublea, eta ez da solublea bentzenotan ez eta gasolinatan (ez baitira polarrak).

Solbatazio energiak ez ditu soilik konposatu ionikoak apurtzen, konposatu kobalente batzu ere apurtu egiten ditu, hala nola HCl:



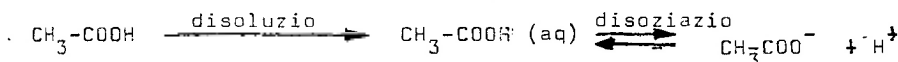
Apurtzen diren konposatuak, elektrolitoak dira, hots, ur disoluziotan loi solbatatu (hidratatu) gisan agertzen direnak.

Elektrolitoak bi eratakoak izan daitezke.

Elektrolito ahulak

Uso gutti disoziatzen direnak

Adibidez:



Elektrolito sendoak

Asko disoziatzen direnak dira

gatzak (denak) disoziatu egiten dira:



disoluzioen legeak

Lege orokorretaz gain, beste lege partikular batzu ere ba dau-
de. Ikus ditzagun garrantzitsuenak disoluzio moeta bakoitzetan.

a) Gasak likidoetan

- 1.- Generalki, gasen solubilitatea gutti egiten da temperatu-
ra igoten denean.

Aplikapenak:

likido bat desgasifikatzeko, irakin nahiko ohi da

Ur hotzek oxigeno guttiago dute ur beroek baino

- 2.- Gas bat likido batetan disolbatzerakoan, gasaren solubili-
tatea gasaren presioaren arauarakoa da (Henry-ren legea)

$$\text{kontzentrazioa} = k \cdot \text{presioa}$$

Normalki, gasen solubilitatea solubilitate koefizienteaz
expresaten da. Koefiziente hau disolbatzaile batetan di-

solbatzen den gas kantitatea da, gasaren presioa 1 atm denean. Ikusten denez, gasaren solubilitatea ematen denean tenperatura eta presioa eman behar dira.

Adibide bat: gaseosa.

irekitzen denean, presioa gutxitu egiten da, eta gasak ihes egiten du.

b) likidoak likidoetan

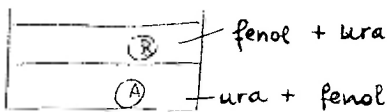
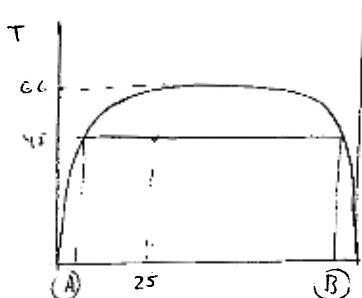
Honelako disoluzioak era askotakoak dira

- 1.- Zeharo nahasgarriak : ura - etanol
- 2.- Partzialki nahasgarriak: ura - etere
- 3.- Zeharo ez-nahasgarriak : ura bentzeo

- 1.- Askotan ezin daiteke esan zein den disolbatzailea eta zein solutua. Normalki likidoak oso antzekoak dira.
- 2.- Partzialki nahasgarriak direnean likidoak tenperaturaren garrantzia handia da. Batzutan, tenperatura solubilitatea gutxitu egiten du, bestetan handitu,, eta posible da, tenperatura batzutan, bi likido ez-nahasgarriak izatea eta beste tenperatura batzutan bai. Beraz, honelako nahasketan beharrezko da tenperatura adieraztea. Adibidez, fenol-ura nahastea tenperatura baxuetan ia ez-nahasgarriak

dira, tenperatura erdian partzialki nahasgarriak dira, eta tenperatura altuetan zeharo nahasgarriak dira.

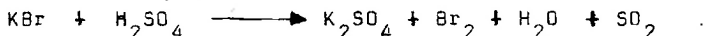
25% -teko nahaste bat, 45°C-tan ez da egonkorra. Zer gertatzen zaio ? Bi fasetan bereizten dela, B eta A konposizioak, dentsitatearen arau era banatuak



3. Zeharo ez-nahasgarriak, hala nola olioak-ura,



Honelako nahasteak oso interesgarriak dira disoluziotan dauden produktu batzu lortzeko. Adibidez, erreakzio kimiko batetan bromo lortzen da:



uretan egiten bada erreakzioa bromo parte bat uretan geratuko da, partzialki solublea baita. Errekuperatzeko, S_2C -z (karbono disulfuroz) tratatzen da, eta honek bromoa oso ondo disolbatzen du, eta uretatik atera. Honela uretan dauden zikinkeriak ez ditu ukitzen, eta soilik bromoa lortzen da.

Ateratzen den kuantitatea jakiteko, lege bat dago, istribuzioaren edo errepartoaren legea. Lege honek zer dio: solutu bat bi disolbatzailetan disolbatzen denean, disolbatzaile bietan banatzen da, kontzentrazioen erlazioa konstante delarik, eta solubilitateen erlazioaren berdina delarik.

Kasu honetan:

$$\frac{c_I}{c_{II}} = \frac{S_I}{S_{II}} = K = 76,4$$

II	$H_2O + Br_2$
I	$S_2C + Br_2$

kontzent solubil

Bromoa S_2C -tan uretan baino 76,4 aldiz solubleagoa da.

Galdera

Zer da hobe, bromoa errekuperatzeko: disoluzioa S_2C kuantitate batekin tratatu, prozesu bakar batetan ala kuantitate txikiagoekin zenbait prozesutan, nahiz eta S_2C kuantitatea berdina izan bukaeran? Egizue aproba

1 litro ur + 20 gr Br_2

nola errekuperatzen da gehiago

- 50 cm^3 S_2C -rekin behin tratatuz
- bi aldiz, bakoitzean 25 cm^3 -rekin tratatuz
- bost aldiz, bakoitzean 10 cm^3 -rekin tratatuz

Disoluzio ez-nahasgarriak oso garrantzitsuak dira ekologian ere; adibidez, DDT-a, ez da uretan disolbatzen baina bai grasetan. Intsektu-hiltzaile hau alorretan botatuz uretara doa, non ez baita disolbatzen baina bai garraiatzen. Uretako landareen eta animailen grasetan disolbatu egiten da, eta, oso egonkorra denez, kontzentratu egiten da, gaisotasunak sortuz, bai arrainetan eta bain arrain jaleetan ere.

c) Solidoak Likidoetan

Substantzia ez-organikoekin disolbatzaile erabilienean ura da Berarekiko disoluzioak honela klasifikatzen dira:

solubleak >1 gr 100 ml-tan disolbatzen denean.

solugaitzak 0,1 - 1 gr 100 ml-tan disolbatzen denean

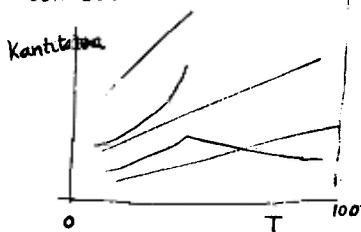
ez-solubleak $< 0,1$ gr disolbatzen denean.

Solubilitatea fenomeno dinamiko bat da, eta fenomeno hori errazterakoan disoluzioan parte hartzen duten faktoreak ikusiko ditugu:

- . zatikateza
- . irabiatzea, agitatzea
- . temperatura

lehendabiziko biek ez dute parte hartzen disolbaturiko kantidadean, baina bai disolbatzeko abiaduran.

Temperaturarekiko dependentzia solubilitate kurbetaz adierazten da:



kurbak era guztietakoak daude asko igoten dira: KNO_3 ...

gutti igoten dira: NaCl

baxatu egiten dira Na_2SO_4 (oso arraroa)

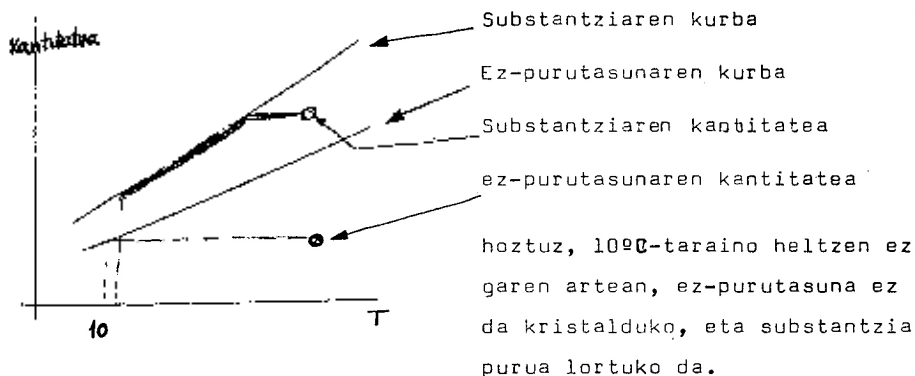
Kurbak lineak dira gehienetan, eta batzutan kurbak. Diskontinuitateak ere agertzen dira, gatzak konposizioz aldatzen direnean (hidratuek temperaturarekin ur molekulak galtzen dituzte).

Kristalizapena

Disoluzioek ura galtzen dutenean solutuaren kontzentrazioa igon egiten da, eta saturapenera hel daiteke. Ur gehiago galduz, solutua prezipitatu egiten hasten da, kristaleak formatuz. Gauza berdina tenperatura baxatuz egin daiteke, solutuaren kontzentrazioa tenperaturarekiko oso aldakorra denean.

Fenomeno hau substantzien arteko bereizkak egiteko erabil daiteke: kristalketa frakzionatua.

Prozesu batetan produktu bat eta ez-purutasun bat ematen da, kristalduz, produktua solidatu egiten da normalki, baina ez-purutasuna ez, kontzentrazio ttikitari gago eta. Grafikoki:



Disoluzio gainsaturatuak

Kristalizapena erraza ez denean (disoluzioa oso biskosoa denean adibidez), zera gerta daiteke, disoluziotan dauden partikulak kristaleak formatu behar arren, ezin direra kristalearen tokira heldu, eta disoluzioa gainsaturatua geratzen dela.

Fenomeno hau gainditzeko, zera egiten da:

- irabiatzea (agitatzea)
- kristaleak erein

Horrela disoluziotan dauden partikulak toki bat aurkituko dute.

Propietate kolibatiboak

Disoluzioetan dauden partikulen kopuruetaz dependitzen dutenak dira.

- 1.- Bapore presioaren aldakuntza
- 2.- fusio puntuaren aldakuntza
- 3.- irakin puntuaren aldakuntza
- 4.- presio osmotikoa

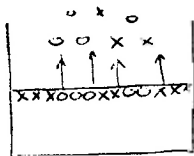
Propietate hauk oso garrantzizkoak dira, likido-likido eta likido-solido disoluzioetan baina ez likido-gasetan, gasak oso gutti disolbatzen baitira.

- 1.- Bapore presioaren aldakuntza

- a) Likidoak likidotan

Suposatzen dugu: nahastea osoa dela.

Nahaste hauk bapore presio bat dute, eta bapore presio horrean bai disolbatzaileak bai solutuak parte hartuko dute



Baporea likidoarekin ekuilibrioan egongo da, eta baporearen konposizioa likidoaren konposizioaren funtzioan egongo da. Funtzio hau Raoult-en legeaz adierazten da:

$$P = A x_o + B x_s$$

P : baporearen presio osoa

A, B : konstanteak

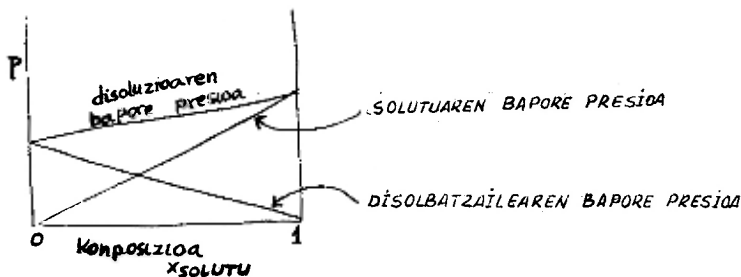
x_o : disolbatzailearen frakzio molarra

x_s : solutuaren frakzio molarra.

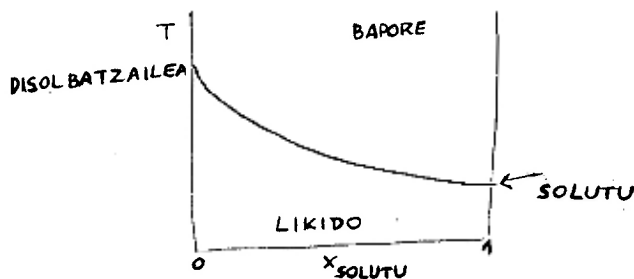
$A = p_o^0$: disolbatzailearen bapore presioa, tenperatura horretan

$B = p_s^0$: solutuaren bapore presioa, tenperatura horretan

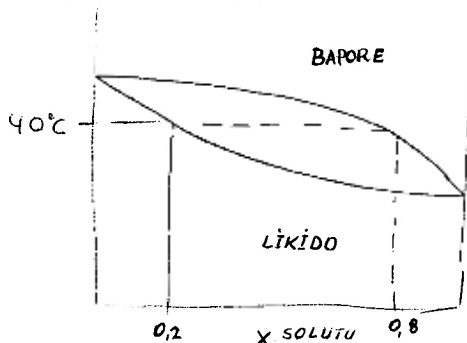
Grafikoki, eta tenperatura batetan



Ikusten denez, solutuaren bapore presioa disolbatzailearena baino altuago da, eta berazm disoluzioaren irakin tenperatura disolbatzaile hutsarena baino baxuago izango da. Disoluzioaren irakin tenperatura errepresentatuz,



solutua bolatilago bada disolbentea baino, baporea solututan aberatsago izango da, eta likido batekim ekilibrioan dagoen baporearen konposizioa jartzen badugu, zera ikusiko dugu:



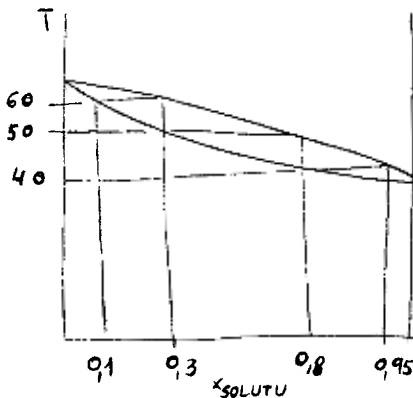
adibidez,

likidoaren konposizioa, solutuan 0,2 bada,

baporeaena, solutuan 0,8 izango da, tenperatura 40°C delarik.

Aplikapena: distilazioa

nahaste likidoak bereizteko metodoa. Baporea eta likidoa ekilibrioan egon arren, kontzentrazio desberdina dute. Hau aprobeitatu daiteke



solutu $X_1 = 0,1$

irakin (60°C)

baporea $X_1 = 0,3$

likidatu (50°C)

irakin

baporea $X_1 = 0,8$

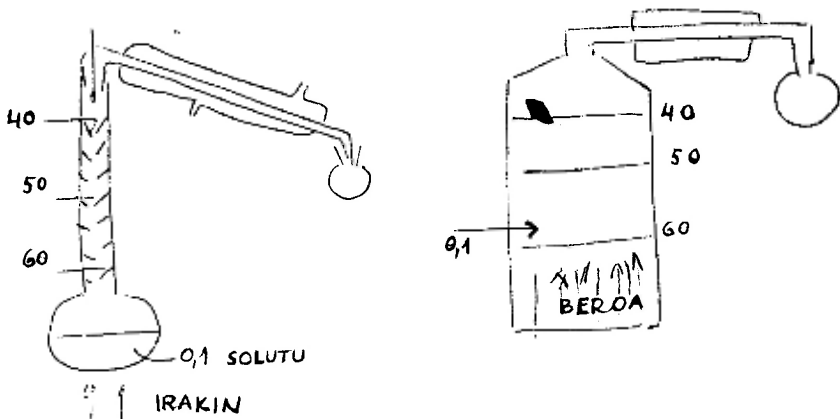
likidatu (40°C)

irakin

baporea $X_1 = 0,95$

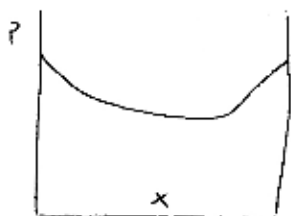
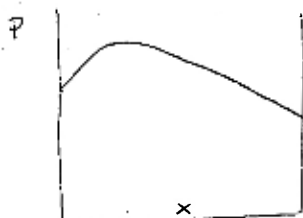
Solutua 0,1-etik 0,95-etara kontzentratu dugu, nahastea hiru aldiz likidatuz eta irakinez: distilapen frakzionatua

Hau industrian eta laborategian automatikoki egiten da, distilapen zutabeetan.

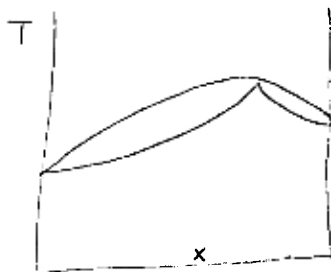
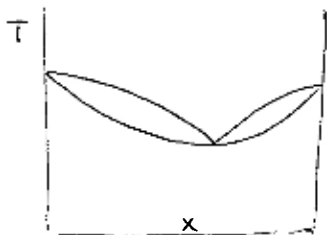


Disoluzio askok ez du Raoult-en legea segitzen. Grain artekoa legea betetzen dutenentzako nahasteentzat da: nahaste idealak (bentzeno-tolueno)

Nahaste errealak ez dute Raoult-en legea betetzen, eta bapore presioa $= f(\text{konposizioa})$ ez da zuzen bat, kurba bat baizik. Experimentalki honelako kurbak agertzen dira:



eta bapore presioak temperaturarekiko honelakoak agertzen dira:



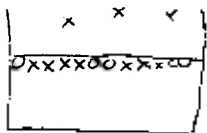
likidoak eta baporeak puntu batetan konposizioa berdina dute, puntu hori puntu azeotropiko deitzen da, eta honelako nahasteak produktuak ezin daitezke distilaziaz bereiz. Adibidez, alkohol-ura nahasteak azeotropo bat du ura 96% -alkohol 4% konposizioan. Alkohola purua lortu nahi bada, deshidratante batekin distilatu egin behar da (CaCl_2 , CaO ...)

b) solidoak likidoetan

Solidoek, praktikan, ez dute bapore presiorik, guttienez tenperatura baxutan ($T < 300^{\circ}\text{C}$). Orduan Raoult-en legea, solutu solidotentzako, honela geratzen da:

$$p = p_o^0 X_o$$

Beraz, disoluzioaren bapore presioa disolbatzailearena baino txikiagoa izango da beti. Fisikoki, disoluzioaren superfizian solutu solidoez ez diote uzten baporeari tokia ekilibrioan egoteko, eta bapore presio guttitu egongo da.



Goiko erlazioa oso erabilgarria gerta daiteke disoluzio baten kontzentrazioa neurtzeko.

Normalki, p (disoluzioaren bapore presioa) eta p_o^0 (disolbatzailearen bapore presioa) jakinak dira. Beraz:

$$X_o = \frac{p}{p_o^0} \quad X_s + X_o = 1$$

Eragiketak eginez,

$$X_s = \frac{p_o^0 - p}{p_o^0}$$

Hau ere disoluzio ideialetan agertzen da, eta:

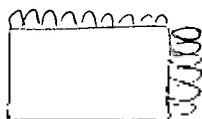
solutuak ez da elektrolitoa

kontzentrazioa (X_s) txikia da

Bestela ezin daiteke hau aplikatu.

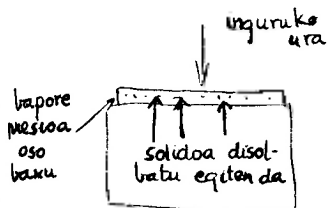
Delikueszentzia

Solidoak airean dauden lurrunetan disolbatzea da.



Solidoari van der Waals-en indarren bidez, itsasita geratzen dira ur molekulak

Solidoa oso solublea bada, solidoareh gainean disoluzio saturatu baten geruza bat formatuko da. Disoluzio horren bapore presioa oso



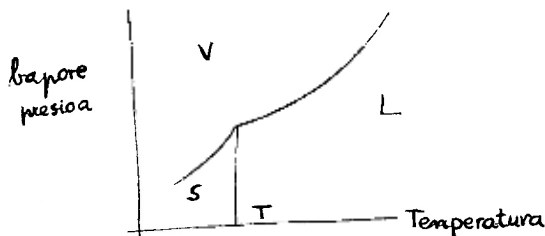
baxua da, eta gerta daiteke inguruan dagoen lurrunaren presioa baino baxuagoa izatea. Orduan, ingurutik ura disoluziora pasatzen da, solido gehiago disolbatuz. Honelako solidoak ugari dira, hala nola NaOH , CaCl_2 , MgCl_2 ...

2.- Fusio puntuaren aldakuntza eta

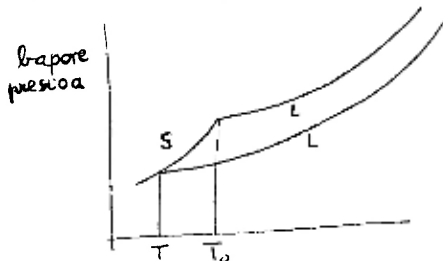
3.- Irakin puntuaren aldakuntza

Likido baten fusio puntua hau da: puntu horretan likidoaren eta solidoaren bapores presioak berdinak dira.

Likido baten bapore presioak neurtuz, honelako irudi bat agertuko zaigu:



Likido horretan solutu ez-bolatil bat disolbatzen denean, bapore presioaren guttipen bat gertatzen da



Eta likidoaren bapore presioa solidoaren bapore presioa berdintzeko temperatura guttitu egin beharko da (T). Puntu horretan disolbatzailea solidatu egingo da.

Temperatura aldakuntza hau da:

$$\Delta T = T - T_0 = K_c M$$

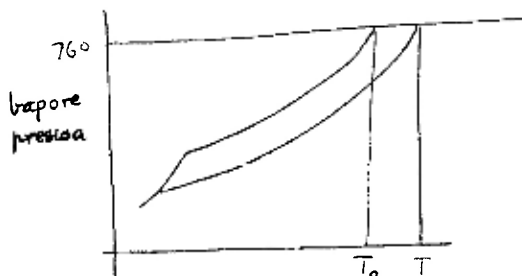
ΔT : jaiekera krioskopikoa

K_c : konstante bat disolbatzailearen karakteristikoa

M : molaritatea

Baldin: solutua ez-elektrolitoa bada eta
kontzentrazioa oso txikia bada

Likido baten irakin tenperatura zera da: tenperatura likidoaren
bapore presioa eguratsaren bapore presioaren berdina da. (760 mm)



Baina disolbatzailean solutu bat dagoenean, bapore presioa gutxitu egiten da, eta 760 mm-tara heltzeko tenperatura igon egin behar da.

Kasu honetan ere (igoera ebulioskopikoa)

$$\Delta T = T - T_0 = K_e M$$

CX baldin disoluzioa diluitua bada eta
soluta ez-elektrolitoa bada.

Bi propietateok, solutua ez-elektrolitoa denean, solutuaren
pisu molekularra kalkulatzeko balio dute

4.- Presio osmotikoa

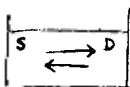
Fenomeno fisiko ikusi egin behar da lehendabizi.

Demagun bi disoluzio

bata kontzentratuagoa

bestea diluituagoa (edo disolbatzaile bakarrakoa)

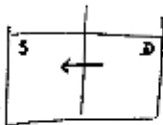
Kontaktuan jartzen baditugu, biak nahastatu egingo dira.



Joera: bi disoluzioak elkartzeko/eta nahastatzekoa da.



Bi disoluzioak orma batez bereizten baditugu, ez dira sekula nahastatuko. Disoluzioek ezin dute orma gainditu: nahastatzeko joera ez da nahiko



Bi disoluzioak mintz erdi-permeable bidez bereiz ditzagun (mintz erdi-permeablea: disolbatzailea uzten du pasatzen, ez solutua)

Joeraren kausaz, disolbatzaile partikulek saturatuen dagoen partera joateko joko dute, baina solutu partikulak ez.

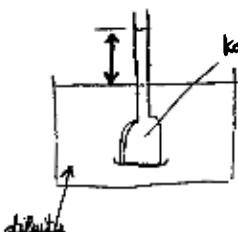


Noiz arte pasatuko da disolbatzailea ?

Disoluzio saturatuena diluituz doa eta diluituena saturatuz, joera guttiagotu egingo da: disolbatzaile partikulei gehiago kostabuko zaie beste aldera joatea, presio bat gainditu behar baitute. Azkenean ekilibrio bat lortuko da.

Mintz erdi-permeable batetan zehar disolbatzailearen pasatzeari osmosi deritzo

Osmosia neurtzeko muntaia honela egiten da:



Altura diferentzia presio osmotikoa da, disolbatzaileak egiten duen presioa, halegia.

Kuantitatiboki eginez, Van't Hoff-ek zera aurkitu zuen:

$$\pi \cdot V = n R T$$

π : presioa

V : disoluzioaren bolumena

n : disoluzioaren moleak

Fenomeno hau biologian eta biokimikan oso garrantzitsuak dira, elikatzea eta eliminatzea osmosi fenomenoen bidez egiten baitira.

Elektrolitoen disoluzioen propietateak

Propietate koligatiboak kontzentrazioaren arauerakoak dira, baina disoluzioan dauden partikulen kontzentrazioak. Elektrolitoak disolbatzerakoan, partikula gehiago ematen dute ez-elektrolitoak baino, eta propietate koligatiboak faktore batez aldatzen dute.

Adibidez, $\text{NaCl} \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{Na}^+$ emango luke.

Zeharo disoziatuta balego, propietateak hauk lirateke:

$$2 \times \frac{p_o^o - p}{p_o^o} ; \quad T = 2 K M \quad \pi \cdot V = 2 n R T$$

kontzentrazioak NaCl-renak izanik.

Honela 1 molal NaCl jaispen krioskopiko bat emango luke

ez- disoziatuta $T = 1,86$

zeharo disoziatuta $T = 1,86 \cdot 2 = 3,72$

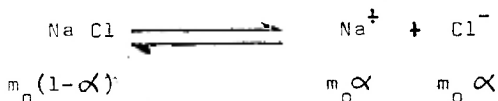
Experimentalki lortzen dena, 3,31

BERAZ NaCl ez dago zeharo disoziatuta uretan

disoziazio gradua kalkula dezakegu:

Kontzentrazio erreala $M = \frac{T}{K_c} = \frac{3,31}{1,86} = 1,78 \text{ molal}$

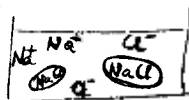
disoziazio-gradua bada,



molalitate osoa: $M = M_0(1 + \alpha)$

0,78 edo 78%

Beraz NaCl disoluzio batetan: $\alpha < 1$



Ikusten denez, propietate koligatiboak erabiliz, disoziazio-gradua kalkulatu daiteke, eta honela kalkulaturikoa nahiko ona da, baldin

disoluzioa diluitua bada

elektrolitoa ahula bada

Bestela, α -ren baloreak ez dira hain onak

KOLOIDEAK

Disoluzio berezia da, zeinetan partikulek -MIZELEK-
 10^{-10} - 10^{-4} Å tarteko tamaina duten, hots, ultramikroskopoz
 eta mikroskopoz ikusteko tartekoak

Era askotakoak daude:

solidoak solidotan

likidoak likidotan

gasak gasetan

Hala ere garrantzitsuenak

SOLEAK: solidoak likido batetan dispersatuak

Adibidez: elementuak Au, Ag, P, S, Pt...

gatzak: AgBr, BaSO₄

oxidoak, hidroxidoak...

GELLEAK: likidoak solido batetan dispersatuak

Adibidez, gelatinak, jaleak...

Batzutan batetatik bestetara pasa daiteke:

SOLEAK, abaporatuz, Geleak

EMULTSIOA : likidoak likido batetan

Adibidez, olioaren uretan (maionesa)

Aerosoleak likidoak edo solidoak gasetan
kean, behelainoa

Tamaina honetako partikulak bi eretara egiten dira:

- partikula handiak apurtuz
- partikula txikiak handituz

Aplikaberrak: ugari dira

- harea mogikorrak (ura hareatan)
- Napalm (aluminio naftenato gasolinatan)
- kosmetikoak
- detergenteak zikinkeria grasoak disolbatu egiten dira, soleak formatuz.

detergenteak sintetikoak eta naturalak izan daitezke sintetikoak:

laurilo sulfatoa $C_{12}H_{25}SO_4^- Na^+$

naturalak:

sodio estearatoa $C_{17}H_{35}COO^- Na^+$

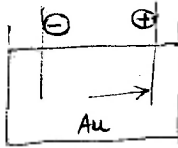
hidrokarburu parteak (apolarra) zikinkeria disolbatzen dagoen parteak
prezipitatuta dagoen parteak
tokitatik ateraz. Gero polar parteak uretan disolbatzen dira
koloide bat formatuz.

Koloiden egonkortasuna

Zergatik ez dira koloideak prezipitatzen ?

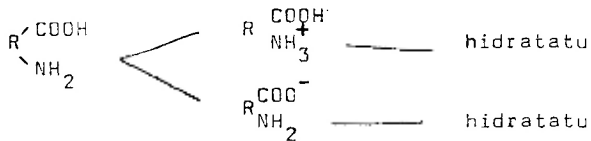
Generalki koloide guztiek karga bat dute, partikulak elkarrekin
gandik urruntzen dituztenak. Beste koloide batzu hidratazioz estab
zatzen dira, hala nola proteinak. (proteinak elkarrekin lotzen di
renean prezipitatu egiten dira; koagulatu)

Koloideeen karga experimentalki ikus daiteke elektroforesiaren bidez.



Au gelea negatiboki kargatua

Proteinekin berdin gertatzen da:



karga horren kausaz, proteinak higitu egingo dira, eta proteinen kaltetara ere neurtzeko balio du metodo honek (medikuntzan, hemoglobina normalak eta anemia drepanozitikoa duen hemoglobina batek abiadura desberdinez higitzen dira elektroforesian)

du,

da,

ren-
abil
di-

- PROBLEMAK -

- 1.- Disoluzio batek 30 gr azukre eta 150 gr ur ditu. Kalkula :
solidatze puntua eta irakin puntua 1 atmosferatan. Azukrearen
pisu molekularra 342 da. Erantzunak: fusio puntua : - 1,9°C
Irakin puntua 100,33°C. Uraren konstante krioskopikoa 1,86 da,
eta konstante ebulioskopikoa, 0,52.
- 2.- Alkohol etilikoazko pisua determina, litro bat ur -10°C-tan ez
solidatzeko behar dena. Uraren pisu espezifikoa, tenperatura ho-
rretan 0,9981 gr/cc. Erantzuna: 246,84 g.
- 3.- Hemozianinazko disoluzio bat prestatu zen, 0,75 gr 125 ml-zko
ur bolumenetan. 4°C-tan, disoluzioaren presio osmotikoaren
2,6 mm-zko altxapen bat behatu zen. Disoluzioak 1,00 gr/cc-ko
dentsitatea du. Proteinaren pisu molekularra determina. Erant-
tzuna: $5,422 \cdot 10^5$
- 4.- Odolaren presio osmotikoa, 37°C-tan, 7,65 atm-takoa da. Zen-
bat glukosa erabili behar da, litroko, odolaren presio osmotikoa
berdina duen injekzio bat prestatzeko ? Erantzuna: 54,17 gr
- 5.- Uraren baporearen presioa, 25°C-tan, 23,76 mm-takoa da. Ez-bola-
til den substantzia baten 5,40 gr duen disoluzio baten bapore
presioa 23,32 mm-takoa da, uraren kantitatea 90 gr-takoa denean.
Solutuaren molekular pisua determina. Erantzuna: 57,3
- 6.- Etileno bromuroak eta 1,2-dibromopropanoak, disoluzio ideialak
formatzen dituzte, edozein konposiziotarako. 85°C-tan likido pu-
ruen bapore presioak 173 mm eta 127 mm dira, errespektiboki.
a) Baldin 10,0 gr etileno bromuro 80,0 gr 1,2-dibromopropanotan
disolbatzen badira, osagai bakoitzaren presio partziala kalkula,
eta disoluzioaren presioa ere, 85°C-tan.
b) Aurreko disoluzioarekin ekilibrian dagoen baporearen konpo-

sizioa kalkula, eta etileno bromuroaren frakzio molarrean espresa

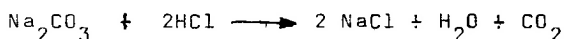
c) Zein izango da disoluzio baten etileno bromuroaren frakzio molarra baldin baporearen konposizioa 50:50 bada ? Erantzunak

a) $P_{C_2H_4Br_2} = 20,5 \text{ mm}$; $P_{CH_2Br-CHBr-CH_3} = 112,56 \text{ mm}$; $P = 133,06 \text{ mm}$

b) $x_{C_2H_4Br_2} = 0,155$; c) $x_{C_2H_4Br_2} = 0,4233$

7.- 1,802 gr/ml-tako dentsitatea duen azido sulfurikozko disoluzio batek 88,0% portzentaia azido du, pisutan. a) Disoluzio litroko azido sulfurikoaren pisua determina. b) Molaritatea determina c) 6,0 molar den 3,0 litrotako disoluzio bat prestatzekö, zenbat azido beharko da, bolumenetan ? d) Haserako disoluzioan, zein da molalitatea eta zeintzu dira uraren eta azidoaren frakzio molarrak ? Erantzunak: a) 1.586 gr/l b) molaritatea 16,2 mole/l c) 1,11 litro d) molalitatea: 75 mole/ur kiloko $x_{H_2O} = 0,426$; $x_{H_2SO_4} = 0,574$.

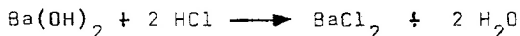
8.- 0,1 molar gutti gorabehera den HCl-zko disoluzio bat prestatzen da, 12 molar den 8,5 ml 1 litro-taraino diluituz. Lor-turiko disoluzioa baloratu egiten da Na_2CO_3 -zko muestra batekin:



erabilitako karbonato pisua: 0,275 gr

erabilitako azido bolumena: 48,5 ml

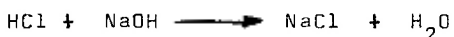
a) Determina azidoaren molaritatea b) Azido disoluzioa $Ba(OH)_2$ -zko disoluzio bat baloratzeko erabiltzen da:



eta 37,6 ml $Ba(OH)_2$ -k 43,8 ml azido kontsumitzen dituela ikusten da. Zein da hidroxidoaren disoluzioaren molaritatea ?

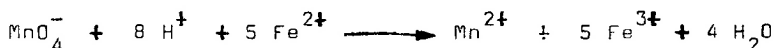
Erantzunak: a) 0,107 molar b) 0,0623 molar

9.- $CaCO_3$ -zko 0,500 gr 0,0985 molar den 50ml-tako azido klorhidriko disoluzio batetan disolbatzen dira. Karbonatoa zeharo disolbatu ondoren, azido soberakina 6,00 ml NaOH-rekin neutralizatzen da, sosaren molaritatea 0,1050 izanik. Erreakzioak hauk dira:



CaCO_3 -zko muestrako karbonatoaren portzentaia determina, baldin muestrak ez badauka ez-purutasun erreaktiborik. Erantzuna: 43%.

- 10.- Burdinazko minerale bat Fe_2O_3 plus ez-purutasun inerteen nahaste bat da. Analisi metodo bat mineralearen muestra bat azido klorhidrikotan disolbatzea da, burdina guztia ferrosotara erreduzitu eta lorturiko burdina(+2) baloratuta dagoen permanganatozko disoluzio batekin baloratu. Permanganatoak ferroso ioia oxidatu egiten du erreakzio honen arauera:



Gndoko datuekin minerale muestra baten burdinaren portzentaia determina, eta burdina(III) oxidoaren portzentaia ere. Datuak: KMnO_4 bolumena: 38,60 ml. molaritatea: 0,021. Mineralearen muestraren pisua: 0,4460 gr. Erantzuna: Fe: 50,7%; Fe_2O_3 : 72,4%.

- 11.- Zer pisu manganeso bioxido eta zer bolumen HCl 12 Molar behar izango dira 750 ml manganeso klorurozko disoluzio 2 molar presatzeko? Zer bolumen Cl_2 , 745 mm-tan eta 23°C-tan neurtua formatuko da? Erantzunak: a) MnO_2 : 130,5 gr; 0,5 l HCl. b) 37,64 l.

- 12.- Iodoaren solubilitatea uretan tetrakloruro karbonotan baino 1/85 delarik, mole/litroko, Zenbat iodo geratuko da 100 ml ureta bi aldiz agitatu ondoren 10 ml Cl_4 -ekin bakoitzean? Hasierak kontzentrazioa 0,03 molar zen. Erantzuna: $3,35 \cdot 10^{-5}$ molar = 1% disoluzioa

neurtua

- 13.- Baldintza normaletan, zenbat oxigeno disolbatuko da 100 ml uretar 600 ml-tako presioan eta 15°C-tako temperaturan? oxigenoaren absortzio koefizientea, 15°C-tan, 0,034 da. Erantzuna: 2,68 ml.

12. GAIA

Erreakzio kimikoen energia. Termodinamikaren lehen printzipioa. Erreakzio beroa. Erreakzio beroen kalkulaketa. Entalpia. Hess-en legea. Formazio beroa. Erreakzioen espontaneitatea.

Kimikaren muinean sartuko gara orain. Materia estudiatu ondoren, --partikula elementalak, protoiak, elektroiak, neutroiak, atomoak, molekulak, faseak, likidoak, solidoak, gasak, nahasteak, disoluzioak-- kimikaren muinera sartuko gara: materiak materiarekin elkarakzioatzen du. Hauxe da, hain zuzen, kimikaren muina.

Materiaren elkarakzioa era askotarik estudia daiteke, baina estudiabidea gaur egun bitan banatzen da: fisikoki eta kimikoki. Elkarakzioaren kausaz, materia kontserba daiteke, bere egiturarekin (fisika) edo, materia kontserbatu arren, egitura aldatu egiten da. (kimika). —Ez gara partikula elementalen fisikan sartuko, noski.

Materiaren egitura aldatzeak zera suposatzen du:

Materiak dituen atomoak berdistribuitzea, hots, era batetara ordenaturik zegoena, beste era batetara ordenatzea. Adibidez:



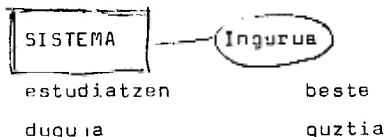
$\left. \begin{array}{l} \text{Cl} - \text{Cl} \text{ lotura} \\ \text{H} - \text{H} \text{ lotura} \end{array} \right\}$ apurtu egiten dira, eta $\text{H} - \text{Cl}$ loturak ager-

tzen dira: egitura aldatu egiten da.

Materiaren atomoen berdistribuzioak energia behar du, zegoen egitura apurtzeko. Gero, egitura berria formatzerakoan, energia bat lortuko da, egiturak formatzeak energia bat egozten baitu.

Honelako aldakuntzak, hots, egituren arteko aldakuntzetan agertzen diren energi aldaketak erreakzio beroak deitzen dira, eta bero hauk estudiatzen dituen zientzia Termokimika deitzen da.

Aldakuntza kimikoak estudiatzerakoan, sistema bat bereizten dugu:



Sistema estuoiatzerakoan, deskribitu egin behar da. Deskribitzeko bidea, kantitate batzu dira: egoera funtzioak. Definizioz, egoera funtzioa sistemaren propietate finito bat da, zainek egoera bakoitzean balore fixu bat baitu, eta balore hori lortzeko bidea edozein izan daiteke.

Adibidez, tenperatura, presioa, bolumena, ... egoera funtzioak dira. Energia ere egoera funtzioa da.

Egoera funtzioak propietate hauk dituzte:

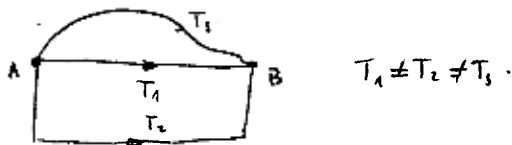
- 1.- Nahiko dira egoera funtzio guttiren balorea jakitea beste guztiena jakiteko
- 2.- Sistema baten egoera aldatzen denean, funtzioen baloreek ez dute bideren dependentziarik, eta soilik hasierako eta bukaerako egoeretatik dependentzen dute.

Adibidez: sistema, gas noble bat, kutxa batetan.

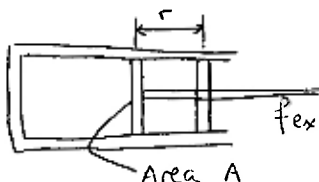
p eta V jakinik, beste guztiak jakin ditzakegu, Tenperatura, adibidez, ondoko erlazioetik atera daiteke:

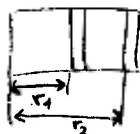
$$p \cdot V = R T$$

Ez pentsa magnitudeak egoera funtzioak direnik. Adibidez, bi punturen arteko distantzia ez da egoera funtzio bat, zeren trajektoriaz dependentzen baitu:



Beste funtzio bat, egoera funtzio ez dena LANA da. Ikus dezagun nola. Demagun sistema bat enbolodun pistoi batetan sartuta dugula:





Superfizie higikorren area A delarik

enboloak egiten duen indarra f_{ex} delarik

Sisteman gas bat hedatzen ari da. Sistemak lan bat egingo du:

Lana = indarra . distantzia:

$$W = f_{ex} \cdot r$$

$$\text{distantzia } r = r_2 - r_1$$

beraz,

$$W = f_{ex}(r_2 - r_1)$$

Berdinketan, bigarren atala enboloaren superfiziearen areaz biderkatzen badugu, eta zatikatu ere:

$$W = \frac{f_{ex}}{A} A (r_2 - r_1) = P_{ex}(V_2 - V_1)$$

kanpo presioa

bolumen aldakuntza

Prozesua oso txikia bada:

$$dW = P_{ex} dV$$

Edo eta

$$\int dW = \int P_{ex} dV$$

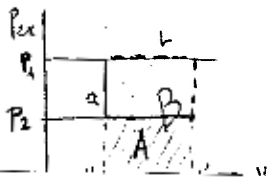
Erlazio horrekin lana (W) kalkula genezake baldin $P_{ex} = f(V)$ eza-
gutzen badugu. Gogora P_{ex} kanpo presioa dela.

Hemen ikusten dugu nola lana ez den sistemaren egoera funtzio
bat, eta V_1 -etik V_2 -ra doan bideaz dependitzen duen. Froga deza-
gun kasu konkretu batez:

Demagun $P_{ex} \neq f(V)$ dela eta konstante dela. Beraz,

$$dW = W = P dV = P(V_2 - V_1)$$

Lana zera da



Demagun gure sistemako gasa

V_1 -tik V_2 -ra hedatzen dela, eta
presioa P_1 -tik P_2 -ra doala.

Bidea a izan daiteela. Bolumen berdinean, p guttitu egiten da (tenperatura guttitzuz) eta gero hedatu (tenperatura igonez).

$$W = P_{ex}(V_2 - V_1) = P_{ex}V_2 - P_{ex}V_1 = A$$

Bidea b izan daiteela. Bolumena handituz, presio berdinean (tenperatura igonez) eta gero presioa guttitu bolumen berdinean (tenperatura baxatuz). Lana:

$$W = P_{ex}(V_2 - V_1) = P_{ex}V_2 - P_{ex}V_1 = B$$

Beraz, eta A eta B areak desberdinak direlarik, lana desberdina da a bidetik edo b bidetik transformakuntza eginez.

Termodinamikaren lehen legea

Sistema bat egoera batetatik beste egoera batetara eramatean, lortzen den lanak bidez dependitzen du. Baina energia aldakuntzak ez du dependitzen bidez:

$$E_2 - E_1 = \Delta E = \text{konstante}$$

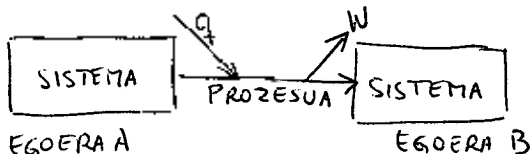
energia egoera funtzioa baita

Beraz, prozesu batetan, sistemaren energia konstante mantentzen da, eta lana aldatu egiten da bidearen arauera. Lana energia mosta bat da. Beraz, zeozter falta da: beste magnitude bat falta da, lanaren eta energiaren arteko erlazioa gordetzeko. Magnitude hori beroa da, eta hiruren arteko erlazioa hau:

$$\Delta E = q - W$$

Hau da termodinamikaren lehen printzipioa:

Sistema batetan produzitzen den energiaren aldakuntza berdin sistemari eman behar zaion, beroa minus sistemak ematen duen lana.



$$\Delta E = E_b - E_a$$

ΔE -ren neurketa.

Sistema bat prozesu baten ondoren egoeraz aldatu egin da, eta beraren energia ere aldatu egin da. Adibidez,



Nola neur dezakegu aldatu den energia?

Prozesu horretan,,

$$\Delta E = q - W$$

Lana, definizioz, $W = \int P_{\text{ex}} dV$

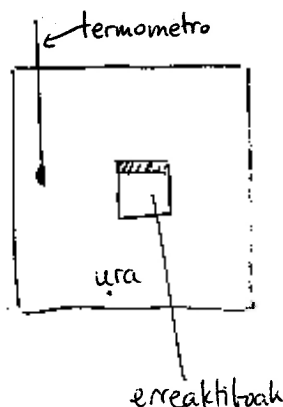
Prozesu hori kontainer hertsia eta fixu batetan egiten badugu:

$$dV = 0 \quad V = \text{konstante} \quad \text{eta} \quad \underline{W = 0}$$

Prozesuak, bolumena fixua denean, energia aldakuntza hau eduki-ko du:

$$\underline{\Delta E = q_v} \quad v: \text{bolumena fixua dela adierazteko}$$

Bolumena fixua mantentzen diren ontziak bonba kalorimetrikoak deitzen dira.



Honelako bonbetan, prozesu hau gertatzen da:

- 1.- erreaktiboek erreakzionatzen dute
- 2.- Bolumena ez da aldatzen
- 3.- Beroa formatzen da (q_v)
- 4.- Beroa urak absorbatzen du
- 5.- Urak absorbaturiko beroa termometroan neurtzen da:

$$q_v = m \cdot c_e \cdot \Delta T$$

Erreakzioa exotermikoa bada, urak beroa absorbatuko du, eta tenperatura igon egingo da. Erreakzioa endotermikoa bada, urak beroa eman egingo du, eta tenperatura jaitsi egingo da.

E : energia aldakuntza berdin erreakzio beroa, q_v , bolumen konstantez.

Normalki, E , barne-energiaren aldakuntza deitzen da.

OHARRA: ΔE jartzen dugunean, eta berdin beste guztiekin, beti hau ulertu behar da:

$$E_{\text{produktu}} - E_{\text{erreaktibo}}$$

Beraz, erreakzio hau badugu,



ΔE bat egongo da

$\Delta E = \text{egoera berriena} - \text{egoera zaharrena}$

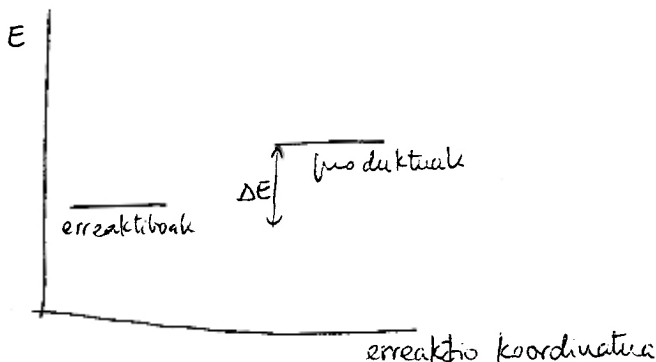
$$E_{\text{CO}_2} + E_{\text{H}_2\text{O}} - E_{\text{C}_2\text{H}_2} - E_{\text{O}_2}$$

Erreakzio batbolumen konstantez gertatzen denean, zera esan genezake:

$E > 0$ denean, endotermiko

$E < 0$ denean, exotermiko

Honelako prozesuak grafikoki ere azal daitezke:



Entalpia

Normalki, erreakzio kimikoak ez dira bolumen konstatez, baizik eta presio konstantez gertatzen (normalki atmosferikoan). Orduan, prozesu batean,

$$\Delta E = q_p - W \quad p: \text{beroa presio konstantez dela adierazte}$$

$$W = \int p dV = p \int dV = pV_2 - pV_1 = p\Delta V \quad (p = \text{konstante})$$

$$E = q_p - p\Delta V$$

$$\text{edo eta } q_p = E + p\Delta V$$

Gehiketa hau, askotan agertzen denez, izen bat hartzen du: entalpia, eta H letraz adierazten:

$$\underline{\Delta H = \Delta E + p\Delta V}$$

Erreakzio bat presio konstantez gertatzen denean:

$H > 0$ bada, endotermikoa

$H < 0$ bada, exotermikoa

(Endotermikoetan ingututik hartzen da energia, exotermikoetan, ingurura egozten da energia).

ΔE -ren eta ΔH -ren arteko erlazioa $p\Delta V$ terminoak ematen du, hots, bolumen aldakuntzak. Normalki solidoen eta likidoen bolumenak, gasekiko, arbuia garriak dira, eta erreakzioa solidoen eta likidoen artean bada, $p\Delta V$ terminoa ez ohi da kontsideratzen:

$$\text{sol, lik.: } \Delta H \approx \Delta E$$

Baina gasak parte hartzen dutenean, ΔV ez da arbuia garria, eta: (gasak idealak kontsideratuz)

$$pV = nRT \quad (\text{alde bietan inkrementatuz})$$

$$p \cdot \Delta V + V \Delta p = \Delta n R T \quad (\text{tenperatura konstantez})$$

$$p\Delta V = \Delta n R T$$

E eta H arteko desberdintasuna, $\Delta n R T$ terminoak ematen du

Erreakzio beroak determinatzeko bidea:

Orain arte, ΔE eta ΔH ikusi ditugu, hots, prozesu batean produktuen minus errektiboen energia, baldintza experimental desberdinetan, bata bolumen fixutan eta bestea presio fixutan.

Magnitude biek ez digute prozesua nolakoa izan den esaten, soilik bukaerako eta hasierako energien diferentzia, beraz, egoera funtzioak dira.

Egoera funtzioak direlako, magnitudeek lortzeko bidez ez gara arduratu behar, baizik eta experimentalki lortzen den baloreak ikusi eta kito.

Baina erreakzio guztien egoera funtzioak determinatzea oso zaila da, eta batez ere, oso aspergarria.

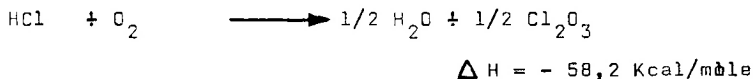
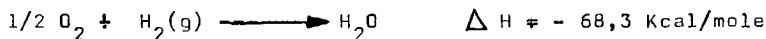
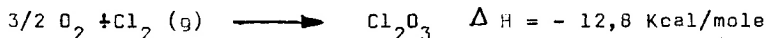
Adibidez,



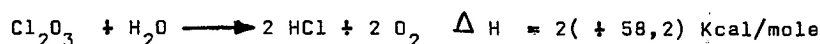
erreakzioa estudiatu nahi dugu. Experimentua egin beharko dugu eta den dena neurtu egin beharko dugu. Baina hori ez da beharrezko. Nahiko da erreakzio berezi batzu estudiatzea eta egitea, erreakzio horren beroak jakiteko, Erreakzio berezi horik taulatuta daude.

a.) Erreketa beroa

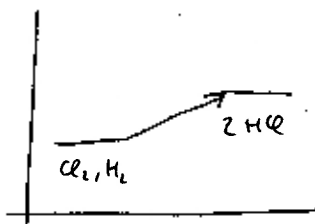
Substantzia baten mole bat erretzen denean, oxigenotan, askatzen edo absorbitzen den beroa da. Normalki, presio konstantez da (ΔH)



Guk nahi dugun erreakzioan ΔE edo ΔH kalkulatzeko bidea inportatzen ez zaigunez, bidea hau dela suposatzen dugu:



Erreakzio hauk gehituz:



Nahiko dugu konbustio beroak jakitea erreakzio honetan dagoen energia aldaketa jakiteko (Hess-en legea)

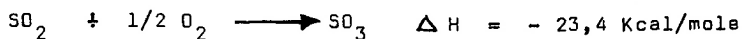
b) Formazio beroa

Substantzia bat bere elementuetatik formatzean, askatzen edo absorbitzen den energia. Elementuak egoera standarden egon behar dira, hots, 25°C-tan eta 1 atm-tan.

Formazio beroak ere oso erabiliak dira, konbustio beroekin, erreakzio beroak eta energia determinatzeko, Hess-en legearen bidez.

Erreakzioen espontaneitatea

Askotan esan dugu erreakzio bat gertatuko dela baldin produktuen energia errektiboaren energia baino txikiago bada (Berthelot-en araua). Hala ere, prozesu askok ez du arau hau betetzen. Adibidez,



Erreakzioa exotermikoa da, baina espontaneoki alderantziz gertatzen da. nahiz eta endotermikoa izan. Soflik temperatura altutuan ($T > 500$) goian idatzita bezala gertatzen da. Beraz, beroa ez da erreakzio baten espontaneitatearen kausa bakarra. Beste bat aurki-

ku behar da. Eta hau da entropia, zein honela definitzen baita:

$$\Delta S = \int \frac{dq}{T}$$

Magnitude hau egoera funtzio bat da, eta edozein prozesu espontaneotan, beti $\Delta S > 0$ da.

Erreakzio batetan, beti bi gauza kontutan har: ΔH eta ΔS

H : guttiagotu egin beharko da

S : handiagotu egin beharko da:

Biekin beste funtzio berri bat fabrikatzen da, Gibbs-en energia askea, ΔG

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Funtzio honek ematen digu espontaneitatearen kriterioa

$G < 0$ espontanea

$G > 0$ espontanea beste direkzioan

$G = 0$ ekilibrioa

Temperatura normaletan, ΔH da faktore nagusia, eta altuetan ΔS da faktoreori.

13. GAIA

Kinetika kimikoa. Erreakzio abiadura. Erreakzio abiaduran parte hartzen duten faktoreak. Masa akzioaren legea eta erreakzio ordena.

Azken kapituluko azken partean erreakzioen espontaneitateaz mintzatu ginen, baina erreakzioak espontaneak izan arren ez dute zergatik momentuan gertatu behar: abiadura bat dute. Gai honetan abiadura hori neurtuko dugu.

Kinetikak abiadurak neurtzen dituen partea da.

Demagun



erreakzioa.

Definizioz, abiadura, honela definitzen da:

Produktuen kontzentrazioen aldakuntza, denborarekiko, bider produktuen koefizienteen inbertsua. Edo erreaktiboen koefizienteen aldakuntza denborarekiko bider erreaktiboen koefizienteen inbertsua zainua aldatuz, desagertzen baitoa.

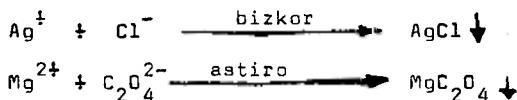
$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Kortxsteak kontzentrazioa adierazten dute, mole/litro-tan

Erreakzio abiaduran parte hartzen duten faktoreak

1.- Produktuak

Erreakzio baten abiadura desberdina izango da, produktuak aldatzen direnean. Adibidez:



2.- Kontzentrazioa

Suposa dezagun



erreakzioa. Abiadura

$$v = - \frac{d[A]}{dt}$$

izango da. Baina pentsatu egin behar da $[A]$ -ren kontzentrazioa gehitzen denean, abiadura ere gehitu egin behar dela, eta, beraz, abiadurak $[A]$ -ren arauetara izan behar duela:

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = k [A]$$

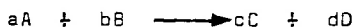
Erreakzioa $A + B \longrightarrow C + D$ bada, abiadura hau izango da:

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = k [A][B]$$

Erreakzioa $A + A \longrightarrow B + C$ bada

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = k [A]^2$$

Eta geroztik,



$$v = k [A]^a [B]^b$$

Non k abiadura konstantea baita.

Erlazio hori teorikoa da, eta masen akzioaren legea bezala ezagutzen da (Guldberg eta Waage). Experimentalki ikusten dena hau da:

$$v = k [A]^x [B]^y$$

Non x eta y experimentalki determina behar diren parametroak baitira.

x : numero bat da, eta A elementuaren ordena deitzen da.

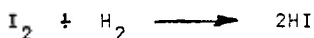
(edo ordena partziala)

y : Belementuaren ordena da (edo ordena partziala)

$x + y$ erreakzioaren ordena delarik

$$\text{ordena osoa} = \sum \text{ordena partzialak}$$

Adibidez,



$$v_{\text{teor}} = k [\text{I}_2] [\text{H}_2]$$

$$v_{\text{exp}} = k [\text{I}_2] [\text{H}_2]$$

iodoaren ordena partziala = 1

hidrogenoaren ordena partziala = 1

erreakzioaren ordena totala: 2



$$v_{\text{teor}} = k [\text{Br}_2] [\text{H}_2]$$

$$v_{\text{exp}} = k [\text{Br}_2]^{1/2} [\text{H}_2]$$

bromoaren ordena partziala 0,5

hidrogenoaren ordena partziala 1

erreakzioaren ordena totala = 1,5

Beraz, ordena ez da parte hartzen duten molekulen kopurua. Kopuru hau molekularitatea da. Erreakzioak unimolekularrak, bimolekularrak... dira.

Erreakzio konstanteen determinazioak, eta erreakzio ordenen determinazioa.

Kinetikazko problemetan, normalki bi ez-ezagun edukiko ditugu: k eta ordena.

Ordena normalki, --guk ikusiko ditugunean behintzat--, 0, 1, 2, edo 3 izango dira, arraroak baitira besteak.

Abiadura konstantea determinatzeko, abiadura ekuazioa integratu egin behar da.

Demagun ekuazioa

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad \text{dela}$$

hots, demagun ekuazioa lehen ordenakoa dela.

aldakariak bereiztuz:

$$- \frac{d[A]}{[A]} = k dt$$

integratzuz:

$$- \ln [A] \Big|_{A_0}^A = k t \Big|_0^t$$

$$\ln \frac{[A_0]}{[A]} = kt$$

edo eta: $\ln [A] = \ln [A_0] - kt$

edo eta: $[A] = [A_0] e^{-kt}$

Erreakzioa lehen ordenakoa denean, produktuen kontzentrazioak arau horik bete behar ditu.

Konturatzun bazarete, lege berdina segitzen dute deskonposaketa erradioaktiboek, non hau idazten genuen:

$$n = n_0 e^{-kt}$$

Deskonposaketa erradioaktiboek, beraz, lehen ordenako kinetika bat segitzen dute; eta deskonposaketatan bezala, hemen ere bizitza erdiaren kontzeptua aplika dezakegu:

$$n = \frac{n_0}{2} \quad \text{-----} \quad [A] = \frac{[A_0]}{2} \quad t = t_{1/2} \quad \text{denean.}$$

Erreakzioa 0 ordenakoa denean:

$$- \frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 = k$$

integratzuz:

$$[A] = [A_0] - kt$$

Erreakzioa 2 ordenakoa denean:

$$- \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

Taula horrekin, ordena 1 dela suposatu egiten da, eta hori egia bada,

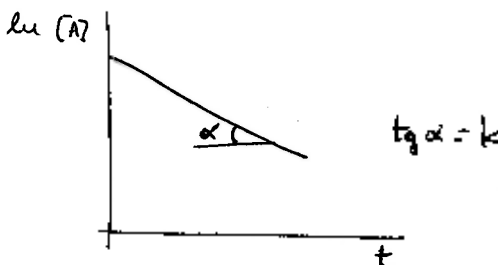
$$[A] = [A_0]e^{-kt} \quad \text{ere egia izan behar da eta}$$

$$\ln[A] = \ln[A_0] - kt \quad \text{ere egia izan behar da.}$$

Expresio hori zuzen baten ekuazioarekin konparatzen badugu,

$$y = y_0 - kt$$

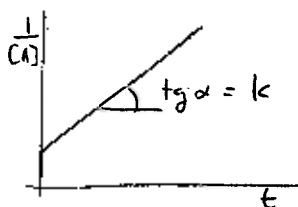
berdinak direla ikusiko dugu, eta grafikoki errepresentatuz:



Datuak ezperimentalki zuzen bat ematen badute, erreakzioa lehen ordenakoa izango da, eta zuzenaren malda abiadura konstantea da.

Baina lehen ordenakoa ez bada, bigarren ordenakoa dela suposatuko dugu, eta bigarren ordenakoa baliatz; datu experimentalak expresio hau segituko lukete:

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A_0]} + kt$$



Eta hau ere zuzen bat litzateke:

Horrela hastamuka segituko genuke 0 ordenarekin eta 3. ordenarekin, datu experimentalak eta teorikoak berdindu arte.

3. faktorea: tenperatura

Experimentalki erreakzio abiadura asko handitzen dela ikusten da tenperatura handitzen denean..Abiaduraren expresioa hau bada

$$v = k [A]^x [B]^y$$

eta $[A]$ eta $[B]$ kontzentrazioak badira, non hartzen du parte tenperaturak ?

Hemen oso argi ikusten da soilik k dagoela. Beraz,

$$v = f(T) \quad \text{denez}$$

$$k = f(T) \quad \text{izan behar du}$$

k abiadura konstantearen dependentzia tenperaturarekiko experimentalki Arrhenius-ek lortu zuen, eta dependentzia horren espresio matematikoa hau da:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

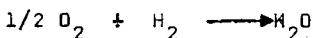
A : Arrhenius-en faktore preexponentziala

E_a : aktibazio energia

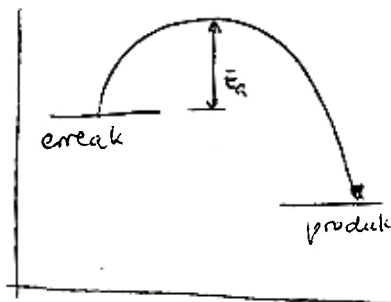
R : gasen konstantea: $1,987 \text{ cal/mole } ^\circ\text{K}$

Aktibazio energiaren interpretazioa:

Erreakzioak exotermikoak izan arren, ez dira askotan gertatzen, eta hori ohi da zeren erreaktiboek energia bat behar baitute elkarrekin konbinatzeko. Adibidez:



Energia bat behar dute. Energia hori aktibazio energia deitzen da. Grafikoki:



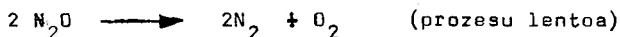
4.- faktorea: katalisia

Erreakzio baten abiadura aldatzen duen substantzia, beraren natura aldatu barik, katalizatzaile deitzen da.

Nola parte hartzen du katalizatzaile batek?

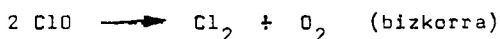
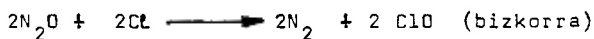
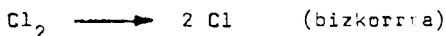
Katalizatzaile batek prozesu kimikoaren mekanismoa aldatzen du.

Mekanismoa urrats indibidualen serie bat da, erreaktiboetatik produktuetara heltzeko. Adibidez:



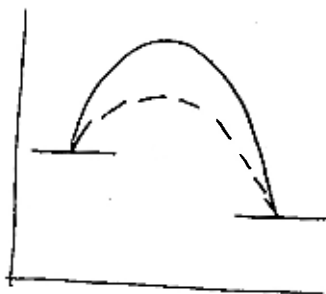
katalizatzailea: Cl_2

Kloroarekin prozesua:



prozesu astiro bat 3 prozesu bizkorrez substituitu da.

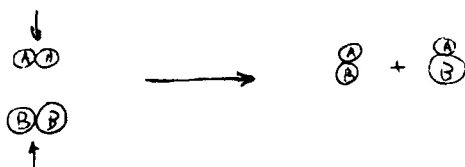
Eta grafikoki:



Erreakzio abiadurari buruzko teoriak

1.- Kolisio teoria:

Suposapena: Erreakzio kimiko bat gertatzeko, txoke bat behar da gertatu. Txoke ondoren, atomoak birrodenatu egiten dira.

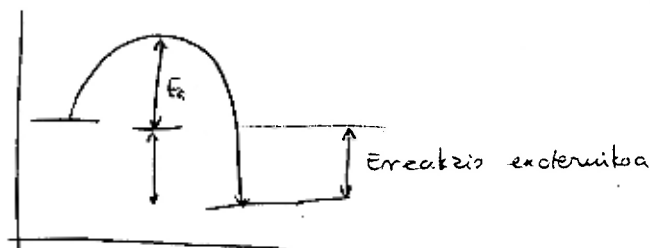


Teoriaren arauera, erreakzio abiadura faktore hauen arauetakoa da:

- txokatzen duten molekulen aragerakoa, esgunduko
- kolisio hauetatik denak erreakzioa emango ez dutenez, txokeen frakzio bat efikaza izango da, eta abiadura frakzio efikazaren arauetakoa izango da.

Txokea efikaza izateko aktibazio energiaren kontzeptua dago: txoke bat efikaza izango da parte hartzen duten molekulak energia bat dutenean, bestela ez.

Zein da energia hori? Erreakzioaren aktibazio energia. Zenbat eta erreakzioaren aktibazio energia altuago izan, abiadura tikiago izango da, molekula guttik edukiko dute aktibazioaren energiaren adina. Honeal ulertu behar dira energia - erreakzio diagramak.



Zenbat eta aktibazio energia altuago izan, zailago izango da erreakzio bat gertatzea, Beraz, nahiz eta erreakzio bat oso exotermikoa izan, aktibazio energia oso altua badu, zailki gertatuko da (espontaneitatearen kriterio kinetikoa).

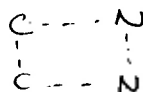
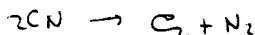
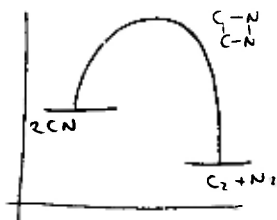
2. teoria: Trantsizio egoeraren teoria

Kolizio teoriaren aldakuntza bat da: (London eta Eyring, 1930)

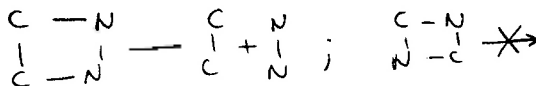
Teoria honetan kolizioa ez da txoke bat elkarrazio bat baizik. Molekuletan aldakuntzak nabari dira txokea egon orduko (hodei elektronikoaren bidez).

Aldakuntza hauen kausaz, lotura batzu ahuldu egiten dira, beste batzu sendotzen diren artean. Horrela, erreakzioan parte hartzen duten molekulak egitura hipotetiko bat formatzen dute: trantsizio egoera deitua.

Trantsizio egoera horrek ez du existentzia fisikorik. Formatu bezain pronto apurtu egiten da produktuen molekula formatzeko.

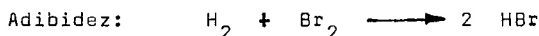


Teoria honek abantail bat du: predikzioak ematen ditu. egoera exzitatuaren arauera produktua formatuko da edo ez da formatuko, eta hau estudia daiteke.

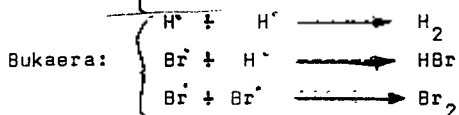
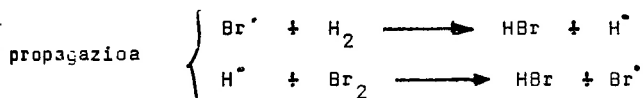
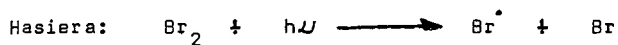


Katen erreakzioak

Erreakzio kimikoak mekanismo bat jarraitzen dute. Batzutan, mekanismo horren pauso batetan, atomo edo molekula bat kontsumitzen da, eta beste pauso batetan, erregeneratzen. Honelako erreakzioak katen erreakzioak deitzen dira:



Mekanismoa:



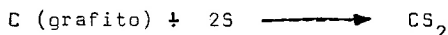
$\text{Br}^\cdot$ eta $\text{H}^\cdot$ Erradikale libreak

Erradikaleak elektroi pareatu gabeak dituen atomoak edo molekulak dira:

Problemak

1.- Ontzi hertsia batetan (bolumen konstantez) 0,300 gr azetileno erretzen dira, eta inguruan dauden 2000 gr uren temperatura 1,790°C-tan igoten du. Sortu den beroa kalkula, Kcal/mole-tan Erantzuna, $\Delta E = -310,5$ Kcal/mole

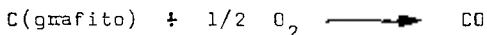
2.- 0,1 gr karbono disulfuroren formaketan,



ontzi hertsia batetan eta temperatura konstantez, 0,0276 Kcal absorbatzen dira. Erreakzioaren bero molarra determina. Erantzuna: $\Delta E = 21,0$ Kcal/mole.

3.- 1 gr amonio nitrato 18°C-tan dauden 200 gr uretan disolbatzerakoan, disoluzioaren temperatura 17,60°C-tara jaisten da. Disoluzioa diluitu bat formatzeko, amonio nitratoaren disoluzio beroa determina. Erantzuna: $\Delta E = \Delta H = 6403$ cal/mole.

4.- Ondoko erreaktziorako



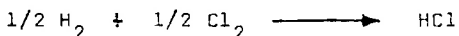
298°K-tan eta 1 atm-tan, $\Delta H = -26416$ cal dela aurkitu da.

Grafitoaren bolumen molarra 0,0053 litro/mole bada, zein izango da ΔE -ren balorea? $\Delta E = -26712$ cal.

5.- Nitrogeno dioxido eta dinitrogeno tetroxido gaseosoen formazio beorak, errespektiboki, 8030 cal eta 3060 cal dira. N_2O_4 dela-koaren disoziatze beroa determina. Erantzuna: 13000 cal/mole.

6.- 25,08°C-tan dauden bi disoluzio termo batetan nahasten dira. Bata, 0,200 molar den azido ahul eta monoprotikozko 400 ml-taz osoturik zegoen. Bestea, 0,800 molar den NaOH-zko 100 ml-taz. Nahasi ondoren, temperatura 26,25°C-tara igoten da. Zein da azidozko 1 molaren neutralizatzean desarrolatzen den beroa? Suposapenak: Disoluzioen dentsitateak: 1,00 gr/cm³; bero espe-zifikoa: 1,00 cal/gr.°C. Erantzuna: $\Delta E = \Delta H = -7062$ cal/mole

7.- Joseph Black-ek, 1761.ean, kalorimetroaren printzipioa erabili zuen lehendabizi. Horretarako izotz-kalorimetro bat erabili zuen, non bera likidatzen den izotz kantitateaz neurtzen baita. Demagun kloro eta hidrogeno dituen bolumen fixu bat duen izotz-kalorimetro batetan, 0°C-tan dagoen izotz-bloke batetan, Erreakzionatu ondoren, eta 0,5 gr HCl formatzen direnean, lorturiko beroak 3,76 gr izotz funditzen ditu. Izotzaren fusio beroa 80 cal/gr da. a) Zein da izotz hori funditzeko behar den beroa? b) Zenbat kalaria sortzen dira HCl delakoa formatzen denean? c) Ondoko erreaktziorako, ekuazio termokimikoa formula

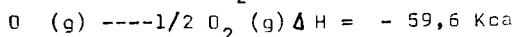
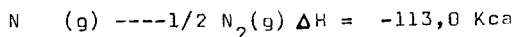
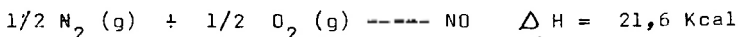


d) Zer neurtzen da ΔE ala ΔH ? Erantzunak: a) 301 cal

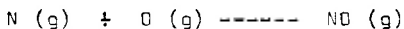
b) $\Delta E = -301 \text{ cal.}$ c) $\frac{1}{2} \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{HCl}$

$$E = -22 \text{ Kcal/mole.} \quad d) \Delta E.$$

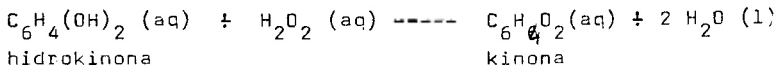
8.- Erreakzio hauk jakinik



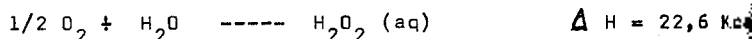
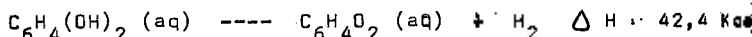
Ondoko erreakzioaren ΔH determina:

Erantzuna: $\Delta H = -151,0 \text{ Kcal}$

9.- Hidrokinona- kinona sistemak erreazio biokimiko fundamental askotan parte hartzen du, eta bizi-organismo ugaritan isolatu egin da. Adibidez, karrakaldo bonbardatzailea bere arerioengandik eztanda batez defendatzen da, zeinaren erreazio kimikoa hau da:

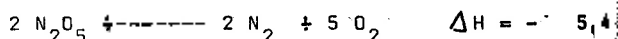
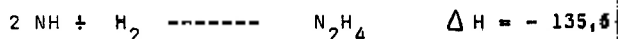
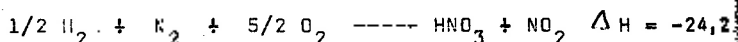


Ondoko erreakzioak kontutan harturik, goiko erreakzioaren ΔH -a determina.

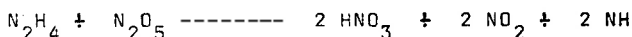


Kalkulatoriko ΔH -rekin, a) $9,0 \cdot 10^{-6}$ mole hidrokinonak sortzen duen beroa determina. b) Bero guztia 4,0 mgr urari aplikatzen bazaio, determina temperaturaren igoera. Erantzunak: $\Delta H = -48,5 \text{ Kcal}$. a) 0,39 cal b) 97°C.

10.- Ondoko erreakzio gaseosoetan oinharriturik,

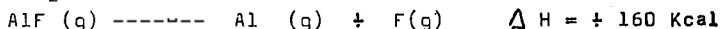
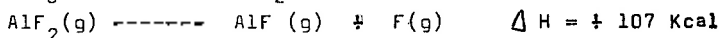
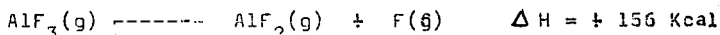


Azpiko erreakzioaren ΔH -ren balioa esan:



Erantzuna: $\Delta H = -81,8 \text{ Kcal}$.

11.- Datu hauk erabiliz,



Ondoko erreakzioaren ΔH kalkula:



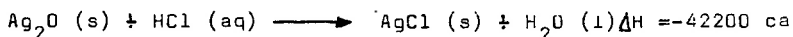
Al-F loturaren energiari balore bat atxeki. Erantzunak:

$\Delta H = 423 \text{ Kcal}$. Al-F : 141 Kcal/lotura.

12.- Alkohol etilikoaren erreketa beroa 328000 cal da, ura likido egoeran geratzen bada. Determina a) erreketa beroa ura lurrun gisan geratzen bada. b) Alkoholaren bero-potere maximoa eta moa. Uraren baporatze beroa, inguruko temperaturan, 585 cal/da. Erantzuna. a) $\Delta H = -296410 \text{ cal}$ b) Max, 7123 cal/gr. Min, 6436 cal/gr.

- 13.- Elementu solido baten bero-kapazitatea $0,0442 \text{ cal/gradu.gr}^\circ \text{ da}$.
 Elementu horren sulfato bat, purifikatu ondoren, elementu horren $42,2\%$ duela ikusi izan da. a) Zein da elementu horren pisu atomiko zehatza? b) Zein da sulfato horren formula? Erantzuna:
 a) $P_{at} = 140,2$ (zesioa) b) $\text{Cs}(\text{SO}_4)_2$.

- 14.- Inguruko temperaturan, ur likidoaren, ur-disoluzio oso diluitutan dagoen HCl -aren eta Ag_2O solidoaren formazio beroak, -68320 cal , -39600 cal eta 7300 cal dira, errespektiboki.
 Datu horiekin eta ondoko erreazio termokimikoarekin,



Determina AgCl solidoaren formazio-beroa. Erantzuna: $\Delta H = -30190 \text{ cal}$

- 15.- Kontzentrazio unitateak mole/litro badira, eta denbora unitatea segunduak, 1., 2. eta 3. ordenako abiadura-konstanteen unitateak determina. Erantzuna: 1. ordena: sg^{-1} ; 2. ordena: litro/mole.sg; 3. ordena: $\text{litro}^2/\text{mole}^2.\text{sg}$.

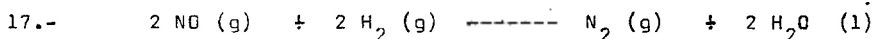
- 16.- $\text{CO} (\text{g}) + \text{NO}_2 (\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2 (\text{g}) + \text{NO} (\text{g})$
 erreazioa estudiatu izan da, eta ondoko datuak lortu dira:

experimentu numeroa	kontzentrazioa (mole/litro)		CO_2 -ren formazio abiad: (mole/litro.sg)
	$[\text{CO}]$	$[\text{NO}_2]$	
1	0,10	0,10	0,012
2	0,10	0,20	0,024
3	0,20	0,10	0,024

- a) Zein da erreazio ordena?
 b) Zein da erreazioaren abiadura-konstantea?
 c) Zein da CO_2 delakoaren formazio abiadura, $[\text{CO}] = [\text{NO}_2] = 0,20$ direnean?

Erantzunak: a) ordena: 2; b) $k = 1,2 \text{ l.mole}^{-1}.\text{sg}^{-1}$

c) abiadura = $0,048 \text{ mole/litro.sg}$



erreakzioa estudiatu izan da, ondoko datuak lortuz:

experimentu numeroa	kontzentrazioa (mole/lit)		N_2 -ren formazio abiadura (mole/litro.ordu)
	[NO]	[H ₂]	
1	0,60	0,37	0,18
2	1,20	0,37	0,72
3	1,20	0,74	1,44

a) Zein da erreakzio ordena ?

b) Zein da erreakzioaren abiadura-konstantea ?

c) $[\text{N}_2]$ delakoaren formazio abiadura determina, $[\text{NO}] = 1,00$ eta $[\text{H}_2] = 0,50$ direnean. Erantzunak: a) ordena = 3;

b) $k = 1,35 \text{ l}^2/\text{mole}^2 \cdot \text{h}$ c) $0,68 \text{ mole/litro} \cdot \text{h}$

18.- Erreakzio batetan, butadienozko kontzentrazioak, denborarekiko hauk dira:

t (sg)	c (mole/litro)
195	$1,62 \cdot 10^{-2}$
604	$1,47 \cdot 10^{-2}$
1246	$1,29 \cdot 10^{-2}$
2180	$1,10 \cdot 10^{-2}$
4140	$0,89 \cdot 10^{-2}$
4655	$0,80 \cdot 10^{-2}$
6210	$0,68 \cdot 10^{-2}$
8135	$0,57 \cdot 10^{-2}$

ln c vs. t, eta $1/c$ vs. t errepresenta. Grafikoki ordena eta abiadura-konstantea determina. Erantzuna: ordena : 2;

$k = 0,012 \text{ l/mole} \cdot \text{sg}$

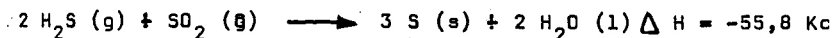
19.- N_2O_5 delakoaren NO_2 eta O_2 emateko deskonposaketa abiadura 3,17 aldiz handiago egiten da temperatura 55°C -tik 65°C -tar pasatzen denean. Prozesu honen aktibatze energia determina. Erantzuna: $25,4 \text{ Kcal}$.

20.- 35°C-tan, N_2O_5 delakoa 20 minututan 15,8%-tan deskonposatzen da, eta 50 minututan, 35%-tan. Deskonposaketa 1, ordenakoa dela demonstra.

14. GAIA

Oreka kimikoa. Sistema homogeneoetako ekilibrio konstantea. Le Chatelier-en legea. Sistema heterogeneoak.

kan kapituluetan trataturiko gaiak erreakzio kimikoen zenbait karakteristika erakusten zizkiguten Erreakzio bat noiz gertatuko den (termokimikan) erreakzio baten abiadura (kinetikan) ... Orain zehaztu erreakzio bat dugularik, adibidez,



Galdera honi erantzungo diogu:

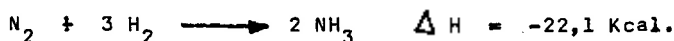
H_2S eta SO_2 elkarrekin nahastatu direnean, 2:1 proportzioan SO_2 -ren zein frakzio erreakzionatuko du? dena? ia dena? soilik 10%?

Beste, erreakzioa gerta daitekeenean, zein neutritan gertatzen da erreakzioa?

Galdera honen garrantzia haundia da. Suposa dezagun experimentalki soilik 10 % SO_2 erreakzionatzen duela. Erreakzioa industrialki egitea errentablea izango da?

Beste galdera batzu?

a) Amoniakoa lortzeko sintesiaren bidez,

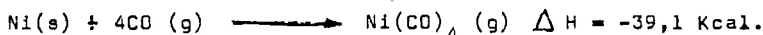


datu experimental hauk lortu dira:

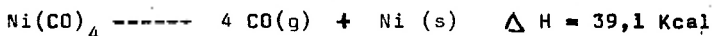
denbora (h)	0	1	2	3	4	100
H_2	3,00	1,95	1,35	1,05	0,90	0,90
N_2	1,00	0,65	0,45	0,35	0,30	0,30
NH_3	0	0,70	1,11	1,30	1,40	1,40

Ikusten denez, experimentalki, erreakzioa 4 ordutan eduki zein 100 ordutan eduki, lortzen diren erresultatuak berdinak dira. Ezin ahal izango dugu etekin hobeagorik lortu H_2 eta N_2 guztiak ez du erreakzionatuko. Guztiori erreakzionaerazteko zerbait egin daiteke?

b) Nikela lortzeko bidea hau da: (Mond prozesua)



(Nikel zikina) Erreakzio hau 75°C-tan gertatzen da, zikin-kerietan dauden beste metaleek ez baitute pairatzen erreakzio hau. Gero Ni(CO)_4 gara deskonposatu egiten da:

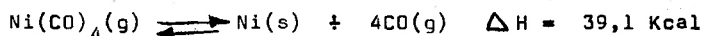


(temperatura 200°C delarik)

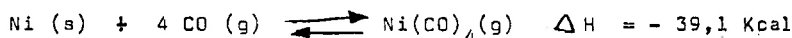
75°C-tako temperaturan lehen ekuazio gertatzen da, 200°C-takoan bigarrena. Eta eddiko beste edozein temperaturatan?

Galdera hauera erantzuna aurkitzen saiatuko gara.

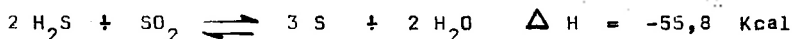
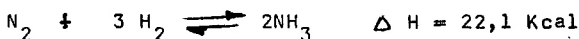
Har ditzagun Ni(CO)_4 delakoak pairatzen dituen bi erreakzioak. Honelako erreakzioak, direkzio bietan izan daitezkeenean, errebertsibleak deitzen dira; eta era honetara idazten:



edo eta



Gauza berdina beste erreakzioekin:



Erreakzio errebertsibleek garrantzi handia dute, zeren erreaktiboak, produktuak eman ondoren, produktuak ez badira kentzen, elkarrekin erreakzionatuko dute, eta berriz ere hasierako erreaktiboak emateko. Hau gertatzen denean, hots, erreaktiboak produktuak eman eta produktuak hasierako erreaktiboak eman, demborarekin nahstearen konposizioa konstante mantenduko da, eta konposizio konstante bat lortuko da. Egotea hau EKILIBRIO hitzez adierazten da, eta substantzien kontzentrazioa ekilibriozko kontzentrazioak deitzen dira. Ideia hau beste era batetara esan daiteke: erreakzio errebertsible guztiak ekilibrio lortzen dute eta beraz ez dira osoak, beti eki-

librioeko kontzentrazioan geratzen dira.

Hala ere erreakzio askok ekilibrioaren erreaktibo kantitate txiki-kin lortzen dute, eta beste batzu, aldiz, produktu kantitate txiki-kin. Batzutan ekilibrioaren berehala lortzen da, beste batzutan, denbora luze ondoren.

Noiz lortuko da ekilibrioa ? : Ekilibrio kimikoen legea.

Demagun erreakzio errebertsible hau:



ezkerretatik eskuinetarako abiadura teorikoki:

$$v = k [A]^a [B]^b$$

eskuinetik ezkerretarako abiadura, teorikoki:

$$v = k' [C]^c [D]^d$$

Ekilibrioan, abiadura biak berdinak izango dira (deskonposatze dena = formatzen dena)

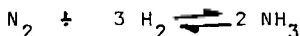
$$k [A]^a [B]^b = k' [C]^c [D]^d$$

edo eta:

$$\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{k}{k'} = K_c$$

Ekilibrio kimikoen legea (Guldberg eta Waage) Lege hau experimentalki ere bete egiten da, ekilibrio gaseoso guztientzat eta gasak idealki tratatuz. Lege hau tenperatura altuetan hobe betetzen da, gasen propietate idealago dituzten tenperatura altuetan eta.

Adibideak:



ekilibrioan 0,3 0,9 1,4 (350°C-tan)

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = \frac{(1,4)^2}{(0,3)(0,9)^3} = 9,0$$

Zenbat eta K_c altuago izan, lortzen diren produktuen kontzentrazioak altuagoak izango dira.

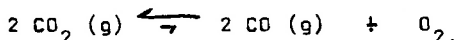
Beste adibide bat:



$$K_c = 3,2 \cdot 10^{-8} \quad (1550^\circ\text{C-tan})$$

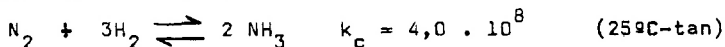
$$K_c = \frac{[\text{CO}]^2 [\text{O}_2]}{[\text{CO}_2]}$$

K_c oso ttikia denez, $[\text{CO}]$ eta $[\text{O}_2]$ oso ttikiak dira eta $[\text{CO}_2]$ -k oso altua izan behar du, beraz, ekilibrioa $[\text{CO}_2]$ -rantza desplazatuta egongo da:

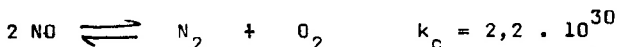


$\text{CO}_2 (\text{g})$ egonkorra da, termodinamikoki

Beste adibide batzu:



NH_3 egonkorra da, ekilibrioa eskuinetara baitago.

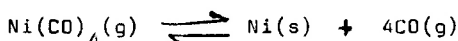


NO ez-egonkorra izango da, ekilibrioa eskuinetara baitago,

Sistema heterogeneoak

Aurrean postulaturik bezala, ekilibrio konstantea ekilibrio gaseoso eta errebertsibleentzat balio du, hots, erreakzio homogeneo eta gaseosoentzat (erreakzioa homogeneoa da parte hartzen duten substantzia guztiek egoera berdinean daudenean).

Baina kimikan ez daude erreakzio homogeneoak soilik (temperatura oso altutan ez bada), eta gerta daitezke egoera desberdena duten substantzien arteko erreakzioak ere, eta hauetan ekilibrioak egotea: (erreakzio heterogeneoak):



Lehen bezala definituriko ekilibrio konstantea:

$$K'_c = \frac{[Ni][CO]^4}{[Ni(CO)_4]}$$

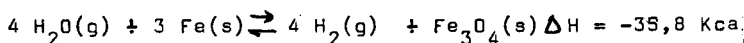
ina temperatura konkretu batetan, solido edo likido baten kontzentrazioa konstantea da, eta substantzia horren kantitatearen ez-dependentzia da. (soilik likidoaren edo solidoaren dentsitateaz dependitzen du), eta ez du dependitzen erreakzioa gertatzen den bolumenetaz.

Solidoaren edo likidoaren kontzentrazioa konstanteak badira, temperatura batetan, hau idatz genezake:

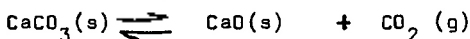
$$K'_c = \frac{[CO]^4}{[Ni(CO)_4]} \cdot \frac{k_{te}}{k_{re}}; \quad K_c = \frac{k'_c}{k_{te}}$$

ondorioz, erreakzio batetan solidoak edo likidoak parte hartzen dutenean, ekilibrio konstantean sartzen dira, eta soilik gasak berariaz dira kontutan hartu.

Adibidez,



$$K_c = \frac{[H_2]^4}{[H_2O]^4}$$

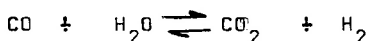


$$K_c = [CO_2]$$

Ekilibrio konstanteen kalkulaketa eta erreakzioen direkzioa

Sistema batek joera du ekilibrioan lortzeko sistema kimiko batek erreakzio batek, halegia, ekilibrioan lortzeko joera du, eta ekilibrioan lortuko da sistemaren kontzentrazioen zatiketa ekilibrio konstantearen berdinean.

Adibidez, demagun



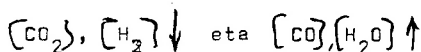
$$K_c = 0,628, \quad 986^\circ C\text{-tan}$$

Nahaste batetan, $[H_2O] = 0,012$; $[H_2] = 0,0141$; $[CO_2] = 0,01$; $[CO] = 0,0105$ ditugu, eta 986°C-tara tenperatura igoten dugu. Eki-librioan gaude? Ez badago, erreakzioa norantz joango da?

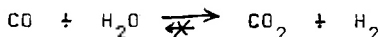
$$\frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]} = \frac{0,01 \cdot 0,0141}{0,0105 \cdot 0,012} = 1,12$$

Kontzentrazioen zatiketa $\neq$ ekilibrio konstantea

Ekilibrioa lortzeko, kontzentrazioen zatiketa $\rightarrow k_c$ izan behar du, beraz, numeratorea jaitsi egin behar da, eta denominatorea igon. Horrela:



erreakzioa

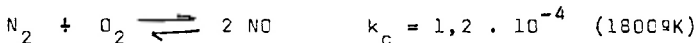


direkzioan gertatuko da, ekilibrioa lortu arte.

Ekilibrioan ez gaudenean, ekilibrio konstanteak (edo hobe esateko kontzentrazioen zatiketak) erreakzioaren direkzioa ematen digu.

Ekilibrio konstantearen erabilketa

I) Erreketa ganbara batetan, 1800°K-tan, hasierako kontzentrazioak $[N_2] = 2,2$ eta $[O_2] = 0,060$ dira, erreakzio honetarako:



Kalkula ekilibrio kontzentrazioak.

$$\begin{array}{ll} \text{Erantzuna: } [N_2] & 2,2 - 0,002 \\ [O_2] & 0,06 - 0,002 \\ [NO] & 0,004 \end{array}$$

II) 6,00 mole $Ni(CO)_4(g)$ 3,00 litrotako ontzi huts batetan sartu ziren 399°K-tako tenperaturan. Konposatu hau 10% -ean deskonposatu ondoren, ekilibrioa lortzen da. Zenbat $Ni(s)$ lortu da? Zein da K_c tenperatura horretan?

$$Ni : 0,6 \text{ mole}$$

$$K_c = 0,278$$

OHARRA : ekilibrio konstanteak unitateak dituzte

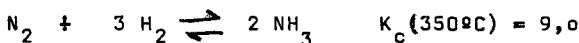
Le Chatelier-en printzipioa

Sistema bat ekilibrioan badugu, zertzu faktore parte hartuko dute ekilibrioan dagoen nahastearen konposizioan ?

Hiru faktore daude: Erreakzionatzaileen kantitateak
Bolumena
Tenperatura

Lehen biak kontzentrazioen zatiketa aldatu egiten dute.

Adibidez:



$$[\text{NH}_3] = 1,40$$

$$[\text{H}_2] = 0,90$$

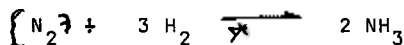
$$[\text{N}_2] = 0,30$$

Ontzian, $[\text{H}_2] = 2,00$ egiten badugu:

$$\text{kontzentrazioen zatiketa: } \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = 0,82 \neq 9,0$$

Sistema desekilibratu egiten da, eta ekilibrioa lortzeko

$[\text{NH}_3]$ ↑ edo $[\text{N}_2]$ ↓ joko du erreakzioa:



Bolumena aldatuz, bolumena aldatuz, adibidez, erdira jaitsiz, kontzentrazioen: ~~kontzentrazioen~~ zatiketa aldatu egingo da:

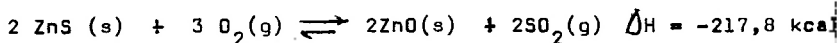
kontzentrazioa bikoiztu egiten da, bolumena erdira jaitsiz.

H₂ errela:

$$\frac{[1,4 \cdot 2]^2}{(0,9 \cdot 2)^3 [0,3 \cdot 2]} = 2,2 \neq 9,0$$

Ikusten denez, kontzentrazioa altzatuz, erreakzioa eskuinetara doa.

Generalki, kontzentrazioa gutxitu egiten denean, erreakzioa mole gehiago dagoen aldetara joango da.



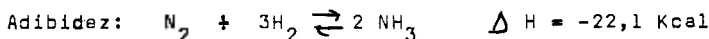
Bolumena handituz

kontzentrazioa guttituz

ekilibrioa ezkerretara

Ezkerretan eta eskuinetan dauden molen kopuruak berdinak direnean, faktore honek ez du axola.

Temperatura. Ekilibrio konstantearen balorea temperatuza dependitzen du.



$$K_c = 4,0 \cdot 10^8 \quad (25^\circ\text{C-tan})$$

$$K_c = 9,0 \quad (350^\circ\text{C-tan})$$

Habe da, kasu honetan, amoniakoa lortzeko temperatura baxutetan lan egitea, NH_3 delakoa errazago lortzen baita.

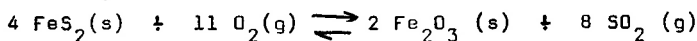
Generalki, temperaturaren eragina jakiteko erreakzioak duen bero aldakuntza ikusi behar da.

- Erreakzioa endotermikoa denean ($\Delta H > 0$)
temperatura altxatzean ekilibrioa eskuinetara doa.
- Erreakzioa exotermikoa denean ($\Delta H < 0$)
temperatura altxatzean, ekilibrioa ezkerretara doa.

Azken legeak Le Chatelier-en printzipioa osotzen dute.:

" Ekilibrioan dagoen nahaste batetan edozein aldakuntza egiten denean, ekilibrioa apurtu egiten da. Sistemak ekilibrioa berriz lortzeko direkzioan erreakzionatzen du..

Adibidez: Demagun:

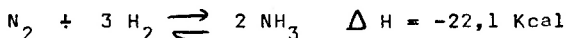


Zer gertatuko da Fe_2O_3 delakoaren moleen kopuruan a) bolumena guttitzen denean b) Fe_2S handitzen denean c) O_2 gehitzen denean d) SO_2 gehitzen denean e) O_2 kentzen denean f) temperatura altzatzen denean. Zer gertatuko zaio K_c delakoari a) temperatura altxatzean

bolumena handitzen denean c) Fe_2S gehitzen denean d) O_2 gehitzen denean: Erreakzio honetan, $\Delta H = -791 \text{ Kcal}$

OHARRA

K_c delakoak ekilibrioan dauden kantitateetatik arduratzen ez, ez ekilibrioa lortzeko behar den abiaduraz edo denboraz. Erren kausaz, batzutan kontraesanak nabari daitezke:



Erreakzio hau, praktikan, 25°C -tan baino 500°C -tan egiten da, zeren

- 25°C -tan ekilibrioa lortzen ordiak behar dira
- 500°C -tan katalizatzaileak hobe lan egiten du.

Hala ere, kasu honetan, zerak egiten dira ere:

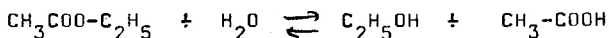
- $[\text{H}_2]$ behar dena baino altuago jartzen da
- presioa oso altua.

Ekilibrioaren disoluzio likidoetan

Erreakzioei, inguru likido batetan gertatzen direnean, ekilibrioaren legea aplikatu daieke, baina disoluzioak idealak direnean (gasetan gertatzen den bezala)

Baina disoluzioak idealak izateko disoluzioak oso diluituak izan behar dira.

Adibidez:



erreakzioa uretan gertatzen denean, eta kontzentrazioa oso txikia denean:

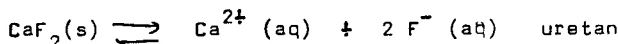
$$K_c' = \frac{(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH})(\text{CH}_3\text{COOH})}{[\text{CH}_3\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_5]}$$

zeren, ur kantitatea oso handia denez, erreakzioatutik ondoren ez baita bere kantitatea aldatuko, eta konstante izanik, K_c -n sartzen da. Disolbatzailea aldatuz, K_c ere aldatu egiten da. Alkoholetan eginez,

$$K_c' = \frac{(\text{CH}_3\text{COOH})}{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}$$

eta $K_c \neq K_c'$

Ekilibrio konstanteak ioien kontzentrazioen artean ere gerta daitezke. Adibidez:



$$K_c = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^{-}]^2$$

CaF_2 -zko disoluzio batetan SnF_2 disolbatzean, zer gertatuko da?

$[\text{F}^{-}] \uparrow$ eta, beraz, ekilibrioa berriz lortzeko, $[\text{Ca}^{2+}] \downarrow$ eta beraz, disoluzio^{tan} dauden ioi batzu prezipitatu egingo dira. (ioi amankomunaren efektua)

Gasen kasu partikularra

Gasen kasurako, K_c -ren ordez, K_p erabiltzen da, hots, kontzentrazioa erabili beharrean, presioa erabiltzen delarik:



$$K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}$$

K_p -ren eta K_c -ren arteko erlazioa:

$$pV = nRT; \quad p = cRT$$

$$K_p = \frac{([C]RT)^c ([D]RT)^d}{([A]RT)^a ([B]RT)^b} = K_c (RT)^{c+d-a-b}$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta \nu}$$

$\Delta \nu$: moleen numeroen aldakuntza.

Gas eta disoluzio ez-ideialak

Gasetan idealitatea ez dagoenean, presioaren ordez, fugazitatea,

Disoluzioetan, idealitatea ez dagoenean, kontzentrazioen ordez,

aktibitatea a.

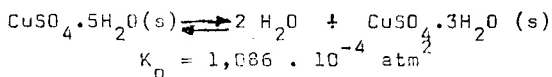
Problemak

1.- 10 ml-tako ganbara huts batetan, 448°C-tan, 0,5 mole I_2 eta 0,5 mole H_2 erreakzionarazten dira, ekilibrio-konstantearen balorea $K = 50$ delarik. a) K_p determina b) ganbarako presio totala determina c) Ekilibrioan zenbat mole I_2 geratzen dira erreakzio natu gabe. d) Ekilibrioko osagai bakoitzaren presio partziala determina: Erantzunak: a) $K_p = 50$; b) $p = 5,9 \text{ atm}$; c) 0,11 mole I_2 ; d) $P_{I_2} = P_{H_2} = 0,65 \text{ atm}$. $P_{HI} = 4,6 \text{ atm}$.

2.- Alkohol etiliko hutsezko mole bat azido azetiko hutsezko mole batekin nahasten bada, inguruko tenperaturan, ekilibrio nahastea $2/3$ mole estere eta $2/3$ mole ur ditu. a) K_c kalkula. b) 3 mole alkohol eta 1 mole azido nahasten bada, zenbat mole azido eta zenbat mole estere dago ekilibrioan. Erantzunak: a) $K_c = 4$ b) [estere] = 0,9 mole

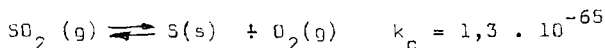
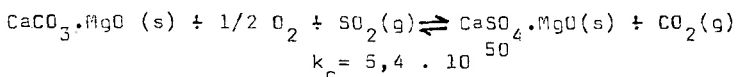
3.- Ag_2CO_3 , 110°C-tan sikatzen denean, airearen CO_2 -ren protzentaiak 1% izatea nahiko izango da Ag_2CO_3 -a ez deskonposatzeko? Erantzuna: Bai

4.- $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ delakoak noiz galduko du kristaltze ura? $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ delakoa sikatzaile ona izango da?



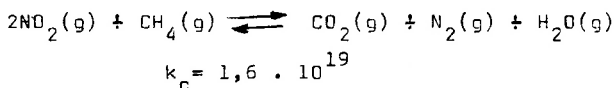
uraren p_v (25°C-tan) = 23,8 mm

5.- Ondoko erreakzioak kontutan edukirik, zein izango da SO_2 delakoaren kutsadura kentzeko prozesurik hoberena?



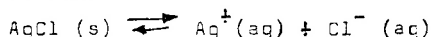
Erreakzio biak bizkorrak dira, labetako tenperaturetan behintzat. Erantzuna: lehena:

- 6.- Kotxeek NO_2 botatzen dute. Kontaminatzaile hau kentzeko, erreakzio honetaz pentsatu izan da:



Merezi du erreakzio hau ezeleratzeko katalizatzaile baten azterketa egitea ? Erantzuna: bai.

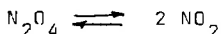
- 7.- Ekilibrio batean:



$$K_c = 1,0 \cdot 10^{-10} \quad \Delta H = 15,7 \text{ Kcal}$$

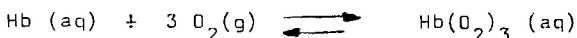
Zer gertatuko da a) Ag^+ gehituz b) Cl^- gehituz c) Ag^+ kenduz d) Cl^- kenduz e) temperatura altxatuz f) Ura ugarituz (disoluzioa diluituago eginez) Erantzunak: a) $\leftarrow$ b) $\leftarrow$ c) $\rightarrow$ d) $\rightarrow$ e) $\leftarrow$ f) $\rightarrow$.

- 8.- NO_2 delakoa (gorrixka) dimerizatzen da, N_2O_4 formatzeko (kolorega). Nehaste bat, 0°C -tan, ekilibrioan, kolorega da eta 100°C -tan, gorrixka. Erreakzio hau



endotermikoa ala exotermikoa da ? Erantzuna: endotermikoa

- 9.- Hemoglobina oxigenoarekin konbinatzen da, erreakzioa hau delarik



Nola interpretatzen da mendi garaietako mareoa ?

- 10.- PCl_5 delakoa erreakzio ganbara batetan sartzen da, ekilibrioan 250°C -tan eta 2 atm-tan lortzen delarik. Ekilibrio gasak PCl_3 delakoa 40,7% bolumenetan du. a) Zeintzu dira PCl_3 eta PCl_5 direlakoan presinak ? b) Determina K_p c) Nahastea 0,2 atm-tara hedatzen bada, determina disoziatuko den PCl_5 .

d) Kloroaren bolumen portzentaia.e) kloroaren presio partziala.

Erantzuanak: a) $P_{\text{PCl}_3} = 0,814 \text{ atm}$ b) $K_p = 1,78 \text{ atm}$ c) 94,8 %. d) 48,6 % e) $P_{\text{Cl}_2} = 0,0973 \text{ atm}$.

- 11.- HCN delakoaren 1 molar den disoluzio baten pH-a kalkulatu, disoziazio konstantea $k = 4,8 \cdot 10^{-10}$ delarik. Erantzuna: $\text{pH} = 4,6$
- 12.- Disoluzio baten $[\text{H}^+]$ -a kalkulatzeko, disoluzio hori HCOOH -tan 0,015 molar bada, eta HCl -tan 0,02 molar bada. Azido formikoaren $k_a = 1,8 \cdot 10^{-4}$. Erantzuna: $[\text{H}^+] = 0,02$
- 13.- Disoluzio baten $[\text{OH}^-]$ -a kalkulatu, disoluzio horren 200 cm^3 -k 0,005 mole NH_3 eta 0,005 mole piridina baditu. $k_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $k_b(\text{piridina}) = 1,5 \cdot 10^{-9}$. Erantzuna: $6,7 \cdot 10^{-4}$
- 14.- HCl -tan $5 \cdot 10^{-8}$ molar den disoluzio baten pH-a determinatu. Berdin 10^{-10} molar den beste disoluzio batena. Erantzuna: a) $\text{pH} = 6,89$; b) $\text{pH} = 7$.
- 15.- Disoluzio baten pH-a determinatu, baldin disoluzio hori 0,1 molar bada azido formikotik, ($k_a = 1,8 \cdot 10^{-4}$), eta 0,2 molar bada azido zianikotik ($k_a = 2,2 \cdot 10^{-4}$). Erantzuna: $\text{pH} = 2,1$.

15. GAIA

Konduktibitate elektrolitikoa. Elektrolitoen disoluzioen teoria.
Azido-base sistemak. Oreka ionikoak. Uraren produktu ionikoa.

Ekilibrio-konstanteen aplikapen bat: Elektrolitoak

1.- Elektrolitoak

Elektrolitoen disoluzioen teoria

2.- Elektrolito berezi batzu: azidoak
baseak

pH delakoa

3.- Breka ionikoak.
Ura.

Elektrolitoak

Materiaren propietateak aztertzerakoan, historian, erreakzio kimikoen legeak sortu ziren, (Lavoisier, Proust, Dalton...) eta lege experimental guztiak Dalton-en teoria atomiko-molekularraz azaltzen ziren. Dalton-en teoria 1802.ekoa izan zen, eta fenomeno experimental asko ondo azatzen zuen. Horregatik --Avogadro-ren hipotesia sartu ondoren--, oso tinko geratu zen.

Elektrizitatearen hasiera 1800.ean inguru izan arren, materiaren eta elektrizitatearen erlazioa ez zen 1830.erarte estudiatzen hasi, Faraday-k disoluzioak korrante elektrikoaz estudiatzen hasi zenean.

Faraday-k zera ikusi zuen:

- Disoluzio batzuk korrante elektriko garraiatzen dutela, eta beste batzuk ez (elektrolitoak eta ez-elektrolitoak). Fenomeno hau elektrolisi deitu zuen.
- Elektrolisiaren fenomenoak ez da korrante elektrikoaren garraiatze hutsa, baizik eta molekulen deskonposatzen bat.

Faraday-ren elektrolisiaren legeak

- 1.- Elektrodo batetan askatzen den substantziaren kuantitatea zirkuitutik pasatzen den elektrizitate kuantitatearen arauetara da.
- 2.- Elektrizitate kuantitate batek askatzen dituen substantzia desberdinen kuantitateak substantzia desberdinen ekibalente elektrokimikoaren arauetara dira. Ekibalente bat askatzeko behar den elektrizitate kuantitatea 96496 coulomb da.

Legeok experimentalki dira, hots, ez dute ezer esaten elektrolitoen naturaz.

Elektrolitoen konduktibitate elektrikoa

Elektrizitate garraiatze prozesu bat bezala, hemen ere elektrizitatearen legeak aplikatu daitezke. Adibidez, Ohm-en legea:

$$R = \frac{E}{I} \quad ; \quad \text{erresistentzia} = \frac{\text{potentzial diferentzia}}{\text{intensitatea}}$$

edo

$$C = \frac{I}{E} \quad ; \quad \text{konduktibitatea} = \frac{1}{R}$$

Konduktore elektriko batentzat:

$$R = \rho \frac{l}{S}$$

ρ : erresistentzia espezifiko

l : konduktorearen luzera

S : konduktorearen sekzioa

$$C = \chi \frac{S}{l}$$

χ : Konduktibitate espezifiko

(1 cm^3 -k duen konduktibitatea)

Disoluzio batetan:

Konduktibitatea kontzentrazioaren funtzioa da, eta konduktibitate molarra definitzen da:

$$\mu = \frac{\chi}{c/1000}$$

c : kontzentrazioa mole/litro-tan

χ : disoluzio 1 cm^3 baten konduktibitatea

Halaber, konduktibitate ekibalentea definitzen da

$$\Lambda = \frac{\chi}{c_e/1000}$$

c_e : kontzentrazioa, ekibalente/litro-tan

Elektrolitoekin Λ erabiltzen da.

Emaniko definizioak temperatura konstanterako balio dute

Λ -ren magnitudea kontzentrazioarekin aldatu egiten da,

Λ handitu egiten da

kontzentrazioa gutxitu egiten denean

eta balore limite batetara heltzen da: $\Lambda_0, \Lambda_\infty$

Konduktibitate ekibalente limitea,. Disoluzio oso diluitu batetan elektrolito batek duen konduktibitatea.

Konduktibitatearen aldakuntza kontzentrazioarekiko, Kohlrausch-en legeaz jakin daiteke:

$$\Lambda = \Lambda_0 - k \sqrt{c}$$

Elektrolitoak klasifikatzeko arau hau erabiltzen da:

Sendoak

$$\Lambda \approx \Lambda_0$$

HCl:

$$\begin{cases} \Lambda_{0,1} = 391,32 \, \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{ekv} \\ \Lambda_\infty = 426 \, \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{ekv} \end{cases}$$

Ahulak

$$\Lambda_0 \gg \Lambda$$

ACH:

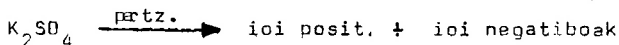
$$\begin{cases} \Lambda_{0,1} = 5,2 \, " \\ \Lambda_\infty = 390,71 \, " \end{cases}$$

Materiaren eta elektrizitatearen arteko harremana (edo, hobe esateko, materiaren natura elektrikoa) ez zen ondo azaltzen Dalton-en teoriatz. Horrela, beste teoria bat eraiki behar zen.

Arrhenius-en teoria

Disoluzioen propietate elektrikoak azaltzeko, 1887.ean Arrhenius-ek bere teoria presentatu zuen. Teoria honen arauera,

- . Elektrolitoak, disoluzioan edo fundituz daudenean, parzialki disoziatuta daude, ioi negatibotan eta ioi positibotan, karga totala zero delarik. Adibidez:



- . Disoluzioen karga-eramaleak --ioiak-- erradikaleak formatzen dituzten atomoak eta atomo-taldeak dira. Adibidez,

K_2SO_4 delakoa osatzen duten erradikaleak SO_4^{2-} eta K^+ dira. Beraz,



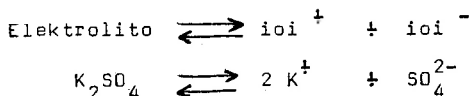
- . Ioiek elkarindependenteki aktuatzen dute, eta beren propietate fisiko-kimikoak ez dute zerikusirik beste ioien edo jatorrizko substantzien propietateekin.
- . Elektrolito baten disoziatzea prozesu errebertsiblea da, hots, ioiak berriz elkarkonbina daitezko jatorrizko substantziak emateko. Prozesu errebertsible hau ekilibrio baten gisan trata daiteke.

Teoria hau oso eztabaidatua izan zen, eta soilik 1900.etik aurrera onhartua izan zen. Ez-onhartzearen arrazoi nagusia hau izan zen: Demagun NaCl delakoaren disoluzio bat. Nola egongo dira Cl^- -zko eta Na^+ -zko atomoak (edo ioiak) uretan, hain erreaktiboak izanik?

Erantzuna: hidratazio (solbatazio) energiaren kausaz, ioiak egonkorrak dira.

Disoziazio-gradua determinatzeko aplikapena

Teoria aplikatuz, elektrolitoen disoluzioak honelako ekuilibrioak dituzte:



Ioiek elektrizitatea garraiatzen dute, elektrolito solidoek ez. Beraz, disoluzioaren konduktibitate elektrikoak elektrolitoaren disoziazio-gradua ematen du: zenbat eta disoziatuago, konduktibitate handiago.

Beste alde batetatik, disoluzioa oso diluitua denean, elektrolitoa zeharo disoziatuta egongo da, eta elektrolitoak garraia dezakeen elektrizitate kantitate maximoaren ideia bat emango digu

Beraz, disoluzio batetan, garraiatzen den elektrizitate kopurua Λ da (konduktibitate ionikoa)

Disoluzio oso diluitu batetan konduktibitate maximoa izango da, Λ_0 delarik. Definizioz, disoziazio-gradua, α , hau da:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$$

Λ : magnitude experimentalak da.

Λ_0 : konduktibitate ioniko limitea taulatuta dago, baina, kontuz, teoria honen arauera ioiek ez dute elkarrekin zerikusirik, eta K^+ delakoaren propietateek ez dute axolarik KNO_3 -tik etorri zein K_2SO_4 -tik etorri. Orduan zera egiten da:

$$\Lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^-$$

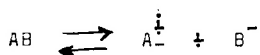
λ_0^+ : ioi positiboaren konduktibitate ioniko limitea

λ_0^- : ioi negatiboaren konduktibitate ioniko limitea

Eta konduktibitate limiteak kalkulatzeko bi ioien konduktibitate limiteak ikusi behar dira, eta gehitu:

$$\alpha = \frac{\Lambda \text{ (experimental)}}{\lambda_0^+ + \lambda_0^- \text{ (taulatuak)}}$$

Konduktibitate elektrikoaren neurketak eginik, ekilibrio konstantea neur genezake:



Disoziazio-gradua α bada:

$$K_c = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c(1-\alpha)}$$

$$K_c = \frac{c \left(\frac{\Lambda}{\Lambda_0} \right)^2}{1 - \left(\frac{\Lambda}{\Lambda_0} \right)} = \frac{c \Lambda^2}{\Lambda_0 (\Lambda_0 - \Lambda)}$$

Ostwald-en diluzio legea, elektrolito binarioentzat

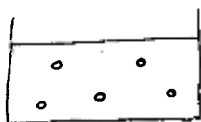
Teoriaren eta praktikaren konparaketa:

Teoria hau aplikatuz, K_c -ren balorea konstante mantentzen da elektrolito ahulentzat ($\Lambda_0 \gg \Lambda$), baina ez da konstante elektrolito sendoentzat ($\Lambda_0 \approx \Lambda$).

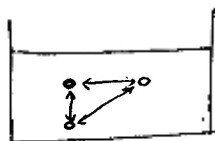
Beraz, Arrhenius-en teoriak elektrolito ahulentzat balio du eta ez sendoentzat.

Arrazioa: Arrhenius-en teoriak ez ditu ioien arteko elkarrekintzak kontutan hartzen, eta beharrezko da kontutan hartzea. Elektrolito ahuletan (α oso txikia), ioi gutti dago disoluzioan eta beren arteko elkarrekintzak oso txikiak dira. Baina elektrolito sendoetan, ioi aski dago, eta elkarrekintzak handiagoak izaten dira.

Honen kausaz, hots, partikulen arteko elkarrakzioen kausaz, kontzentrazioz dependitzen duten propietateak aldatu egiten dira, eta elkarrakzioetatzen dependitzen dute.



Kontzentrazioa gutsez
dependitzen dute
propietateak



Elkarrakzioetatzen ere
dependitzen dute
propietateak

Beraz, kontzentrazioa ez da informazio nahikoa sistema nola moldatzen den jakiteko. Horregatik kontzentrazioa erabili beharrean aktibitateak erabiltzen da:

$$a = \gamma c$$

c : kontzentrazioa

γ : aktibitate koefizientea

eta disoluzio errealetan kontzentrazioa jarri beharrean aktibitatea jarriko da.

$$K_c = \frac{a_c^c \cdot a_d^d}{a_a^a \cdot a_b^b}$$

Aktibitate koefizientea kalkulatzeko bidea:

$$\log \gamma = - A z_+ z_- \sqrt{\mu}$$

Debye-Hückel-en legea

μ : indar ionikoa

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$$

m : kontzentrazioa

i : ioi guztioi hedatua

z_i : ioiaren balentzia

A : disolbatzaileaz eta temperaturaz dependitzen duen konstantea (ura, 25°C-tan, 0,509).

Legen hau disoluzio diluituentzat balio du. Hain diluituak
 az, ira,

$$\log \gamma = - A z_+ z_- \sqrt{\mu} + c \mu$$

C : elektrolitoaren naturaz dependitzen duen konstantea da.

Azidoak eta baseak

Elektrolitoak estudiatzerakoan, Arrhenius-ek hiru multzotan
 banatu zituen:

a) Azidoak

Zeintzuk H^+ ioiak ematen baitituzte

b) Baseak

Zeintzuk OH^- ioiak ematen baitituzte

c) Gatzak

Zeintzuk beste ioi desberdinak ematen baitituzte

Azken hauek honelakoak izan daitezke

c1) Gatz azidoak

Gatzak bi katioi ematen dituenean, H^+ -a eta bestea

c2) Gatz basikoak

Gatzak bi anioi ematen dituenean, OH^- -a eta beste bat

c3) Gatz neutroak

Gatzak katioak eta anioiak ematen dituzte, H^+ -rik eta
 OH^- -rik agertzen ez direlarik.

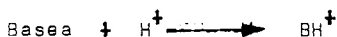
Brönsted eta Lowry-ren teoria

1923.ean, beste era honetara proposatu zuten azidoen eta
 baseen ideia:

Azidoak protoiak eman ditzaketen substantziak dira

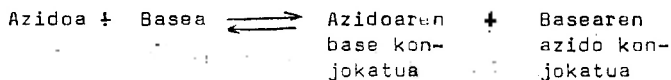
Baseak protoiak onhar ditzaketen substantziak dira

Horrela:

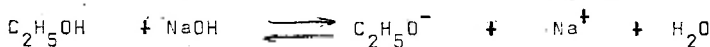
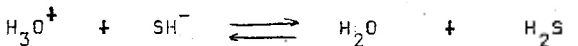
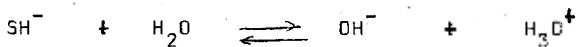
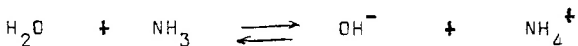
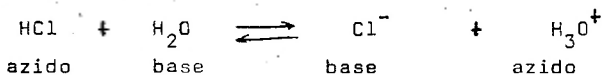


Baina orain A^- delakoak H^+ bat onhar dezake, eta base izango da (azidoaren base konjokatua).

Erreakzio biak batera gertatu behar dira, protoiak ezin dira libreki higitu, beste substantziekin konbinatu gabe. Horrela:

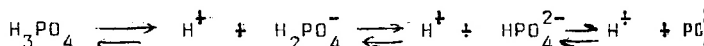


Adibidez:



Azido poliprotikoak era desberdinetara konportatzen dira.

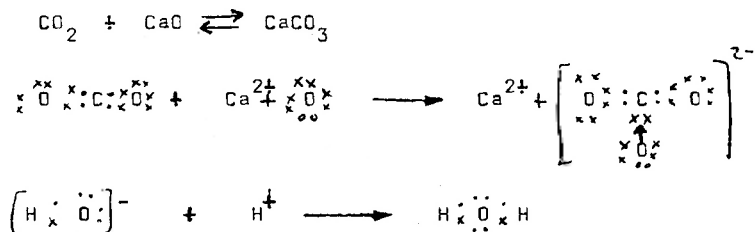
Adibidez, H_3PO_4 delakoa:



Lewis-en teoria

Disoluzioetan gertatzen ez diren erreakzio batzu azido-base erreakzio bezala estudia daitezke, azidoen eta basen kontzeptuak pixka bat aldatuz. Honela egin zuen Lewis-ek.

Beronen arauera, azido elektroi bikote bat onhar dezakeen substantzia da, eta base elektroi bikote bat konparti dezakeen substantzia. Erreakzioa kobalentzia bat litzateke. Adibidez:



Elektroiak harrapatzeko joera elektrofilia deitzen da, eta elektroiak emateko joera nukleofilia.

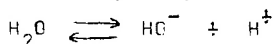
Azido-base kontzeptu hau oso zabala da, eta disoluziotan ez da beharrezko erabiltzea. Normalki, nahiko da Brönsted-Lowry-rena erabiltzea, eta bera erabiliko dugu, salbuespenak salbu.

Uraren produktu ionikoa

Urak duen konduktibitatea oso txikia da, baina hala ere balore bat ba du. Konduktibitate espezifikoa, experimentalki neurtua, hau da:

$$\chi = 0,055 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

Beraz, zertxobait disoziatu egongo da, eta ekilibrio hau izango da:



$$K'_w = \frac{[\text{OH}^{-}][\text{H}^{+}]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Ostwald-en legeaz,

$$k'_u = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{c \left(\frac{\Lambda}{\Lambda_0}\right)^2}{1 - \left(\frac{\Lambda}{\Lambda_0}\right)}$$

$$\Lambda = \frac{\chi}{c_e/1000} = \frac{\chi \cdot 1000}{c_e} = \frac{5,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1} \cdot 10^3 \text{ cm}^3/\text{l}}{55,5 \text{ ekib/litro}}$$

$$c_e = \frac{\text{ur ekibalenteen kopurua}}{\text{litro}} = \frac{1000 \text{ gr/16 gr/ekibal}}{1}$$

$$c_e = 55,5 \text{ ekib/litro}$$

$$\Lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^- = \lambda_{H^+}^+ + \lambda_{OH^-}^-$$

$$= 349,81 + 198,6 = 548,41 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2/\text{ekib}$$

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \frac{5,5 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot 10^3 \text{ cm}^3/\text{litro}}{55,5 \text{ ekib/litro} \cdot 548,41 \Omega^{-1} \text{ cm}^2/\text{ekib}}$$

$$= \frac{5,5 \cdot 10^{-5}}{55,5 \cdot 548,41}$$

$$k'_u = \frac{c \cdot \alpha^2}{1-\alpha} = c \cdot \alpha^2 = 55,5 \left(\frac{5,5 \cdot 10^{-5}}{55,5 \cdot 548,41} \right)^2$$

$$k'_u = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

Baina uraren kontzentrazioa, disoziazioa egin arren berdintsua denez,

$$k'_u \cdot 55,5 = [H^+][OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} \quad (25^\circ\text{C-tan})$$

eta $[H^+] = [OH^-]$ dela kontutan harturik:

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mole/litro} \quad (25^\circ\text{C-tan})$$

Beraz, ura neutroa da, ez kargarik ez dagoelako, baizik eta karga negatibo beste karga positibo dago.

Disoluzio azidoa

Disoluzio azidoetan $[H^+] > [OH^-]$

Disoluzio basikoa

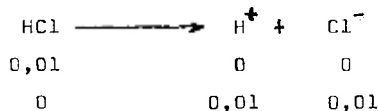
Disoluzio basikoetan, $[H^+] < [OH^-]$

Aziditatea neurtzeko bide bat: pH

Disoluzio azidoek duten indarra $[H^+]$ -ak emanikoa da. Beraz, $[H^+]$ -a neurtuz, disoluzioaren aziditatea jakin genezake.

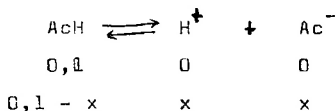
Adibidez,

0,01 mole HCl



beraz, $\underline{[H^+] = 0,01}$

0,1 mole AcH



$$K_c = \frac{[H^+][OH^-]}{[AcH]} = 1,79 \cdot 10^{-5}$$

$$K_c = \frac{x^2}{(0,1-x)} = \frac{1,79 \cdot 10^{-5}}{0,1}$$

$x \ll 0,1$

$$x = 1,34 \cdot 10^{-3} = [H^+]$$

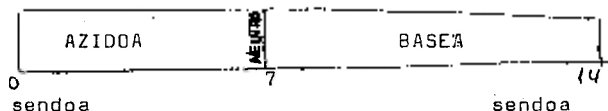
Beraz, HCl 0,01 delakoak AcH 0,1 baino aziditate gehiago du. Exponenteekin ibiltzea baino, hobe da pH-a definitzea:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

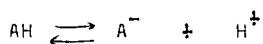
Lehen kasuan, $\text{pH} = 2$

Bigarren kasuan, $\text{pH} = 2,87$

Horrela pH eskala bat definitzen da:



Azido sendoagoak diren ala ez jakiteko, k_c ikustea nahiko da. Azidoa hau bada:



$$k_c = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{AH}]}$$

eta k_c handiago bada, $[\text{H}^+]$ handiago izango da.

Baseak neurtzeko

Demagun NaOH disoluzio bat 0,02 M



$$[\text{OH}^-] = 0,02$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad ; \quad [\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{0,02} = 5 \cdot 10^{-13}$$

$$\text{pH} = 12,3$$

Demagun orain NH_4OH 0,1 M

$$K_c = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

$$\alpha \ll 0,1$$

$$K_c = \frac{c \cdot \alpha^2}{(1 - \alpha)} \approx c \cdot \alpha^2 \quad \alpha = 1,33 \cdot 10^{-2}$$

$$c \cdot \alpha = 1,33 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,33 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{1,33 \cdot 10^{-3}} = 7,53 \cdot 10^{-11}$$

$$\text{pH} = 11,12$$

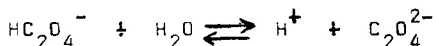
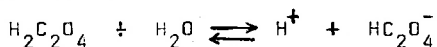
Azido karbonikoaren ionizazio konstante primarioa eta sekundarioak, 25°C-tan, $k_1 = 4,45 \cdot 10^{-7}$ eta $k_2 = 4,69 \cdot 10^{-10}$ dira, errespektiboki. Kalkulatu: a) HCO_3^- ioiaren ionizazio konstantea, base bezala. b) 0,2 molar den disoluzio baten pH-a, solutua NaHCO_3 delarik.

PROBLEMAK

H_2SO_3 -tan 0,100 molar diren 25 mililitrori 55 mililitro NaOH gehitzen diogu. Solumenak aditiboak direla suposatzen badugu, zein izango da disoluzioaren pH-a? Erant. 11,80

0,15 molar den azetato amonikozko disoluzio baten pH-a kalkula. Erantzuna: $\text{pH} = 7.0$

Azido oxalikoa azido diprotiko bat da, ondoko ekuazioen araberak disoziatzen dena:



Eta bakoitzeko disoziazioaren portzentaia kalkula, azido oxalikoaren kontzentrazioa 0,1 molar denean, eta azidoaren ionizazio-konstanteak $5,0 \cdot 10^{-2}$ eta $5,2 \cdot 10^{-5}$ badira. Erantzuna: 1.- 50%, 2.- 0,1%

Fenolftaleina koloregabea da eta pH-a 8,0 denean kolore morea hartzen hasten da, eta zeharo morea da pH-a 9,8 denean. Determina fenolftaleina koloretzatuko den a) 25 cm^3 -tako disoluzio batetan, zeinetan 1 cm^3 0,1 molar den NH_3 disolbaturik dagoen. b) disoluzio berdinean baina 0,1 gr amonio kloruro gehituz. Datua: NH_3 -aren ionizazio konstante $1,8 \cdot 10^{-5}$. Erantzuna: a) bai. b) ez

5.- $\text{pH} = 1,00$ duen disoluzio bat behar da, H_2SO_4 -z eginda. azido sulfurikoaren bigarren disoziazio konstantea $1,26 \cdot 10^{-2}$ bada, zein molaritatekoa izan beharko da disoluzioa? Erantzuna: 0,0900 molar

6.- $\text{pH} = 8,50$ duen disoluzio indargetzaile bat prestatu nahi da. a) KCN-zko 0,01 molekin eta laborategian dauden erreagentibo arruntekin, nola prestatuko zenuke disoluzio horretako litro bat. b) Disoluzio horren 100 ml-ri 0,00005 mole azido perkloriko gehitzen direnean, nola aldatuko da pH-a? c) hasierako disoluzioa 100 ml-ri 0,00005 mole NaOH gehitzen denean, nola aldatuko da pH-a?

azidoaren disoziazio-konstantea $4,8 \cdot 10^{-10}$.

- 7.- NH_3 -zko 0,250 molar den 10ml, NH_4NO_3 -zko 0,100 molar den 30 ml-rekin nahasten dira. Lortzen den disoluziaren pH-a kalkulatu; basearen disoziazio konstantea, $1,8 \cdot 10^{-5}$.

Erantzuna: 9,18

- 8.- Goiko problemako disoluzinari zenbat ml NH_3 0,250 molar gehitu beharko zaio pH-a 9,38 izateko. Erantzuna: 5,8 ml.

- 9.- 0,120 litro disoluzio indargetzaile bat dugu, 0,150 molar NaHSO_4 -tan eta 0,150 molar Na_2SO_4 -tan. Disoluzio horretara 10 mililitro NaOH 0,1 molar gehitzen badira, determinatu pH-a. Suposatu bolumenak aditiboak direla. Azido sulfurikoaren bigarren disoziazio konstantea, $1,26 \cdot 10^{-2}$ da.

Erantzuna: pH-a 1,963-tik 2,003-ra aldatzen da.

- 10.- Determinatu H_2CN^{2-} sistema hauen pH-a

a) HCN $1,0 \cdot 10^{-4}$ molar $K_a = 4,8 \cdot 10^{-10}$

b) NaCN $1,0 \cdot 10^{-1}$ molar

c) NH_4Cl $1,0 \cdot 10^{-2}$ molar $K_b = 1,78 \cdot 10^{-5}$

Erantzunak: a) 6,65 b) 11,2 c) 5,6

16. GAIA

Neutralizaketa. Indikatzaileak. Hidrolisia. Ioi amankomunaren
efektua. Disoluzio indargetzailea. Elektrolito sendoetako oreka.
Solubilitate produktua. Analisi kualitatiboaren oinharriak.

pH-ren neurketa

Indikatzaileak

Neutralizaketa

Azidimetriak, bolumetriak

Hidrolisia

- a) azido sendoa + ura
- b) azido ahula + ura
- c) base sendoa + ura
- d) base ahula + ura
- e) Gatzak (azido + base) sendoak + ura
 - (azido sendoa + base ahula) + ura
 - (azido ahula + base sendoa) + ura
 - (azido ahula + base ahula) + ura

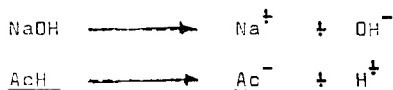
Ioi amankomunaren efektua

Disoluzio indargetzaileak

Solubilitate produktua eta analisi kualitatiboaren oin-harrisa.

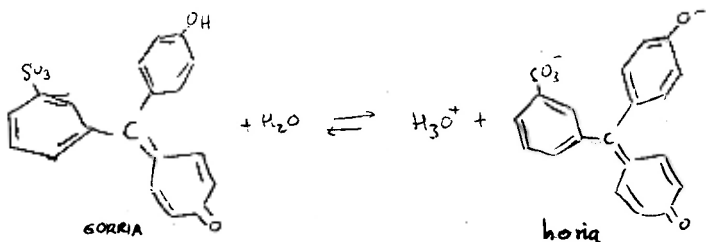
Disoluzio baten aziditatea neurtzeko biderik zehatzeha k_c eta kontzentrazioa ezagutzea da. Hala ere, gerta daiteke kontzentrazioa hain zehatz ezagutu ez izatea. Hots, disoluzio bat neutro edo ez-neutro den jakitea nahiko dateke.

Beste alde batetik, substantzien egitura inguru azidoetan eta substantzien egitura inguru basikoetan aldatu egiten da. Adibidez:

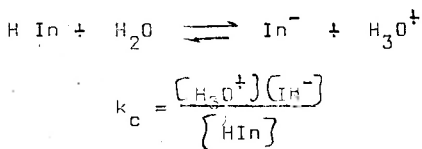


Substantzia neutroak eta kargatuak karba baten diferentzia dute (hidrogenoarekin edo hidroxiloarekin batera, noski), eta diferentzia horren kausaz, hots, egitura diferentzia horren kausaz, nabari daitekeen diferentziarik agertuko balitz, ingurua azidoa den ala ez jakingo genuke. Adibidez, AcH eta Ac^- direlakoak kolore desberdina edukiko balute, berehala jakingo genuke disoluzioa azidoa den ala ez.

Nabaritasun hori kolorez gertatzen denean, **INDIKATZAILEAK** ditugu. Adibidez, fenol-gorria:



Edo eta:



k_c -ren balorea konstantea denez, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ -ren balorearen

arabera kolorea aldatu egingo da.

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{k_c}{[H_3O^+]} = 0,1 \quad \text{gorria}$$

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = 1 \quad \text{laranja}$$

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = 10 \quad \text{horia}$$

$[H^+]$ -a 100 aldiz gutxitzen denean kolorea aldatu egingo da.

Indikatzaileak asko dira, eta beren aukera beren funtzioa arauera izango da. Disoluzio bat azidoa, neutroa ala basikoa jakiteko, kolorea desberdina izan beharko da azidotan eta basetan, hots

$$[H_3O^+] = 10^{-6} \quad (\text{azidoa, pH} = 6)$$

denean, indikatzaileak kolore batukan beharko du, eta

$$[H_3O^+] = 10^{-8} \quad (\text{basikoa, pH} = 8)$$

denean, indikatzaileak beste kolore bat. Orduan,

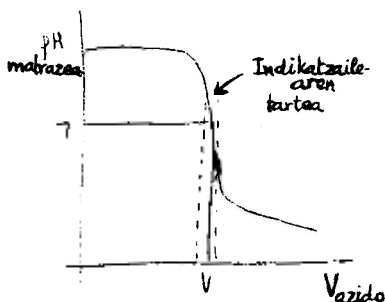
$$k_c \approx 10^{-7}$$

$$\frac{k_c}{10^{-6}} = 10^{-1} \longrightarrow k_c = 10^{-7}$$

$$\frac{k_c}{10^{-8}} = 10 \longrightarrow k_c = 10^{-7}$$

Kolore-aldakuntza nabaritzeko, $[H^+]$ -ren kontzentrazioa aldatu egin behar du, eta aldakuntza kolore desberdinak izateko adinakoa izan behar da, bestela ez da ezer ikusten. Erabiliena

		pH	
Metilozko laranja:	gorri	3,1 - 4,4	laranja
metilo-gorria :	gorri	4,4 - 6,2	horia
bromotimol-urdina:	horia	6,2 - 7,6	urdina



V neutralizatze bolumena. Puntu horretan indikatzailea kolorez aldatzen da. Orduan disoluzioa neutro izan behar duenez, azido kantitatea = base kantitatea, hots, (erreakzioa 1:1 bada):

mole azido = mole base

$$V_{\text{azido}} \cdot c_{\text{azido}} = V_{\text{base}} \cdot c_{\text{base}}$$

Bolumenaren eta kontzentrazioaren unitateak koherentak izan behar dute

Erreakzioa 2 : 1 bada (2 mole azido 1 mole basekin)
(2 HCl + Ca(OH)₂).

Goiiko erlazioa honela idatziko da:

2 . azidoaren moleak = basearen moleak

Hidrolisia

Nahiz eta titulua eduki, hidrolisiak ez du parte berezirik. Ez da elektrolitoen inak pko katioiak duten erreakzioa baizik.

a) Azido sendoak

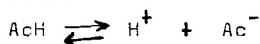
Ez dute hidrolisirik

b) Base sendoak

Ez dute hidrolisirik

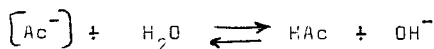
c) Azido ahulak

Hidrolisia dute:



$$K_a = \frac{(\text{Ac}^-)(\text{H}^+)}{(\text{AcH})} = 1,85 \cdot 10^{-5}$$

Baina [Ac⁻] anioiak proboizaleak dira, eta urari bat kentzeko gai dira:



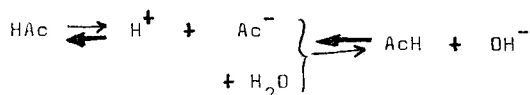
$$K_h = \frac{[HAc][OH^-]}{[Ac^-]}$$

Hidrolisiaren konstantearen kalkulaketa:

$$K_h = \frac{[AcH][OH^-]}{[AcH]} \cdot \frac{[H^+]}{[H^+]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1,85 \cdot 10^{-5}} = 5,4 \cdot 10^{-10}$$

beraz, hidrolisia oso gutti dago hedatuta.

laburki:



Numerikoki:

Demagun 1 molar HAc dugula

Hidrolisi gabe: $[HAc] = 1,0$ molar

$$[H^+] = [Ac^-] = 4,2 \cdot 10^{-3}$$

Hidrolisiarekin

$$K_h = 5,4 \cdot 10^{-10} = \frac{[HAc][OH^-]}{[Ac^-]} = \frac{1 \cdot [OH^-]}{[Ac^-]}$$

$$[Ac^-] = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ delarik}$$

$$[OH^-] = 4,2 \cdot 10^{-3} \cdot 5,4 \cdot 10^{-10} = 2,3 \cdot 10^{-14}$$

Azkenean: $[HAc]$: 1 molar

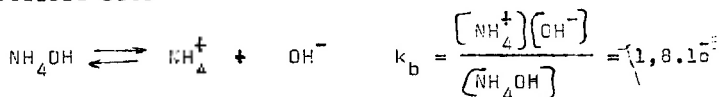
$[H^+]$: $4,2 \cdot 10^{-3}$ molar

$[Ac^-]$: $4,2 \cdot 10^{-3}$ molar

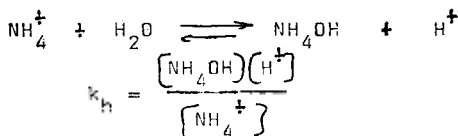
$[OH^-]$: arbuia garria, urak berak ematen diten
kantitateekin konparatuz.

d) base ahulak

Hidrolisia dute

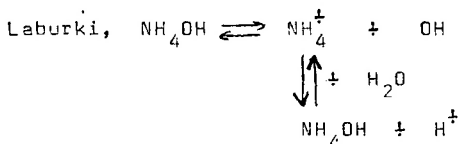


NH_4^+ katioiak OH^- -zaleak dira eta urari OH^- bat kentzen diote:



Hidrolisi-konstantearen kalkulua

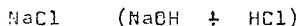
$$K_h = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+]} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,5 \cdot 10^{-10}$$



e) Gatzak

Hidrolisiak desberdinak dira, jatorriaren arauera. Ikus ditzagun:

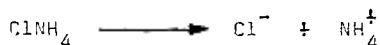
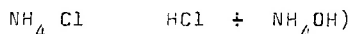
1.- Azido sendo + base sendotik datozen gatzak



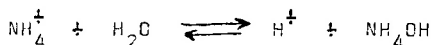
Ez dute hidrolisirik



2.- Azido sendo + base ahul



honelako gatzak zeharo disoziatuta daude, disoluzio diluituetan.



$$k_h = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{k_w}{k_b} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}}$$

$$k_h = 5,6 \cdot 10^{-10} = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Aziditatearen kalkulua : H^+ ?



hasieran c 0 0

ekilib. $c(1-\alpha) \approx c$ $c \alpha = [\text{H}^+]$ $c \alpha = [\text{H}^+]$

$$k_h = \frac{[\text{H}^+]^2}{c} \quad [\text{H}^+] = \sqrt{c \cdot k_h}$$

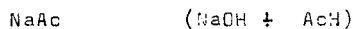
Adibidez, 0,1 molar ClNH_4 : 0,1 molar $[\text{Cl}^-]$
0,1 molar $[\text{NH}_4^+]$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{0,1 \cdot 5,6 \cdot 10^{-10}} = 7,5 \cdot 10^{-6}$$

$\text{pH} = 5,15$ azidoa

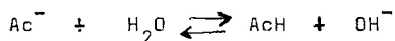
$[\text{H}^+]$ oso txikia da c -rekiko, beraz eginiko suposapena onda dago.

3.- Azido ahul eta base sendoa



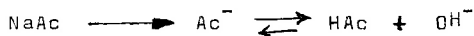
H⁺ nelako gatzak zeharo disoziatuak egoten dira disoluzio diluituetan

Ac⁻ hidrolizatu egiten da:



$$K_h = \frac{[\text{AcH}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1,85 \cdot 10^{-5}} = 5,4 \cdot 10^{-10}$$

Aziditatea kalkulatzeko:



$$K_h = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{Ac}^-]}$$

[NaAc] = 0,1 molar bada:

[Ac] = 0,1 molar izango da, eta

$$K_h = 5,4 \cdot 10^{-10} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{0,1}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{c K_h} = \sqrt{0,1 \cdot 5,4 \cdot 10^{-10}} = 7,5 \cdot 10^{-6}$$

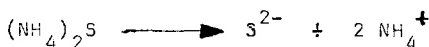
$$\text{pH} = 8,85 \quad \text{basikoa}$$

Goian eginiko suposapena ongi dago.

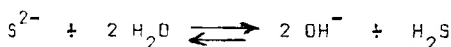
4.- Azido ahul eta base ahuletik datozen gatzak.



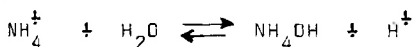
Disoluzio diluituetan, disolbatuak dagoena disoziatuak dago.



biak hidrolizatuko dira:



$$k_h = \frac{[OH^-]^2 [H_2S]}{[S^{2-}]} = \frac{k_w^2}{k_a} = \frac{[OH^-]^2 \cdot 1/2 [OH^-]}{[S^{2-}]}$$



$$k'_h = \frac{[NH_4OH][H^+]}{[NH_4^+]} = \frac{k_w}{k_b} = \frac{[H^+]^2}{[NH_4^+]}$$

$$\frac{k_h}{k'_h} = \frac{[OH^-]^3 [NH_4^+]}{2 [S^{2-}] [H^+]^2} = \frac{k_w^2 \cdot k_b}{k_w \cdot k_a} = \frac{[OH^-][H^+]}{k_a} k_b$$

Demagun hasierako kontzentrazioa $[(NH_4)_2S] = 0,1$ dela

hidrolisi-konstanteak oso baxuak direnez, $[S^{2-}] = 1/2 [NH_4^+]$

$$\frac{[OH^-]^2 \cdot 2[S^{2-}]}{2 [S^{2-}] [H^+]^2} = \frac{[H^+]}{k_a} k_b$$

$$\left[\frac{10^{-14}}{H^+} \right]^2 \cdot \frac{1}{[H^+]^2} = \frac{[H^+]}{k_a} k_b ;$$

$$[H^+]^5 = 10^{-28} \cdot \frac{k_a}{k_b} = 10^{-28} \cdot \frac{1,2 \cdot 10^{-15}}{1,8 \cdot 10^{-5}}$$

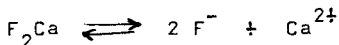
$$[H^+] = 2,3 \cdot 10^{-8} ; \text{ pH} = 7,6 \quad \text{basikoa}$$

Basikoa zela aurretik esan zitekeen, zeren H_2S azido gisan NH_4OH deñakoa base gisan ahulago da, eta kasu honetan, erlatiboki, NH_4OH -a sendoa da H_2S -rekiko. Beraz, $(NH_4)_2S$ base sendo + azido ahul gisan trata zitekeen.

Beste alde batetatik, pH-ak ez du dependitzen gatzaren kontzentrazioaz.

Ioi amankomunaren efektua

Elektrolito ahulek ekilibrio-konstante batez daude definituta. Disolu_zioari beste ioi bat gehitzen badugu, aurretik zegoenaren baten berdina, ekilibrioa desplazatua izango da, Le Chatelier-en printzipioaren arabera. Adibidez,

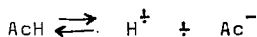


$$K_c = \frac{[F^-]^2 [Ca^{2+}]}{[F_2Ca]}$$

F^- gehiago gehitzen badugu, (NaF -ren formaz adibidez), ekilibrioa desplazatu egingo da, ezkerretara, eta F_2Ca gehiago prezipitatuko da.

Prezipitatuen kasuan, ioi amankomun bat gehitzeak solubilitatea gutxitu egiten du.

Azido batekin:



$$K_a = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} = 1,85 \cdot 10^{-5}$$

Demagun AcH 0,1 mole/litro dela. Orduan

$$[H^+] = 1,36 \cdot 10^{-3} \quad pH = 2,87$$

Orain, disoluzio horren 100 cm^3 -ri 1 cm^3 HCl 1Molar gehitzen diogu, hots,

$$[H^+] = \frac{\text{mole kopurua}}{\text{litro kopurua}} = \frac{x \text{ mole}}{10^{-3} \text{ lit}} = 1 \text{ molar}$$

10^{-3} mole H^+ gehitzen ditugu.

Orain, $[H^+]$ berria hau izango da:

$$[H^+] \approx 1,36 \cdot 10^{-3} + \frac{10^{-3}}{0,101} = 1,36 \cdot 10^{-3} + 10^{-2}$$

$$[H^+] = 1,136 \cdot 10^{-2} \quad pH = 1,94$$

azidotik datorren $[H^+]$ gutxiagotu egingo da.

Beraz, H^+ delakoa 10 aldiz handitu egin da, eta pH-a ia unitate batetan gutxitu egin da.

Aldakuntza hauk prozesu batzutarako oso handiak izan daitezke, batez ere prozesu biologikoetan, eta horrelako aldakuntzak eragotzeko, disoluzio indargetzaileak erabiltzen dira.

Disoluzio indargetzaileak

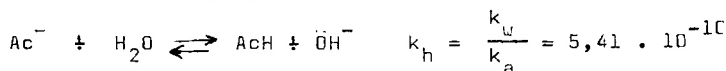
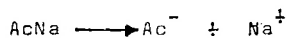
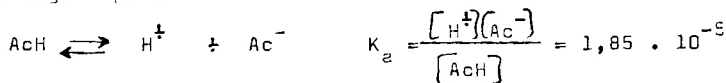
Disoluzio indargetzaileak pH-a konstantea edo ia konstantea mantentzen dutenak dira. Horretarako azido ahul baten (edo base ahul baten) eta bere gatzetariko baten disoluzinak prestatzen dira. Adibidez:

Demagun: disoluzio bat

$$AcH = 0,70 \text{ mole/litro}$$

$$AcNa = 0,60 \text{ mole/litro}$$

Determina dezagun pH-a



$$AcH = AcH_{\text{azido}} + AcH_{\text{hidrolisi}}$$

$$AcH_{\text{hasieran}} + 0 = AcH_{\text{hasieran}} = 0,70 \text{ molar}$$

$[H^+]$? hauxe da determinatzeko dena

$$[Ac^-] = Ac^-_{\text{azido}} + Ac^-_{\text{azetato}} = Ac^-_{\text{azetato}} = 0,60 \text{ molar}$$

$$K_a = 1,85 \cdot 10^{-5} = \frac{[H^+][Ac^-]}{[AcH]} = \frac{[H^+] \cdot 0,60}{0,70};$$

$$H^+ = \frac{1,85 \cdot 10^{-5} \cdot 0,70}{0,60} = 2,158 \cdot 10^{-5}$$

$$pH = 4,6658$$

Zer esanik ez dago: goiko numeroek zifra signifikatibo lar dute baina jarri ditut aldakuntzak ikusteko.

Ikus dezagun zer gertatzen den 100 cm^3 dituen disoluzio bati zer gertatzen zaion 1 cm^3 azido sendoa 1 molar gehitzen zaionean:

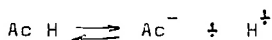
$$H^+_{\text{azido}} = 10^{-3} \text{ mole}$$

H^+ berria, AcH berria, Ac^- berria kalkulatu behar ditugu,

baina, berriak izan arren, hau bete beharko da:

$$K_a = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HA]}$$

AcH berria: Disoluzioan: Ac^- , H^+ , AcH eta Na^+ dauzkagu.
 H^+ gehiago botatzerakoan



ekilibrioia ezkerretara doa.

10^{-3} mole H^+ bota baditugu 100 cm^3 -tan, $[H^+] = 0,01 \text{ mole/l}$

Eta AcH berria = $0,70 + 0,01 = 0,701 \text{ mole/litro}$

Ac^- berria $0,01 \text{ mole/litro}$ formatu dira AcH ; horretarako Ac^- -zko $0,01 \text{ mole/litro}$ behar izan ditugu, eta beraz:

$$Ac^-_{\text{berria}} = 0,6 - 0,01 = 0,599 \text{ mole/litro}$$

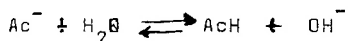
$$K_a = \frac{[H^+][Ac^-]}{[AcH]} ; [H^+] = \frac{K_a \cdot [AcH]}{[Ac^-]}$$

$$H^+ = \frac{1,85 \cdot 10^{-5} \cdot 0,701}{0,599} = 2,1605 \cdot 10^{-5}$$

$$\underline{pH = 4,6645}$$

Orain 1 cm^3 base sendo gehi ditzagun (100 cm^3 -ri)

$$\text{OH}^- = 0,01 \text{ mole/litro}$$



$$0,01 \text{ mole}$$

$$\text{Ac}^-_{\text{berria}} = 0,60 + 0,01 = 0,601$$

$$\text{AcH}_{\text{berria}} = 0,70 - 0,01 = 0,699$$

$$[\text{H}^+] = \frac{k_a [\text{AcH}]}{[\text{Ac}^-]} = \frac{1,85 \cdot 10^{-5} \cdot 0,699}{0,601} = 2,1516 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 4,667$$

Nola lortu pH konkretu bat ?

Adibidez, nola lortu $\text{pH} = 4,5$?

$$\text{pH} = 4,5 \quad [\text{H}^+] = 3,1623 \cdot 10^{-5}$$

$$k_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{AcH}]} = 1,86 \cdot 10^{-5} = \frac{3,1623 \cdot 10^{-5} [\text{Ac}^-]}{[\text{AcH}]}$$

$$\frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{AcH}]} = 0,585$$

Beraz, $4,5 \text{ pH}$ duen disoluzioa prestatzeko nahiko da $[\text{Ac}^-]$ eta $[\text{AcH}]$ kontzentrazioak $0,585$ erlazioan egotea:

1 molar AcH + $0,585$ molar AcNa

$0,1$ molar AcH + $0,0585$ molar AcNa

.....

Oharra: Honelako pH -a duten disoluzio indargetzaileak lortzeko, Ac^- -ren eta AcH -ren kontzentrazioak pixkat handi-
txoak izan behar dute, bestela beste azido ahul bat erabili
behar da.

(Disoluzioaren pH -a eta azidoaren pK_a oso antzerakoak izan
behar dira).

pH basikoa duen disoluzio indargetzailea

NH_4OH 1 molar

ClNH_4 0,5 molar

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$[\text{OH}^-] ?$

$[\text{NH}_4^+] = 0,5$

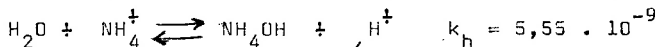
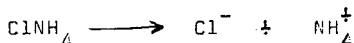
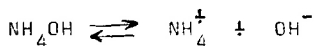
$$[\text{OH}^-] = \frac{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 1}{0,5} = 3,6 \cdot 10^{-5}$$

$[\text{NH}_4\text{OH}] = 1$

$$\text{pH} = 9,5563$$

Disoluzio horren 100 cm^3 -ri 1 cm^3 azido sendo gehitzean

$$\text{H}^+ = 10^{-2} \text{ mole/litro}$$



0,01 mole gehiago

$$[\text{NH}_4^+] = 0,5 + 0,01 = 0,51 \text{ mole/litro}$$

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = 1 - 0,01 = 0,99$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,99}{0,51} = 3,49 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 9,54$$

Disoluzio indargetzaile basiko bat lortzeko

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_b([\text{BOH}])}{[\text{B}^+]} = \frac{[\text{BOH}]}{[\text{B}^+]} \cdot K_b$$

pH konkretu bat duen disoluzio indargetzaile bat egiteko, ren $\text{p}K_b$ pH-ren oso antzerakoa izatea komeni da hemen er

pH basikoa duen disoluzio indargetzailea

NH_4OH 1 molar

ClNH_4 0,5 molar

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$[\text{OH}^-] ?$

$$[\text{NH}_4^+] = 0,5$$

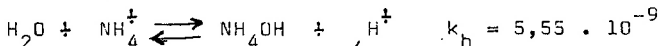
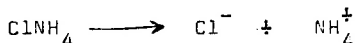
$$[\text{OH}^-] = \frac{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 1}{0,5} = 3,6 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = 1$$

$$\text{pH} = 9,5363$$

Disoluzio horren 100 cm³-ri 1cm³ azido sendo gehitzean

$$\text{H}^+ = 10^{-2} \text{ mole/litro}$$



0,01 mole gehiago

$$[\text{NH}_4^+] = 0,5 + 0,01 = 0,51 \text{ mole/litro}$$

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = 1 - 0,01 = 0,99 \quad "$$

$$\text{OH}^- = \frac{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,99}{0,51} = 3,49 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 9,54$$

Disoluzio indargetzaile basiko bat lortzeko

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_b [\text{BOH}]}{[\text{B}^+]} = \frac{[\text{BOH}]}{[\text{B}^+]} \cdot K_b$$

pH konkretu bat duen disoluzio indargetzaile bat egiteko, basearen pK_b pH-ren oso antzerakoa izatea komeni da hemen ere.

Generalki, pH deteminatu baten disoluzio indargetzaile bat nahi denean,

$$\begin{aligned} [H^+] &\simeq k_a \\ \text{edo } [OH^-] &\simeq k_b \end{aligned}$$

Disoluzio indargetzaileak azidoen edo baseen disoziazio konstanteen araueraoak dira

Ekilibrio sendoetako ekilibrioak

Disoluzioan hiru prozesu daude:

disoluzioa, disoziazioa, hidrolisia

Solido disolbatu disoziatu hidrolizatu

Elektrolito solubleak: NaAc, HAc, NaOH...

Solido $\rightarrow$ disolbatu $\rightleftharpoons$ disoziatu $\times$ hidrolizatu
(likido) (agregatu (ioiak)
molekula-
rrak)

Elektrolito sendoak ez dira hidrolizaten, disoluzioan, agregatu molekularrak eta ioiak daude.

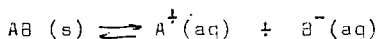
Elektrolito ez solubleak: $Al(OH)_3$; FeS

solido $\rightleftharpoons$ disolbatu $\rightarrow$ disoziatu $\rightarrow$ hidrolizatu
(prezipit)

Elektrolito ez-solubleak disoluzioan prezipitaturik daude, eta disoluzioan dauden apurrak solidoarekin ekilibrioan daude, disoluzioan dauden apurrak zehar disoziatuta daude, eta hidrolisia pairatzen dute, aurreak esan denaren arauera.

Solubilitate produktua

Elektrolito ez-solbleak ekilibrio hau dute



$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

Ez-solublea denez, $[AB]$ kontzentrazioa oso gutti aldatzen da disoluzioaren kausaz, eta

$$K[AB] = [A^+][B^-] = K_s, p_s$$

Adibidez, $AgCl$ $K_s = 10^{-10}$

$$BaCO_3 \quad K_s = 8,10 \cdot 10^{-9}$$

$$HgS \quad K_s = 4 \cdot 10^{-52}$$

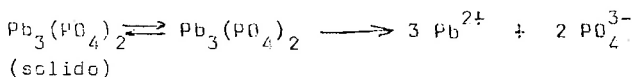
$$AgI \quad K_s = 1,5 \cdot 10^{-16}$$

Solubilitatea, definizioz, zera da: ur kantitate batetan disolbatzen den substantzia baten pisua. Adibidez

$Pb_3(PO_4)_2$ delakoaren solubilitatea 0,137 mgr/litro da
Zein da solubilitate produktua ?

$$0,137 \cdot 10^{-3} \text{ gr/ l disolbatzen dira}$$

$$\text{hots, } \frac{0,137 \cdot 10^{-3}}{311,58} = 1,69 \cdot 10^{-7} \text{ mole/litro disolbatzen dira}$$

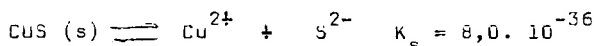
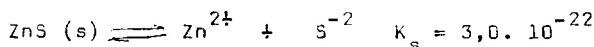


$$p_s = [Pb^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2 = (3 \cdot 1,69 \cdot 10^{-7})^3 (2 \cdot 1,69 \cdot 10^{-7})^2 =$$

$$p_s = 1,43 \cdot 10^{-32}$$

Solubilitate produktu_a eta analisi kualitatiboaren oinharria

Katioi metalikoak bereizteko, bide bat solubilitate produktua da. Adibidez, Demagun H_2S delakoaren disoluzio saturatu batek ($[S^{2-}] = 8,1 \cdot 10^{-21} M$), $[Zn^{2+}]$ eta $[Cu^{2+}]$ ioiek dituela, bien kontzentrazioak berdinak eta 0,01 Molar direlarik Katioiok prezipitatuko dute ?



disoluzioan dauden ioien produktuak hauk dira:

$$[S^{2-}][Zn^{2+}] = 8,1 \cdot 10^{-21} \cdot 0,01 = 8,1 \cdot 10^{-23}$$

$$[S^{2-}][Cu^{2+}] = 8,1 \cdot 10^{-21} \cdot 0,01 = 8,1 \cdot 10^{-23}$$

Eta beraz

$$[S^{2-}][Zn^{2+}] < K_s \quad \text{Ez du prezipitatuko}$$

(prezipitazioa $K_s =$ kontzentrazioen produktua dena hasiko da).

$$[S^{2-}][Cu^{2+}] > K_s \quad \text{Prezipitatuko du}$$

prezipitaketa selektiboa ere egin daiteke.

Har dezagun, adibidez, SZn , eta SFe

$$K_s(SFe) = 3,7 \cdot 10^{-19}$$

$$K_s(SZn) = 3 \cdot 10^{-22}$$

Beraz, ZnS -ren solubilitatea tikiago FeS -rena baino. Posible da ZnS prezipitatzera eta FeS disoluzioan utzi ?

$$\text{Demagun disoluzio batetan } [Zn^{2+}] = [Fe^{2+}] = 0,1 \text{ dela.}$$

Prezipitaketa selektiboa egiteko,

$$[S^{2-}] = \frac{3,7 \cdot 10^{-19}}{0,1} = 3,7 \cdot 10^{-18}$$

$[S^{2-}] \geq 3,7 \cdot 10^{-18}$ denean FeS prezipitateko da. Beraz, ez prezipitatezko, $[S^{2-}] < 3,7 \cdot 10^{-18}$

Beste alde batetik,

$$[S^{2-}] = \frac{3,0 \cdot 10^{-22}}{0,1} = 3,0 \cdot 10^{-21}$$

$[S^{2-}] \geq 3,0 \cdot 10^{-21}$ denean, ZnS prezipitatuko da.

Orduan, ZnS prezipita dezan eta FeS prezipita ez dezan,

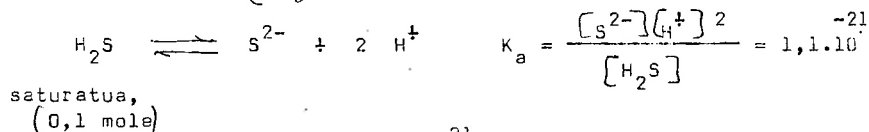
$$3,0 \cdot 10^{-21} \leq [S^{2-}] \leq 3,7 \cdot 10^{-18}$$

Suposa dezagun $[S^{2-}] = 10^{-18}$ dela. Zenbat $[Zn^{2+}]$ geraturikoa disoluzioan?

$$[Zn^{2+}][S^{2-}] = 3,0 \cdot 10^{-22} ; [Zn^{2+}] = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mole/lit}$$

Beraz, $[Zn^{2+}]$ -a 0,1 moletetik disoluzioan $3,0 \cdot 10^{-4}$ -ra jaisten da. Prezipitazioa ia osoa da.

$$\text{Nola lortu } [S^{2-}] = 10^{-18}$$



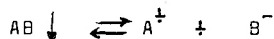
$$[S^{2-}] = \frac{1,1 \cdot 10^{-21} \cdot 0,1}{[H^+]^2} = 10^{-18}$$

$$[H^+]^2 = 1,1 \cdot 10^{-4} \quad [H^+] = 0,01$$

Beraz, disoluzioari, $[H^+] = 0,01$ mole/litro gehitu behar zaio.

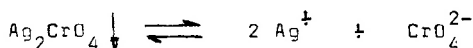
Prezipitatuak berdisolbatzen

Elektrolito ez-soluble asko solubiliza daitezke ekilibrioa aldatuz:



Posible bada ekilibrioa ezkerretara eramatea, AB disolbatu egingo da. Ezkerretara eramateko, (A^+) edo (B^-) kendu egin behar dira.

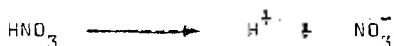
Adibidez,



$$K_s = 3,9 \cdot 10^{-12}$$

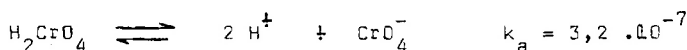
$$[Cr^{2-}] = 1,53 \cdot 10^{-4} \text{ mole/litro}$$

Baldin HNO_3 gehitzen badugu,



eta disoluzioa 0,1 M izan arte, $[NO_3^-]$ -tan

Baina, beste alde batetik:



$$K_a = \frac{[H^+]^2 [CrO_4^{2-}]}{[H_2CrO_4]} = \frac{0,1^2 \cdot 1,53 \cdot 10^{-4}}{[H_2CrO_4]} = 3,2 \cdot 10^{-7}$$

$$[H_2CrO_4] = 4,78 \cdot 10^{-2} \text{ molar}$$

$[CrO_4^{2-}]$ delakoak $[H_2CrO_4]$ formatzeko joera du, disoluzioa

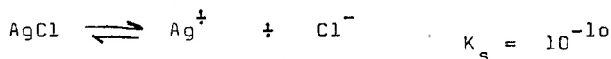
$[H_2CrO_4]$ -tan $4,78 \cdot 10^{-2}$ molar izan arte.

Gauza berdin Al(OH)₃-rekin ($K_s = 2 \cdot 10^{-33}$)

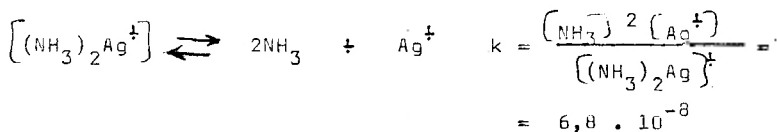
Azidoa gehituz, disolbatzen da.

Bigarren bidea prezipitatuak disolbatzeko: Konplexuak formatuz

Horretarako konplexuaren estabilitatea handiago izan behar da solubilitate produktua baino. Adibidez:



NH_3 gehituz soluzioari:



Demagun NH_3 0,1 molar egiten dugula. Zenbat Ag^+ utziko du disoluzioan?

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K[(\text{NH}_3)_2\text{Ag}^+]}{[\text{NH}_3]^2} = 6,8 \cdot 10^{-7} \text{ mole/litro}$$

Kloroaren kontzentrazioa, prezipitatu formatzeko, hau izango da

$$[\text{Cl}^-] = \frac{10^{-10}}{6,8 \cdot 10^{-7}} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mole/litro}$$

Amoniakorik ez zegoenean, $[\text{Cl}^-] = 10^{-5}$ (AgCl hutsa bazegoen) Beraz, zerbait disolbatu egin da.

PROBLEMAK

- 1.- Experimentalki, behan ematen diren produktuen solubilitateak determinatu izan dira. Solubilitate produktuak determinatu. Solubilitatea $\text{gramo} \cdot 100 \text{ cm}^3$ disoluzioko ematen da.
- a) $\text{AgI} : 2,88 \cdot 10^{-7}$ b) $\text{BaSO}_4 : 2,4 \cdot 10^{-4}$ c) $\text{Cd(OH)}_2 : 2,06 \cdot 10^{-4}$ d) $\text{SrF}_2 : 1,22 \cdot 10^{-2}$ e) $\text{Ag}_3\text{PO}_4 : 8,5 \cdot 10^{-4}$ f) $\text{PbS} : 8,6 \cdot 10^{-14}$ g) $\text{As}_2\text{S}_3 : 5,17 \cdot 10^{-5}$ h) $\text{BaCO}_3 : 1,4 \cdot 10^{-3}$. Erantzunak: a) $1,5 \cdot 10^{-16}$ b) $1,06 \cdot 10^{-10}$ c) $1,11 \cdot 10^{-14}$ d) $3,66 \cdot 10^{-9}$ e) $4,54 \cdot 10^{-18}$ f) $1,29 \cdot 10^{-29}$ g) $4,42 \cdot 10^{-27}$ h) $5,01 \cdot 10^{-9}$
- 2.- Ondoko konposatuensolubilitatea kalkula, hidrolisiaaren efektuak artuiz (solubilitatea mole/litro-tan eman).
- a) HgS ($p_s = 10^{-54}$) b) SrCrO_4 ($p_s = 3,6 \cdot 10^{-5}$) c) BaC_2O_4 ($p_s = 2 \cdot 10^{-9}$) d) Ag_2S ($p_s = 10^{-51}$) e) PbI_2 ($p_s = 9 \cdot 10^{-9}$) f) Zn(OH)_2 ($p_s = 10^{-17}$). Erantzunak: a) 10^{-27} mole/litro b) $6 \cdot 10^{-3}$ c) $4,47 \cdot 10^{-5}$ d) $6,3 \cdot 10^{-18}$ e) $1,31 \cdot 10^{-3}$ f) $1,36 \cdot 10^{-6}$
- 3.- Zentat $\text{gramo CaC}_2\text{O}_4$ disolbatuko dira ondoko disoluzioen 1 litrotan a) ura b) $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ c) CaCl_2 d) NaNO_3 0,1 m $p_s = 2 \cdot 10^{-9}$ (0,1 molar) (0,01 molar) Erantzunak: a) $5,72 \cdot 10^{-3}$ b) $2,56 \cdot 10^{-6}$ c) $2,56 \cdot 10^{-5}$
- 4.- Disoluzio bat 0,02 molar da $\text{Pb(NO}_3)_2$ -tan eta 0,02 molar $\text{Ba(NO}_3)_2$ -tan. Astiro astiro K_2CrO_4 gehitzen da. a) zein ioi prezipitatuko da lehendabizi? b) Zein izango da ioi horren kontzentrazioa bigarren ioia prezipitatzeko hasten denean? $p_s \text{ PbCrO}_4 = 2 \cdot 10^{-14}$; $p_s \text{ BaCrO}_4 = 2 \cdot 10^{-10}$ Erantzunak: a) Pb b) $2 \cdot 10^{-6}$

- 5.- 1 ml $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 molar 100 ml disoluzio saturatu bati, SrCrO_4 -tan, gehitzen zaionean, zenbat miligramo PbCrO_4 prezipitatuko dute? $P_s \text{ SrCrO}_4 = 3,6 \cdot 10^{-5}$. $P_s \text{ PbCrO}_4 = 2 \cdot 10^{-14}$. Erantzuna: 32,2 mgr.
- 6.- Zenbat gramo NH_4Cl gehitu behar zaio 500 ml-tako disoluzio bati, zeinek 3 gr $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ eta 5 gr NH_3 dituen? $\text{Mg}(\text{OH})_2$ delakoa ez prezipitatzeko? Erantzuna: 18,03 gr $P_s \text{ Mg}(\text{OH})_2 = 10^{-11}$.

17 . GAIA

Oxidatze-erreduzitze fenomenoak. Ekuazioen berdintzea. Red-Ox orekak. Korrontea produzitzeko pilak. Elektrodo potentzialak.

OXIDAZIO-ERREDUZIO ERREAKZIOAK

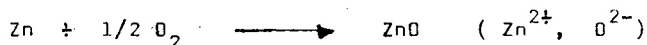
Aurrean, azido-base moetak erreakzioak ikusi dira, protonen transferentziaz azaltzen direlarik.

Hala ere, ba daude elektroien transferentziaz azal daitezkeen erreakzioak, hala nola:



Oxidatze izena, esannahi hedapen batetatik dator.

Oxidatzea, zentzu hertsian, honelako erreakzio bat da:



Non zinka oxidatu egiten baita, 2 elektroi galduz.

Elektroiak galduz, elementu bat oxidatu egiten da, erreakzio honi oxidatze deritzo

Halaber, substantzia batek elektroiak irabazten dituenean, erreduzitu egiten da, eta erreakzio honi erreduzitze deritzo



Zn: oxidatu egin da (elektroiak galdu baititu)

Cu^{2+} : erreduzitu egin da (elektroiak irabazi baititu)

Zn: erreduktore bat

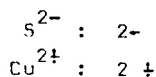
Cu^{2+} : oxidatzaile da

Oxidazio-egoerak

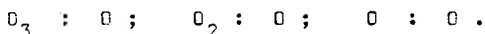
Materia deskribitzeko oxidazio egoera deskribatzea beharrezkoa da, eta hori oxidazio egoeren bidez egiten da.

Elementuekin ez dago problemarik:

Elementuen oxidazio egoerak atomen karga hutse da:



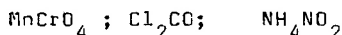
Elementu naturaletan, e ozein forma alotropikotan, oxidazio-egoera 0 da.



Molekuletan hitzarmenak hartu egin behar dira:

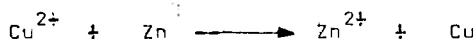
- oxigenoaren oxidazio-egoera - 2 da, konposatu guztietan, peroxidoeen salbu
- hidrogenoaren oxidazio-egoera + 1 da hidruroetan salbu (-1)
- molekulak neutroak izan behar dira.

Aurki oxidazio egoerak

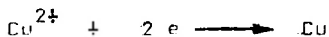


Erreakzio-erdia

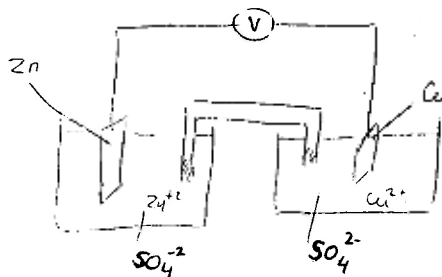
Azido-base erreakzioetan bezala, ezi daiteke oxidatzaile bat erreduktore gabe egon, eta alderantziz. Horrela:



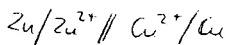
erreakzioa bi zatitan idatz daiteke:



Nahiz eta biak batera gertatu, bi erreakzio-erdiak leku desberdinetan gerta daitezke. Honeleko muntaia egitea nahiko da:

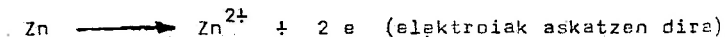


V. voltmetro

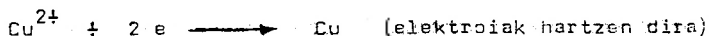


bi ontzi, elkarrekin komunikaturik gatz-zubi baten bidez
(NH_4NO_3 , KCl disoluzioak)

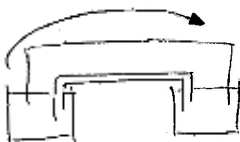
Hitzarmenez, ezkerretan:



Eskuinan:



Elektroiak kanpo-zirkuitutik honela doaz:



Zinka (metalikoa) desagertuz doa, eta kobrea metalikoa agertuz. Aktibitate elektrikoa jarraituko luke zirkuitua, Cu^{2+} eta konexioak dauden artean.

Gatz-zubiaren funtzioa zera da: karga metaketa galeratzen du karga negatiboa zubian zehar joaten uzten delarik

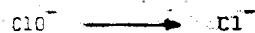
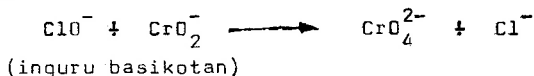
Erreakzio guztiak bezala hauk ere berdandu egin behar dira

- 1.- Hasierako eta bukaerako atomoak berdinak izan behar dute
- 2.- Hasierako eta bukaerako karga berdinak izan behar dute

Erreakzio guztietan pauso hauk bete behar dira:

- a) Ikus zeintzu oxidatzen eta zeintzu erreduzitzen den:
- b) Erreakzio-erdiak idatz
- c) Erreakzio-erdiak berdin
- d) Erreakzio-erdiak gehi

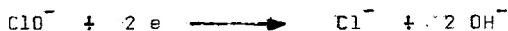
labidez:



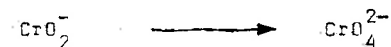
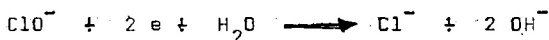
loroak 2 e atabazi ditu



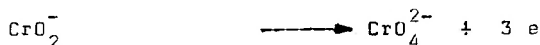
kargak berdintzeko, inguru basikotan:



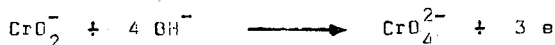
atomoak berdintzeko



kromoak 3 elektroi galdu behar ditu



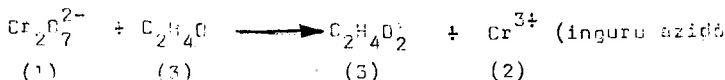
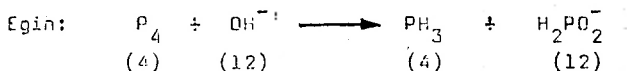
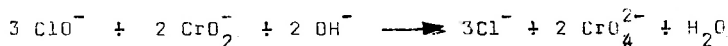
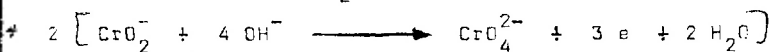
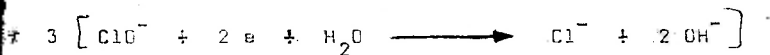
kargak berdintzeko OH^- (inguru basikoa)



atomoak berdintzeko ura:



Bi erreakzio-erdiak gehitu:

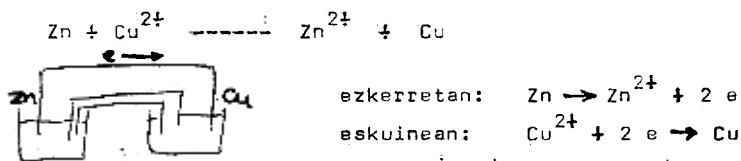


Pila

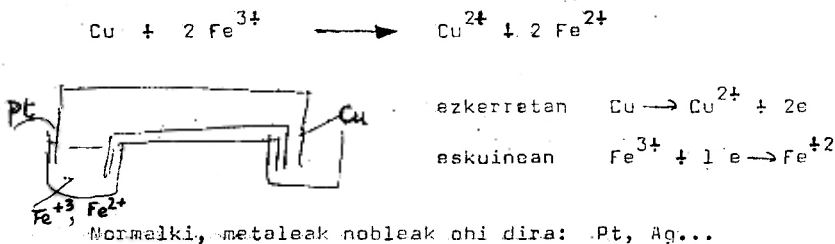
Oxidatze-erreduzitze fenomenoak bereziki gerta daitezke, eta bakoitzean elektrodo batetan gertatzen da. Elektrodo biak konpuziruitu batez lotuz, pila bat osotzen dute.

Pila baten elektrodoak hiru eratakoak izan daitezke

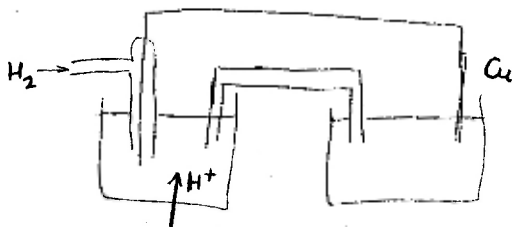
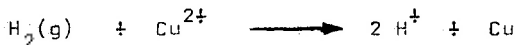
1.- Elektrodiak erreduzitu eta oxidatu egiten dira



2.- Elektrodoak metate inertez osotuta daude. Soilik elektroien euskarrien funtzioa egiten dute. Adibidez:



3.- Gas-elektrodoak



Pilen potentzialeak neutzen

Piletan elektron korrante bat dagoela argi da. Elektroen korrante hori neurtzeko biderik onena voltmetro bat da. Bi elektrodoen artean dauden voltaiek pilen aktibitatea markatzen duten faktoreak emango dizkigu.

Experimentalki, zera ikusten da:

Boltaia elektrodoen kontzentrazioz aldatzen dela

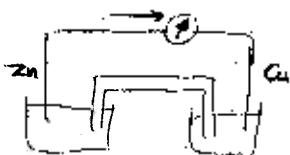
Boltaia temperaturaz aldatzen dela

Boltaia elektrodoen naturaz aldatzen dela.

Beste faktoreetaz ez du dependentzianik. Konperaketak egiteko, baldintza standarak definitzen dira

- disolbaturik dauden substantziarentzat, 1 molar
- gasentzat, 1 atmosfera
- substantzia puruentzat, 25°C-tan forma egonikorrarena
- temperatura 25°C.

Besterik esaten ez den artean, baldintza standardetan egingo ditugu.



Demagun alboko pila, baldintza standardetan.

Boltmetroak balore bat emango digu: $\Delta E^\circ = 1,10$ volt

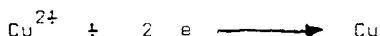
Elektrodoak aldatuz, boltmetroak balore bat emango du: balore berdina da: $\Delta E^\circ = 1,10$ volt

Egoera hau nahasgarria izan ez dadin, hitzarmen bat egin da:

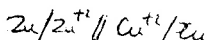
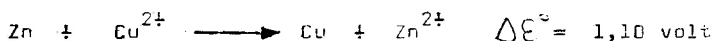
Ezkerretako elektrodoan oxidazioak gertatzen dira, elektroioak askatzen dira:



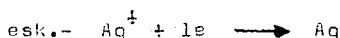
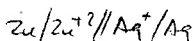
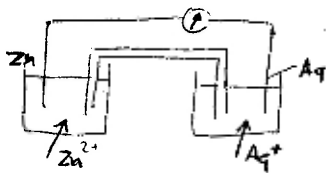
elektroiak kanpo-zirkuitutik ezkerretatik eskuinetera doaz. Eskuineko elektrodoan, erredukzioak gertatzen dira, elektroiak hartzen dira:



horrela eginak, $\Delta \mathcal{E}^{\circ}$ beti positibo izango da



Añibidez, oxidatze-erreduzitze bat hau da:

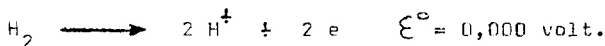


$$\Delta \mathcal{E}^{\circ} = 1,56 \text{ volt}$$

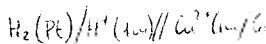
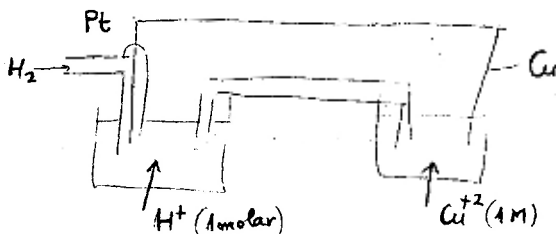
Pilen boltaia ez-ezaqunak neurtzen

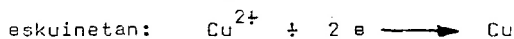
Red-ox erreakzioak bi ataletan bana daitezkeenez, posible diren pila guztiak baino posible diren pila-erdiak taulatzea askoz ere errezago izango da.

Horretarako unitate bat hartzen da, eta unitatearekiko besteak neurtzen dira. Unitate hori hidrogenoa da. Hots:



eta berarekiko beste guztiak neurtzen dira:



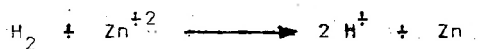


voltametroan, $\Delta \mathcal{E}^0 = 0,34 \text{ volt}$



eta horrela ikusten dugu taulatan.

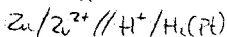
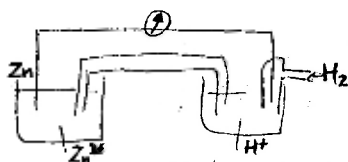
Batzutan ez da posible hori egitea, zeren hidrogenozko elektrodoak ezkerretan mantenduz, elektroiak fluxua alderantzizkoa, hitzarmenaren kontra.



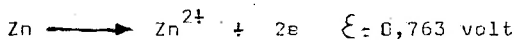
eta gertatzen dena erreakzio hau da:



Orduan poloak aldatu egiten ditugu:



Ezkerretan dagoenez, erreakzioa hau da:



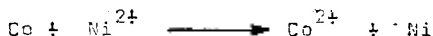
Alderantziz jarritz:



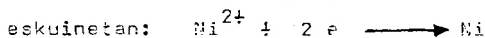
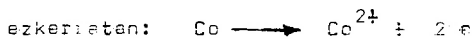
Honela posible diren oxidaziozko eta erreduziozko erreakzio guztiak, hidrogenoarekiko taulaturik daude.

Pila baten boltaia standarda kalkulatzeko

Erreakzioa hau dela suposatzen badugu:



erreakzio-erdiak hauk dira:



Pila baten boltaia honela kalkulatzeko da:

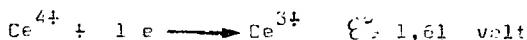
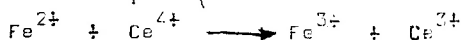
$$\Delta \mathcal{E}_{\text{pila}}^{\circ} = \mathcal{E}_{\text{eskuin}}^{\circ} - \mathcal{E}_{\text{ezker}}^{\circ} \quad \text{Co/Co}^{2+} // \text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$$

kasu honetan

$$\Delta \mathcal{E}_{\text{pila}}^{\circ} = -0,250 - (-0,277) = 0,027 \text{ volt}$$

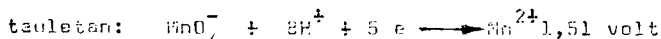
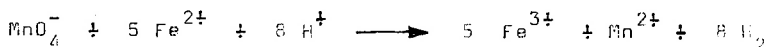
Gogora, beti $\Delta \mathcal{E}_{\text{pila}}^{\circ} > 0$

Determina erreakzio honek daukan pilaren boltaia



$$\Delta \mathcal{E}_{\text{pila}}^{\circ} = 1,61 - 0,771 = 0,839 \text{ volt}$$

Berdin pila honekin



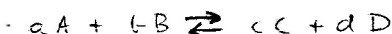
$$\Delta \mathcal{E}_{\text{pila}}^{\circ} = 0,739 \text{ volt}$$

ikusitu duzuen bezala, pila bateko bolar baten bolar baten determinatzeko ez da elektroiaren kopurua beharrezkoa.

BALDINTZA NORMALETAN EZ DAUDEN PILAK BOLTAKIA

Baldintza standardetan ez dauden pilak bolar baten bolar baten pixkat desberdina dute. Ikusi dezagun orainakoa. Egiatan soilik kontzentrazioaren influentziak eragin dezake.

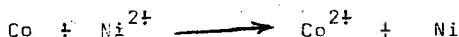
Experimentalki, pilaren bolar baten kontzentrazioaren funtzioa da:



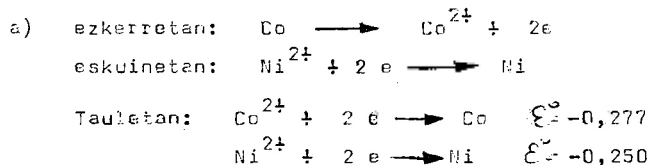
$$\Delta E_{\text{pila}} = \Delta E_{\text{pila}}^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Ekuazio hau Nerst-en ekuazioa da, deitzen da,

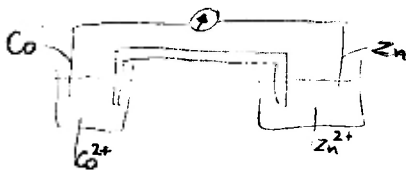
Adibidez, kalkulatu dezagun erreazio honen bolar baten bolar baten:



- a) Co^{2+} eta Ni^{2+} 1 molar direnean
 b) biak 0,01 molar direnean
 c) $[\text{Ni}^{2+}] = 0,01$ molar eta $[\text{Co}^{2+}] = 1$ molar



pilarrena: $-0,250 - (-0,277) = 0,027$ volt.



b) 0,01 direnean:

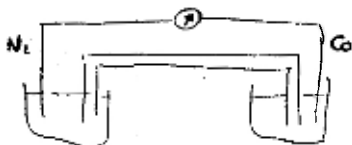
$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Co^{2+}]}{[Zn^{2+}]} = \Delta E^\circ = 0,027 \text{ volt}$$

c) $[Ni^{2+}] = 0,01$ eta $[Co^{+2}] = 1$ molar direnean

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{0,01} =$$

$$= 0,027 - \frac{0,059}{2} \cdot 2 = -0,022$$

Beraz, pila ez da horrela, baizik eta



eta erreakzioa

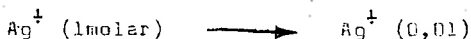


Ikusten denez, kontzentrazioaren kausez pilak aldatu egin daitezke.

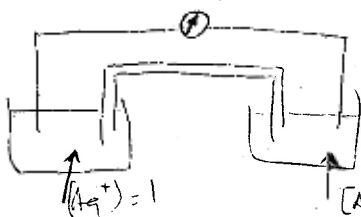
KONTZENTRAZIO PILAK (goikoaren aplikapen bat)

Pilo berdinak duten pilek korrontea eramane dezakete ?

Bai, poloetan kontzentrazioak desberdinak direnean. Adibidez:



"erreakzioa" beti gertatuko da, kontzentrazioa altuen den pila-erditik baxuenera. Polo diluituena eskuinetan jarritz:



$$\Delta E = E_{\text{esk}} - E_{\text{ezk}} = 0 - \frac{0,059}{1} \log \frac{[0,01]}{1} = 0,118 \text{ volt}$$

Ekilibrio konstanteak

Piletan erreakzioa aurrera doa produktuak agortu arte. Urduan pila botaia zero izango da; adibidez,



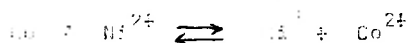
erreakzioa, aurrera doanean, $[\text{Ni}^{2+}]$ guttitu egingo da, eta $[\text{Co}^{2+}]$ handiago. Orduan, Nertst-en erlazioan

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]}$$

logaritmoa handiago egingo da, minus signoarekin dagoenez, guttiagotu egingo da, eta azkenean (ekilibrian) botaia zero izango da.

$$\underline{\Delta E = 0}$$

Baina konturatzen bagara, logaritmo pean dagoena ekilibrio-konstantea da, eta



erreakzioaren ekilibrio konstantea kalkula geitezake:

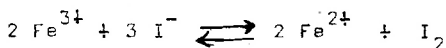
$$\Delta \mathcal{E} = 0 = \Delta \mathcal{E}^{\circ} - \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Ox}^{2+}]_{\text{ekil}}}{[\text{Rd}^{2+}]_{\text{ekil}}}$$

Generalki, ekilibrioia lortzen denean,

$$k = 10^{\frac{n \Delta \mathcal{E}^{\circ}}{0,059}}$$

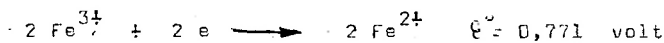
Adibideak.

Demagun ondoko erreakzioa ekilibriora heldu dela:

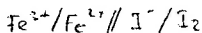


Zein da bere konstantea ?

Baldintza standardetan pilak duen boltaia:



$$\text{pilaren boltaia: } 0,771 - 0,536 = \underline{0,235 \text{ volt}}$$



Ekilibrioko baldintzetan:

$$0 = \Delta \mathcal{E}$$

$$k = 10^{\frac{2 \cdot 0,235}{0,059}} = 9 \cdot 10^7$$

Ondeko red-ox ekuazio dugu:



Demagun burdina zati bat 1 molar den Zn^{2+} kontzentrazio batetan sartzen dugula. Ekilibrioa lortzean, zein da $[\text{Fe}^{2+}]$?

Pilaren boltaia standarda:

$$= 0,763 - (-0,44) = -0,323$$

Honek esaten digu baldintza standardetan erreakzioa ez da horrela gertatuko. Baina problemak erreakzioa horrela gertatzen dela eta ekilibrioa horrela lortzen dela esaten digunez:

$$0 = -0,323 - \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

$$\log k = \frac{2(-0,323)}{0,059} ; \quad k = 1,4 \cdot 10^{-11}$$

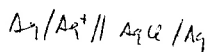
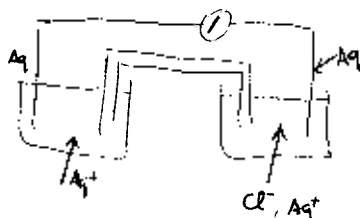
$$\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} = 1,4 \cdot 10^{-11} \quad [\text{Fe}^{2+}] = 1,4 \cdot 10^{-11} \text{ molar}$$

Solubilitate produktuen kalkulua

Adibide latex bidez egingo dugu:

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = P_s$$

Demagun pila bat:



$$\text{non } [\text{Cl}^-] = 1 \text{ den}$$

Pila hau kontzentrazio pila bat da .

ezker-eta (Ag^+) ezagun bat

eskuinetan prezipitatuak uzten duen $(\text{Ag}^+) = \frac{P_s}{(\text{Cl}^-)} = P_s$

Merst-en erlazioaz:

$$\Delta \mathcal{E} = \Delta \mathcal{E}^\circ - \frac{0,059}{1} \log \frac{(\text{Ag}^+)_{\text{(esk)}}}{(\text{Ag}^+)_{\text{(ezk)}}}$$

$$\Delta \mathcal{E} = 0 - 0,059 \log \frac{K_s}{(\text{Ag}^+)_{\text{(ezk)}}}$$

Baldin, $(\text{Ag}^+)_{\text{(ezk)}} = 1$ golar bada

$$\Delta \mathcal{E} = - 0,059 \log K_s$$

boltaia neurtuz, $\Delta \mathcal{E} = 0,556$ volt

eta, beraz, $K_s = 2,8 \cdot 10^{-10}$

Nola kalkulatuko zenukete

Ag I delakoaren solubilitate produktua ?

Ag_2CO_3 " " " ?

BaSO_4 " " " ?

PROBLEMAK

- 1.- Fe^{3+} delakoak Br^- -a Br_2 -ra oxida dezake (kontzentrazio standardetan) ?

$$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0,771; \quad E_{\text{Br}^-/\text{Br}_2} = 1,065$$

Erantzuna: Ez

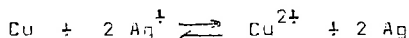
- 2.- $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ bikotearen potere oxidatzailea zenbatetan guttituko da H^+ 1 molaretik 10^{-4} molaretara pastzen denean

Erantzuna: 1,5-etik 1,3 volt-etara. $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = 1,5$

- 3.- AgCl -ren solubilitate produktua $1,8 \cdot 10^{-10}$ dela jakinik, zilar/zilar kloruro elektrodo baten potentziala determinatu, KCl -tan, 1 molar, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0,799$ Erantzuna: 0,223

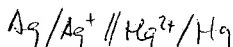
- 4.- Pila bat egiten da, elektrodo bat Ag^+/Ag standarda izanik eta bestea zilarrezko hari bat AgCl solidoarekiniko saturatua dena eta Cl^- -ren kontzentrazioa 1 molar dena. Determinatu solubilitate produktua, experimentalki neurtzen den boltagea 0,556 volt delarik jakinda. Erantzuna: $2,8 \cdot 10^{-10}$

- 5.- Ondoko erreakzioaren ekilibrio-konstantea kalkula



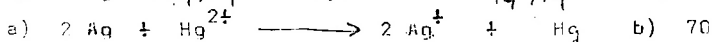
potentziale normalak hauk dira: $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+} = 0,34$, $\text{Ag}^+/\text{Ag} = 0,799$. Erantzuna: $K = 3,65 \cdot 10^{15}$

- 6.- Pila honen potentziala 0,0546 volt da 25°C-tan



Zer erreakzio gertatzen da eta zein da ekilibrio-konstantea

$$\text{Ag}^+/\text{Ag} \quad E^0 = 0,799 \quad \text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg} \quad E^0 = 0,854$$



7.- Aleazio baten burdunaren edukia determinatzeko, aleazio horren 0,176 gr azido sulfuriko diluitutan disolbatu ziran, eta lorturiko disoluzioa KMnO_4 -z baloratu zen, 6,13 ml gastatu zirelarik. Permanenazozko disoluzio horren 9,75 ml-k 10 ml disoluzio azido oxalikoazko 0,1 normal oxidatu zituen. Determina aleazioaren %Fe Erantzuna: 19,7%

8.- Minerale batek duen MnO_2 -ren ehunekobestea determinatu nahi dugu. Horretarako 0,185 gr HCl -tan tratatzen da. Askaturiko kloroa KI -zko disoluzio batetan zehar pasa erazten da, askaturko iodoa tiosulfatoz baloratuz. Sodio tiosulfatoaren disoluziotik 40 ml behar izan ziren, kontzentrazioa 0,1 normal baitzen. Erantzuna: 93,9%